

STOCCHOLM
CLASE C-08
SUBSTANCIA E

378600

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION
ANULADA
 PROHIBIDA LA CONSUMACION Y LA EXPORTACION DE COPIAS Y CERTIFICADOS
 en Estados Norteamericanos, domiciliada en 99
 Park Avenue - New York, N.Y., U.S.A., rela-
 tiva a:

"MEJORAS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE POLIMERIZACION"

=====

Inventor: Leo Herman Broering

Prioridades: Solicitudes de patente en U.S.A.,
nos. 815.723 y 839.332 de fechas
14 abril 1969 y 7 julio 1969, res-
pectivamente.



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de polímeros de tipo caucho, tales como alfinpolímeros. - - - - -

5. En años recientes se ha hecho mucho trabajo para desarrollar nuevos procesos para la producción de materiales poliméricos de tipo caucho. Generalmente los polímeros de tipo caucho se forman en disolución en un disolvente hidrocarbonado inerte volátil no acuoso tanto para los reactivos monoméricos como para el producto polimérico. Los productos poliméricos de tipo caucho deben recuperarse a partir de dichas disoluciones en una forma sólida particular apropiada para un ulterior procesado. Frecuentemente es conveniente eliminar el disolvente por arrastre de vapor, para lo cual el polímero de tipo caucho se dispersa en suspensión acuosa en forma de grumos. El grumo debe entonces separarse del agua y secarse. - - - - -
- 10.
- 15.

20. Una parte del disolvente y del monómero puede evaporarse instantáneamente de la disolución del polímero de tipo caucho antes de la fase de destilación por vapor, y el producto parcialmente evaporado se somete entonces al arrastre de vapor o la mezcla de reacción puede someterse directamente al arrastre de vapor. - - - - -



El grumo de polímero que se forma es frecuentemente pegajoso y difícil de manipular porque tiene tendencia a aglomerarse, formando grandes masas de polímero, y a pegarse al agitador y a las paredes del recipiente. En la técnica anterior, se ha sugerido para evitar esto, que se añadieran ciertos agentes tensoactivos al agua antes o durante el mezclado con la disolución de polímero. - - - - -

5.

En 1962 se propuso que se adicionara un sulfonato de lignina de metal alcalino a la zona de arrastre de vapor antes de la mezcla con la disolución hidrocarbonada de polímero de tipo caucho. - - - - -

10.

En 1966 se propuso que se añadiera a la zona de arrastre de vapor una sal de metal alcalino de un sulfato de alquilo o un sulfonato de alquilbenceno. - - - - -

En 1965 la técnica anterior describió un método para la recuperación de polímeros de tipo caucho a partir de disoluciones de los mismos en disolventes hidrocarbonados en las que se preparaban utilizando catalizadores organometálicos de los metales de los grupos I, II y III, citándose el litio, el cobalto, el titanio y el aluminio, pero no el sodio. Dichos catalizadores llevan a la formación de polímeros que tienen una tendencia a formar un grumo pegajoso que no se dispersa en agua. Para resolver esto, se ha sugerido añadir a la fase acuosa un derivado soluble en agua de una sustancia polimérica con una pluralidad de grupos -COOH o precursores de grupos -COOH y un ión metálico polivalente, que es calcio, bario, estroncio, aluminio, cobalto, hierro o níquel o mezclas

15.

20.

25.



de los mismos. La razón por la cual se requiere un ión metálico polivalente no se explica en la técnica anterior y posiblemente no era conocida. Ciertamente no está clara de la técnica anterior cual es la función del ión metálico polivalente.

5. Un tipo de polímero de tipo caucho que ha recibido mucha atención en la técnica anterior son los alfinpolímeros. Estos son de especial interés en la presente invención. - - -

10. Los alfincatalizadores se hidrolizan en agua para formar disoluciones extremadamente alcalinas, debido a la formación de hidróxido de metal alcalino. Estas disoluciones tienen un pH superior a 10, y generalmente de 11 a 14. A este respecto, se diferencian de los sistemas catalíticos basados en metales de los grupos III, IV, V o VI de la Tabla Periódica en que no forman disoluciones altamente alcalinas en agua, y en que son mencionados en la técnica anterior citada. Esta técnica anterior no describe ni alfincatalizadores ni alfinpolímeros, ni sugiere aplicación de agentes tensoactivos a estos materiales. - - - - -

15. La técnica anterior ha conocido, desde luego, que se forman tipos especialmente útiles de polímeros de tipo caucho por polimerización en presencia de compuestos orgánicos de metal alcalino. Una clase de dichos materiales poliméricos de tipo caucho se conoce como alfinpolímeros; estos polímeros se preparan utilizando alfincatalizadores que son descritos por Morton y sus colaboradores, a partir de 1947, como catalizadores organometalalcalinos para la polimerización de olefinas, particularmente de dienos, que se forman a partir de los



derivados de metal alcalino de un alcohol y de una olefina más un haluro de metal alcalino. Un resumen del trabajo hecho hasta 1950 se expone en Industrial Engineering Chemistry 42 1488-1496 (1950). Otros catalizadores de metal alcalino utilizados comercialmente en la preparación de polímeros de tipo caucho son sodio metálico, catalizadores organosódicos, litio metálico y catalizadores organolíticos. - - - - -

5.

Un ejemplo del interés inicial en el uso de alfincatalizadores es un procedimiento que utiliza una técnica discontinua para la formación de polímeros de 1,4-diciano-2-buteno sometiendo el monómero a las condiciones de polimerización en presencia de un alfincatalizador. Se indicó que los polímeros eran útiles como intermedios en la síntesis de poliaminas para lana inencogible, de ácidos carboxílicos, etc. - - - - -

10.

Otra técnica anterior describe la polimerización de etileno utilizando un alfincatalizador en un disolvente hidrocarbonado alifático. Se indicó que el polietileno producido se distinguía por su color claro, dureza y estabilidad y que tenía un peso molecular superior a 20.000. - - - - -

15.

En 1958 se reivindicó que podían obtenerse resultados mejorados en gran manera en polimerizaciones de tipo alfin utilizando como disolvente ciertos éteres, acetales y aminas. Se surgió además que la polimerización se efectuaba por un mecanismo de reacción completamente distinto del obtenido hasta entonces con alfincatalizadores. Se polimerizó propenilbenceno obteniendo un polímero con un peso molecular de unos 4.500. Se obtuvo también polibutadieno, pero no se daba

25.



el peso molecular. - - - - -

Los polímeros elastoméricos obtenidos a partir de dienos, solos o copolimerizados con olefinas, utilizando alfincatalizadores se denominan alfinpolímeros o alfincauchos.

5. A causa de la velocidad y la facilidad de la reacción estos atrajeron un considerable interés en los años 40 y principio de los 50. Sin embargo, la misma velocidad de la reacción provocó problemas. Los alfincauchos tienen la desventaja de tener un peso molecular sumamente elevado, generalmente superior a 3.000.000 y frecuentemente superior a 10.000.000. Como resultado de ello, aunque estos polímeros están generalmente libres de geles y tienen una alta resistencia a la tracción, una resistencia a la abrasión superior y una resistencia al desgarró, son también muy blandos, y presentan poca resistencia a la rotura y por lo tanto una formación de bandas pobre en el molino. Por lo tanto, son difíciles, si no imposibles, de procesar utilizando un equipo convencional. Consecuentemente, el interés y la investigación en los alfincauchos fueron mínimos hasta tiempos recientes y en su forma original los alfincauchos han encontrado muy poca aplicación comercial. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

En 1958 se obtuvieron polimerizaciones del tipo alfin utilizando un alcóxido de litio y un compuesto de alquel litio. Los polímeros eran blandos y fáciles de moldear en láminas lisas en un molino de caucho en contraste con los alfinpolímeros que requerían una considerable potencia de molido y/o la adición de aceites para producir una lámina lisa en el molino. - - - - -

25.



- En todos los procedimientos anteriores mencionados se empleaban técnicas discontinuas para producir los polímeros. Sin embargo, las técnicas discontinuas son ineficaces y difíciles de adaptar a un procedimiento comercial. Aunque una publicación sugiere que el sistema empleado podría adaptarse fácilmente a la polimerización continua, a causa de que el polímero se sedimenta en el fondo del reactor y puede sacarse del mismo, no se describe de hecho ningún sistema continuo. - - - - -
- 5.
10. La producción de elastómeros sometiendo mezclas de propileno y butadieno a la acción de un alfincatalizador se describió en una publicación en 1965. Se utilizaba una técnica discontinua. No hay referencia a un procedimiento continuo. - - - - -
15. Existen muchos problemas para la conversión de la polimerización de alfincauchos en una operación continua. Es necesario controlar no sólo el flujo de polímero a través del sistema sino también su peso molecular. Añadir un agente de "detención rápida" o un desactivador del catalizador para interrumpir la polimerización en la fase deseada es una seria complicación, puesto que el sistema disolvente debe liberarse del desactivador del catalizador, o si no puede volverse a utilizar. El polímero que se recupera debe liberarse del monómero, de polímeros bajos tales como dímeros, de disolvente y también de restos de catalizador. El catalizador (que es un sólido) debe mantenerse en una suspensión uniforme en la mezcla de reacción a lo largo de toda la reacción,
- 20.
- 25.



si la polimerización ha de ser uniforme y controlable. Al mismo tiempo, debe optimizarse el rendimiento y esto no es fácil de hacer mientras se optimizan las otras variables, tales como la recuperación de disolventes. - - - - -

5. Por lo tanto, no es sorprendente que cuando Greenberg et al. proporcionaron alfincauchos de pesos moleculares relativamente bajos y medios, oscilando de unos 50.000 a unos 1.250.000, por medio de las patentes U.S. No. 3.067.187 y 3.223.691 todos los procedimientos de fabricación descritos eran procedimientos discontinuos. Existe una referencia en la
10. patente a un procedimiento continuo, y es desde luego posible visualizar el procedimiento como una operación continua pero de hecho no se dan detalles en estas patentes con respecto a como podría llevarse a la práctica un procedimiento continuo
15. en el que se recuperaran y recidaran el monómero y el disolvente, - - - - -

- La limitación de peso molecular se hizo posible mediante la incorporación de un moderador de peso molecular, un compuesto dihidroaromático, junto con el alfincatalizador durante la polimerización haciendo posible por primera vez la
20. producción de alfincauchos capaces de ser procesados fácilmente, evitando así las técnicas alternativas sugeridas previamente, tales como reducir la viscosidad de trabajo de los alfinpolímeros mediante la incorporación de plastificantes líquidos, particularmente aceite hidrocarbonado de petróleo.
25. Por lo tanto las patentes de Greenberg et al. han renovado el interés comercial de los alfincauchos, y un desarrollo comer-



cial requiere, desde luego, un procedimiento que haga posible la preparación de dichos cauchos como una operación continua.

La presente invención proporciona un procedimiento continuo para la preparación de alfinpolímeros que consiste

5. en mezclar continuamente monómero, alfincatalizador, moderador del peso molecular y disolvente efectuando la polimerización continua del monómero a una temperatura a la que tenga lugar la reacción por medio de un alfincatalizador en presencia de un moderador de peso molecular, separando continuamente

10. el monómero sin reaccionar, el polímero volátil de bajo peso molecular y el disolvente de la mezcla de reacción del alfinpolímero enfriando rápidamente la mezcla de reacción en agua, y destilando con vapor dichos materiales volátiles de la dispersión resultante, con lo que se forma un grumo de alfincaucho, y después recuperando el disolvente y opcionalmente

15. el monómero reciclándolos para volver a utilizarlos, y lavando y secando el grumo de alfinpolímero. - - - - -

En este procedimiento continuo, el peso molecular del polímero se controla por ajuste de la proporción del moderador del peso molecular. No se requiere ninguna otra modificación de las condiciones de reacción, de las proporciones de catalizador ni de las otras variables del procedimiento. Es así innecesario un desactivador del catalizador y se evita la contaminación del sistema resultante que complica el reciclado del material no utilizado tal como el monómero y el disolvente, eliminando por lo tanto un serio obstáculo para la realización de un procedimiento continuo. - - - - -

20.

25.



Otro aspecto de este procedimiento continuo es la obtención de cualquier valor Mooney deseado en el alfinpolímero dentro del intervalo de unos 20 a unos 150 después de que la polimerización ha alcanzado un 70% de acabado, después de lo cual el valor Mooney no cambia apreciablemente aunque se alteran las condiciones de reacción. Esto posibilita un buen control de la uniformidad del polímero de manera distinta a lo que ocurre en un proceso discontinuo. La razón de esto no se conoce, pero permite procesar el alfinpolímero sin desactivación del catalizador y sin considerar la posible alteración en el valor Mooney del polímero. Esto hace al proceso sumamente atractivo para la aplicación comercial. - - - - -

Esta invención es aplicable a la preparación de grupos de polímero de tipo caucho en un procedimiento discontinuo o en un procedimiento continuo. La presente invención es valiosa especialmente en procedimientos continuos en los que el tratar con la formación continua de grandes volúmenes de espuma sería particularmente difícil y costoso. Los iones metálicos polivalentes no tienen ninguna función útil en el procedimiento de esta invención. - - - - -

Los polímeros de tipo caucho a los que se refiere la presente invención se preparan generalmente polimerizando uno o más compuestos no saturados polimerizables, de los cuales, preferentemente, por lo menos uno es un dieno conjugado, en una disolución en un disolvente inerte y en presencia de un catalizador de metal alcalino. - - - - -

Los monómeros diénicos conjugados útiles incluyen



- dienos alifáticos, tales como 1,3-butadieno, isopreno, piperi-
leno y 3-metoxi-1,3-butadieno, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, 2,3-
dimetilpentadieno-1,3, 3,4-dimetilpentadieno-1,3, 2,4-dimetil-
pentadieno-1,3, 2-neopentilbutadieno-1,3, 2,3,4-trimetilpenta-
5. dieno-1,3, hexadieno-1,3, 2-etilbutadieno-1,3, 2-fenilbutadie-
no-1,3, 2,3-difenilbutadieno-1,3, ciclohexadieno-1,3, ciclo-
heptadieno-1,3, dimetilfulveno y otros butadienos, pentadie-
nos, hexadienos-1,3, hexadienos-2,4, polimerizables sustitui-
dos con metilo, etilo, propilo e isopropilo incluyendo los ci-
10. clodienos, los heptadienos y octadienos, los hexatrienos, los
heptatrienos y los octatrienos, tales como 2,4-hexadieno-2,4,
1,3,5-hexatrieno-1,3,5, octatrieno-2,4,6, octadieno-1,3, octa-
dieno-2,4 y mirceno. Los dienos preferidos son los 1,3-dienos
15. de polimerización y los rendimientos de polímero satisfacto-
rios. - - - - -

- Otros compuestos no saturados polimerizables que
contienen no saturación de carbono-carbono y que pueden utili-
zarse incluyen las olefinas sustituidas con grupos arilo y al-
20. quilarilo tales como estireno, viniltoluenos, alfa-metilvinil-
toluenos, estirenos mono- y polisustituidos con grupos etilo,
propilo, isopropilo, butilo e isobutilo y alfa-metilestirenos
que pueden denominarse de una manera general como alquilvinil-
bencenos, vinilbifenilos, vinilnaftalenos, alilbencenos, alil-
25. toluenos, alilnaftalenos, estilbeno, metilestilbenos, indeno-
2, 2-difeniletileno, trifeniletileno y propilenos y butilenos
sustituidos con grupos fenilo. - - - - -



Las olefinas sustituidas con grupos arilo que pueden también utilizarse son las olefinas sustituidas con grupos arilo halogenados, tales como olefinas con grupos arilo y alquilarilo mono-, di-, tri-, y tetra- sustituidas con fluor, cloro y bromo y alquilestirenos tales como estireno, parametoxiestireno, alfa-metilestireno, viniltoluenos, y varios vinil, etil, propil, isopropilbencenos y naftalenos. - - - - -

10. Las alfa-arilolefinas preferidas son aquellas que tienen de 2 a 6 átomos de carbono además del grupo arilo o alquilarilo y el alquilo del grupo alquilarilo es preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. El 1,3-butadieno y el isopreno solos y las combinaciones de butadieno y estireno y de butadieno e isopreno son los compuestos no saturados preferentemente polimerizables. - - - - -

15. Estos dienos conjugados pueden polimerizarse conjuntamente con uno o más compuestos no saturados polimerizables distintos que contengan un grupo vinilo, y que sean copolimerizables con los mismos; ejemplos de éstos incluyen acrilonitrilo, metilacrilato, metiletacrilato, cloruro de vinilo, metilviniléter y diversas olefinas, especialmente alfa-olefinas tales como etileno, propileno, buteno-1, isobutileno, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1 y las distintas alfa-olefinas de 4 a 6 átomos de carbono sustituidas con grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo, como por ejemplo 3-metilbuteno-1, 3,3-dimetilbuteno-1, 2,3,3-trimetilbuteno-1, 2,2,3,3-tetrametilbuteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-1 y ciertas 2-olefinas tales como 2-metilbuteno-2. - - - - -



Las olefinas halogenadas que pueden también utilizarse son preferentemente olefinas sustituidas con fluor, cloro o mixtas con fluor-cloro y en algunos casos bromo. El halógeno puede sustituir en forma mono-, di-, tri- o tetra-, esto es puede desplazar parcial o completamente el hidrógeno de las olefinas hasta aquí mencionadas. Las alfa-olefinas halogenadas preferidas tienen de 2 a 6 átomos de carbono. - - - - -

La reacción se lleva a cabo en una disolución de los monómeros no saturados polimerizables en un disolvente volátil no acuoso inerte tal como alcanos de bajo peso molecular, por ejemplo propano, butano, pentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilhexano, hexano, heptano e isooctano, cicloparafinas, tales como ciclohexano y metilciclohexano y compuestos aromáticos, tales como benceno, xileno y tolueno y puede ser llevada a cabo en compuestos no hidrocarbonados tales como éteres cíclicos tales como dioxano, o parafinas cloradas, tales como tetracloruro de carbono. Generalmente son preferidos los alcanos. - - - - -

Generalmente el catalizador está presente en una cantidad de un 0,1 a un 5% en peso basado en el peso de compuesto monómero no saturado polimerizable en la mezcla de reacción original. El compuesto monómero no saturado polimerizable puede mezclarse con el disolvente en una proporción de un 1 a un 50% en peso de la disolución; la concentración del producto polimérico de tipo caucho en el disolvente está generalmente dentro del intervalo de un 1 a un 35% en peso. - - - - -

Generalmente, la proporción de caucho y monómero en



el disolvente hidrocarbonado depende del catalizador utilizado, del tipo de procedimiento que ha sido llevado a cabo, es decir procedimiento continuo o discontinuo, y del monómero que está siendo polimerizado. Por ejemplo, en la alfinpolimerización del butadieno, se describe en el Ejemplo 1 de la patente U.S. No. 3.223.691 de Greenberg et al. una disolución al 30% de butadieno. En un procedimiento de alfinpolimerización continua debería obtenerse como máximo una disolución al 25% del producto de tipo caucho y preferentemente de un 2 a un 15% en peso. - - - - -

Los catalizadores de metal alcalino son hidrolizables con agua para formar hidróxido de metal alcalino y la cantidad de catalizador utilizada es generalmente suficiente para dar una disolución básica con un pH de 10 o superior, y generalmente de un 11 a 14. Dichos catalizadores de metal alcalino incluyen el mismo metal, especialmente el sodio y el litio metálicos. - - - - -

Pueden utilizarse diversos tipos de catalizadores organometálicos alcalinos, la mayoría de los cuales son hidrolizables a los correspondientes hidróxidos, en la preparación de disoluciones de polímeros de tipo caucho que pueden tratarse para recuperar un grumo de tipo caucho según la presente invención. Estos catalizadores pueden ser multiconstituidos, es decir que contienen una combinación de agentes catalíticos o pueden contener un solo agente catalítico. Entre los catalizadores multiconstituidos están los alfincatalizadores descritos anteriormente que generalmente son compuestos organosódicos; sin embargo, pueden también prepararse de una manera co-



respondiente a partir de potasio, rubidio o incluso cesio. La preparaci3n de un catalizador de litio multiconstituido que corresponde en composici3n a los alfinocatalizadores s3dicos se describe en las publicaciones que se describen m3s abajo. - - - - -

- Ejemplos de componentes de catalizadores organomet3licos alcalinos incluyen compuestos de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio en los que el metal est3 unido a radicales
5. (a) de hidrocarburos del tipo paraf3nico tales como, por ejemplo, metano, etano, propano, butano, pentano, isopentanos, hexano e isohexanos; (b) de hidrocarburos del tipo olef3nico tales como, por ejemplo, etileno; propileno, butenos, isobutenos, pentenos, isopentenos, hexenos e isohexenos; (c) de hidrocarburos del tipo cicloparaf3nico y cicloolef3nico tales como, por ejemplo, los que se derivan de e incluyen ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclopenteno, ciclohexano y ciclohexeno, isopropilciclohexeno y terpenos; (d) de hidrocarburos del tipo arom3tico tales como, por ejemplo, benceno, alquilbencenos, bifenilo, alquilbifenilo y otros polifenilos, naftalenos que incluyen alquilnaftalenos tales como metilnaftalenos; (e) de hidrocarburos del tipo paraf3nico con sustituyentes arom3ticos que incluyen las parafinas mencionadas anteriormente sustituidas con los compuestos arom3ticos mencionados anteriormente tales como, por ejemplo, metilbenceno, xilenos, mesitilenos, etilbenceno, etiltoluenos, etilxilenos, isopropilbenceno, alquilpolifenilos y alquilnaftalenos; (f) de hidrocarburos del tipo olef3nico con los sustituyentes arom3ticos que incluyen las olefinas anteriores sustituidas con



los compuestos aromáticos anteriores tales como, por ejemplo, feniletileno, isopropenilbenceno, alfa-metilestireno, polialfa-metilestirenos que incluyen especialmente los di-, tri- y tetra-alfa-metilestirenos, viniltoluenos y difeniletilenos; y

5. (g) de acetileno y sus homólogos incluyendo los acetilenos aromáticos. Dichos radicales pueden contener otros sustituyentes con tal que éstos no afecten de manera perjudicial a los catalizadores que se están preparando. - - - - -

Los catalizadores incluyen a menudo, preferentemente además de los compuestos hidrocarbonados de metal alcalino, tales como en los alfinocatalizadores, derivados de metal alcalino de compuestos orgánicos que contienen por lo menos un átomo de hidrógeno reactivo, tales como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, alcoholes, fenoles, mercaptanos, tiofenoles, cetonas que forman enoles, cianuro de hidrógeno y tiocianato de hidrógeno. - - - - -

10.

15.

Ejemplos de tales compuestos incluyen butil sodio, amil sodio, alil sodio, alil litio, isopropóxido de sodio, 1-metil butóxido de sodio, $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, fenil litio, tolil y xilil litio, xilil y tolil sodio, $\text{Na}(\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$, etil litio, etil sodio, 2-etilhexil litio, 2-etilhexil sodio, alfa- y beta-naftil sodio y alfa- y beta-naftil litio, isopropóxido de litio, butóxido de litio, etilendilitio, etilendisodio, pentametilendilitio, hexametilendisodio, 1,3,5-trilitio pentano y 1,3,5-trisodiopentano; y las amidas dihidrocarbonadas de litio y sodio, tales como dietilamida de litio. - - -

20.

25.

Para otros ejemplos de catalizadores útiles vease



las patentes británicas Nos. 821.971 y 963.307 y la patente U.S. No. 3.317.918 de Foster. - - - - -

5. En la forma más preferida de la presente invención se utilizan alfincatalizadores. Los alfincatalizadores son una mezcla de tres componentes que consta de un derivado de metal alcalino de un alquenoilo o de un compuesto alquilaromático, tal como alil sodio o tolil sodio, más un derivado de metal alcalino de un alcóxido tal como isopropóxido de sodio, y un portador, que generalmente es un haluro de metal alcalino. Los dos primeros componentes son hidrolizables con agua para formar hidróxido de metal alcalino. - - - - -

10. Un tipo afin de catalizador contiene un compuesto de metal alcalino de un dieno en lugar de un compuesto alquénico. Los alfincatalizadores y sus compuestos afines son descritos más completamente por Morton et al. según se mencionó anteriormente, en las patentes U.S. Nos. 3.067.187 de Greenberg et al. de fecha 4 de Diciembre de 1962 y 3.380.984 de Birchall et al. de fecha 30 de Abril de 1968. - - - - -

20. Habiendo así expuesto parcialmente el fundamento general de la presente invención, es ahora apropiado volver a las mejoras específicas de la misma. Un primer aspecto implica el uso de un grupo específico de agentes tensoactivos no iónicos, y un segundo aspecto prevé además el uso, en combinación con los agentes tensoactivos aniónicos, de un tensoactivo no iónico orgánico de polioxialquilenglicol. Ambos se utilizan durante el arrastre de vapor del polímero de tipo caucho como se explica más adelante. - - - - -

25.



De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención se ha determinado que el polímero de tipo caucho tal como un alfinpolímero puede obtenerse en forma de grumos discretos bien definidos, y no pegajosos por arrastre de vapor de las disoluciones de disolvente hidrocarbonado en las que se forman (por polimerización de monómero diénico en presencia de un catalizador tal como un alfincatalizador) en presencia de un tensoactivo aniónico orgánico. No se requieren cationes metálicos polivalentes, y preferentemente no están presentes. El procedimiento de alfinpolimerización es tal que los iones metálicos polivalentes están sólo presentes en la mezcla de reacción en todo caso, como una impureza, en cantidad insignificante, y por lo tanto el procedimiento de la invención se aplica al polímero de tipo caucho preferentemente a disoluciones y suspensiones de alfinpolímeros que están esencialmente libres de iones metálicos polivalentes, y en el transcurso del procedimiento no se añaden iones metálicos polivalentes. - - - - -

Sin embargo, cuando las disoluciones de los polímeros que contienen el catalizador, preparadas utilizando estos catalizadores que contienen metales alcalinos, se mezclan con agua en el proceso de arrastre de vapor los componentes del metal alcalino de los catalizadores se hidrolizan, formando hidróxido de metal alcalino, que eleva el pH en la mezcla de arrastre de vapor a 10 o más. Bajo estas condiciones extremadamente básicas, los agentes tensoactivos aniónicos que se han añadido a la zona de arrastre de vapor actúan como agentes espumantes; y bajo la elevada agitación durante el arras-



tre de vapor, la espuma puede alcanzar a veces una altura de 40 pies (aprox., 12 m) o más. El uso de tensoactivos aniónicos se hace difícil bajo tales condiciones. - - - - -

5. Por lo tanto, de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, se ha determinado también que la formación de espuma durante el arrastre de vapor y la formación de grumos de las disoluciones de reacción del polímero de tipo caucho que contienen los catalizadores de metal alcalino pueden controlarse y pueden obtenerse partículas grumosas discretas bien constituidas no pegajosas por arrastre de vapor de las disoluciones del disolvente del polímero de caucho en presencia simultánea de una sal de metal alcalino de un tensoactivo orgánico aniónico y un tensoactivo no iónico orgánico de polioxialquilenglicol. - - - - -
- 10.

15. De la discusión precedente se hará evidente que la presente invención proporciona dos realizaciones: - - - - -

- (1) Una primera realización caracterizada porque la destilación con vapor de agua y de la mezcla de polímero de tipo caucho se lleva a cabo en presencia de un polímero de una sal de metal alcalino de un tensoactivo aniónico que contiene grupos $-COOM$, $-SO_3M$ o $-OSO_3M$, representando M un metal alcalino, siendo preferido el tensoactivo aniónico que contenga los grupos SO_3M ; y - - - - -
- 20.

- (2) Una segunda realización caracterizada porque además del tensoactivo aniónico del grupo (1), la destilación con vapor se efectúa también en presencia de un tensoactivo orgánico no iónico de polioxialquilenglicol. - - - - -
- 25.



La primera realización hace posible la obtención de una dispersión de partículas grumosas discretas duras en agua, y la segunda realización evita la formación excesiva de espuma, cuando ésta es un problema que se presenta durante el

5. arrastre de vapor de la mezcla de reacción catalizada por un metal alcalino, preferentemente un alfin catalizador. - - - -

El tensoactivo aniónico orgánico utilizado en combinación con el glicol se caracteriza por un carácter mixto hidrofóbico-hidrofílico, que proviene de la presencia de una

10. porción hidrofóbica de peso molecular relativamente elevado y uno o más grupos $-COOM$, $-OSO_3M$ o $-SO_3M$ hidrofílicos (M es un metal alcalino) unidos a la porción hidrofóbica. Existen dos tipos generales clasificados según que la porción hidrofóbica sea de naturaleza alifática o aromática. - - - - -

Los tensoactivos aniónicos aromáticos tienen un grupo $-SO_3M$ unido a un anillo aromático, tal como un anillo de benceno o naftaleno, y puede también estar unido al anillo aromático un grupo alifático, siendo deseable que tenga una cadena suficientemente larga para conferir un carácter más hidrofóbico al anillo aromático. Los anillos de benceno pueden requerir grupos alifáticos de cadena más larga que los anillos de naftaleno para una hidrofobicidad alta; en el caso del benceno tiene de uno a unos 30 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, mientras que en el

15.

20.

25.

caso del naftaleno no es necesario ningún grupo alifático y, si está presente, el grupo alifático puede tener de uno a 24 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbo-



no. El grupo $-SO_3M$ está en forma de una sal de metal alcalino (sodio o potasio). Pueden utilizarse las sales amónicas; éstas forman las sales sódicas in situ por liberación de, por ejemplo, hidróxido sódico del alfinpolímero y alfincatalizador en presencia de agua; puede liberarse amoníaco que es arrastrado con los productos volátiles. - - - - -

5.

Una clase especial son los sulfonatos de poliarilo poliméricos, que contienen una cadena polimérica de un peso molecular de a partir de 100 a 10.000 o más, preferentemente de 500 a 5.000, conteniendo unidades arilo tal como anillos de benceno o naftaleno o ambos, como parte integral de la cadena o como grupos laterales. Las unidades de arilo se unen en una cadena polimérica mediante grupos de unión, tales como grupos alquilenos, por ejemplo metileno, o grupos oxígeno, o se unen directamente por condensación de unos con otros, mediante enlaces sencillos, o están unidos como sustituyentes a la cadena polialquilénica, tal como polietileno, polipropileno o poliisobutileno. Los grupos de ácido sulfónico están unidos a los grupos arilo. - - - - -

10.

15.

Está justificada una ulterior discusión del tensoactivo aniónico preferido, es decir, el tensoactivo aniónico que consta de una cadena de poli(alquilen-naftaleno) con grupos $-SO_3M$ (M es un metal alcalino), unida a una porción hidrofóbica de poli(alquilen-naftaleno). El grupo SO_3M está en forma de sal del metal alcalino (sodio o potasio). Pueden utilizarse las sales de amonio; éstas forman las sales sódicas in situ por liberación de hidróxido sódico a partir de alfinpolíme

20.

25.



ro y alfincatalizador en presencia de agua; puede liberarse amoníaco que es arrastrado con los productos volátiles. - - -

Estos sulfonatos de poli(alquilennaftaleno) contienen una cadena polimérica de un peso molecular de a partir de 100 a 10.000 o más, preferentemente de 500 a 5.000, conteniendo anillos de naftaleno como una parte integral de la cadena o como grupos laterales. Las unidades de naftaleno se unen a la cadena polimérica mediante grupos de unión con 1 a 4 átomos de carbono, tales como unidades de poli(metilennaftaleno), poli(etilennaftaleno), poli(propilennaftaleno) o poli(isobutilennaftaleno). - - - - -

Son ejemplos de éstos tensoactivos los poli(propilennaftalen)sulfonatos sódicos, poli(etilennaftalen)sulfonatos sódicos, poli(metilennaftalen)sulfonatos sódicos, poli(isopropilennaftalen)sulfonatos sódicos, y querilpoli(butilennaftalen)sulfonatos sódicos. - - - - -

Las sales potásicas de estos tensoactivos pueden utilizarse también pero son más caras. Puede utilizarse sales amónicas, que formarán las sales sódicas in situ así como también lo hará la forma ácido libre de estos tensoactivos. - -

Este tensoactivo aniónico puede utilizarse solo en una cantidad dentro del intervalo de un 0,05 a un 2% en peso del alfinpolímero. Preferentemente, se usa de un 0,25 a un 0,5%. - - - - -

Volviendo ahora a los tensoactivos alifáticos que tienen un grupo o grupos $-OSO_3M$ o $-COOM$, éstos están unidos a



una cadena alifática. La cadena alifática tiene de ocho a unos treinta átomos de carbono y preferentemente de doce a unos dieciocho átomos de carbono, pero puede también ser una cadena de polímero elevado con un peso molecular a partir de

5. 100 hasta 10.000 o más, preferentemente de 500 a 5.000. - - -

Son ejemplos de estos tensoactivos aromáticos los poli(propilbenzen)sulfonatos sódicos (patente U.S. No. 2.477.383 de Lewis), querilbencensulfonatos sódicos (derivados de la condensación de queroseno y benceno), xilensulfonato sódico, toluensulfonato sódico, poli(metilenaftalen)sulfonato sódico, dodecilnaftalensulfonato sódico, polipropilenaftalensulfonato sódico y querilnaftalensulfonato sódico. - - -

10.

Son ejemplos de estos tensoactivos alifáticos el laurilsulfato sódico, estearilsulfato sódico y palmitilsulfato sódico. - - - - -

15.

Una clase especial son los ácidos poliméricos con una larga cadena carbonada que incluye una pluralidad de grupos -COOM. Estos son compuestos conocidos y se describen exhaustivamente en la patente U.S. No. 3.190.868, columna 2, línea 25 hasta la última línea de la columna 3, incorporándose aquí esta descripción como referencia. Ejemplos de éstos son poliacrilato sódico, polimetacrilato sódico, sales sódicas de copolímeros de ácido acrílico-estireno, sales sódicas de copolímeros de ácido metacrílico-butadiene, sales sódicas de copolímeros de diisobutileno-ácido maleico, sales sódicas de ésteres de ácidos poliacrílicos parcialmente hidrolizados, tales como acrilato de polimetilo y ésteres del ácido polimetacrílico

20.

25.



co, tales como metacrilato de polimetilo, sales sódicas de co polímeros de ácido maleico-1-buteno, sales sódicas de copolí-
meros de ácido fumárico-1-penteno y sales sódicas de copolíme-
ros del ácido etilmaleico-1-octeno. - - - - -

5. Pueden también utilizarse las sales potásicas de es tos tensoactivos, pero son más caras. Pueden utilizarse las sales amónicas y formarán las sales de metal alcalino in situ, así como también lo hará la forma de ácido libre de estos ten soactivos. - - - - -

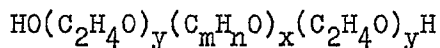
10. Como se mencionó, puede utilizarse el tensoactivo aniónico en una cantidad dentro del intervalo de un 0,02 a un 2% en peso del polímero de tipo caucho. Preferentemente se usa de un 0,05 a un 0,5%. - - - - -

15. El tensoactivo no iónico que se utiliza en combina- ción con los tensoactivos aniónicos anteriores es el tipo de polioxialquilenglicol, y el término "polioxialquilenglicol" abarca, como se utiliza aquí, los polialquilenglicoles y sus productos de condensación con otros compuestos orgánicos reac- tivos con óxido de alquileo o reactivos con aquilenglicol que
20. incluyen fenoles, aminas, óxidos, amidas y éteres. - - - - -

Ciertos tensoactivos no iónicos son más activos que otros. Los emulsificantes no iónicos preferidos tienen un nú- cleo insoluble en agua de un polioxialquilenglicol distinto del etilenglicol, con un peso molecular superior a 900, que
25. se ha extendido con grupos polioxietileno solubles en agua en cada extremo. La parte soluble en agua de la molécula debería constituir por lo menos un 50% en peso del total. El polioxi



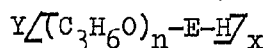
alquilenglicol puede ser de naturaleza alifática, aromática o alicíclica, puede ser saturado o no saturado y puede representarse por la fórmula: - - - - -



5. donde x, y, m y n son números enteros. Cuando $(C_mH_nO)_x$ es alifático saturado, $n=2m$. - - - - -

Se han descrito compuestos de esta clase en las patentes U.S. Nos. 2.674.619 de Lundsted, de fecha 6 Abril 1954 y 2.677.700 de Jackson et al. de fecha 4 Mayo 1954. - - - - -

10. Los compuestos polioxialquilénicos de la patente U.S. No. 2.674.619 se definen por la fórmula:



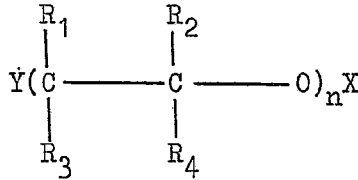
donde Y, es el resto de un compuesto orgánico que contiene x átomos de hidrógeno activos, - - - - -

n es un número entero, - - - - -

x es un número entero mayor que 1. - - - - -

15. Los valores de n y x son tales que el peso molecular del compuesto, con exclusión de E, es por lo menos 900, como se determinó por el número de hidróxilo, E es una cadena de polioxialquileo en la cual la proporción atómica de oxígeno/carbono es por lo menos 0,5, y E constituye por lo menos el 50% en peso del compuesto. - - - - -

20. Los compuestos polioxialquilénicos de la patente U.S. No. 2.677.700 se definen por la fórmula: - - - - -



donde Y es el resto de un compuesto orgánico que contiene un sólo átomo de hidrógeno capaz de reaccionar con un óxido de 1,2-alquileo. R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan del grupo que consta de H, radicales alifáticos y radicales aromáticos,

5. siendo por lo menos uno de tales sustituyentes un radical distinto del hidrógeno, N es mayor que 6,4, como se determinó por el número de hidróxilo y X es un grupo solubilizante en agua que es no iónico y que constituye por lo menos el 50% en peso del compuesto total. - - - - -

10. Los compuestos de la patente U.S. 2.674.619 se venden comercialmente por la Wyandotte Chemicals Corporation bajo la denominación "Pluronic". Los siguientes son ejemplos de compuestos que corresponden a la fórmula: - - - - -

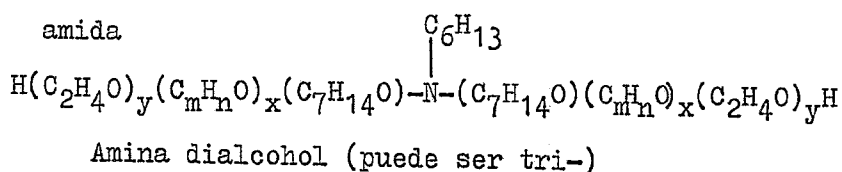
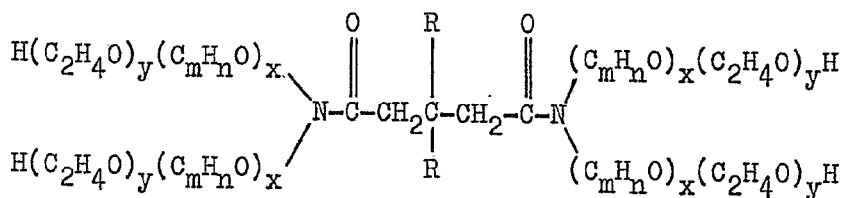
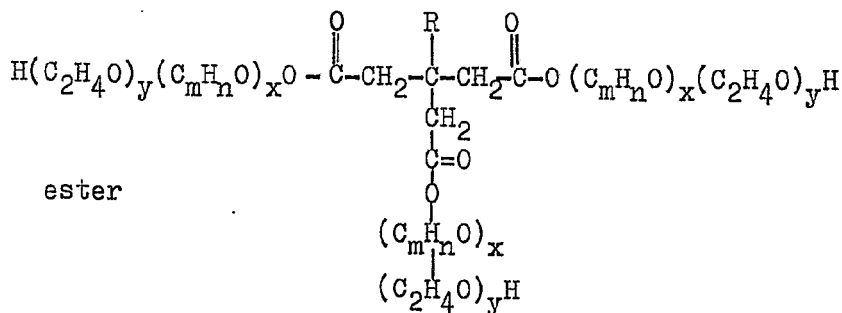
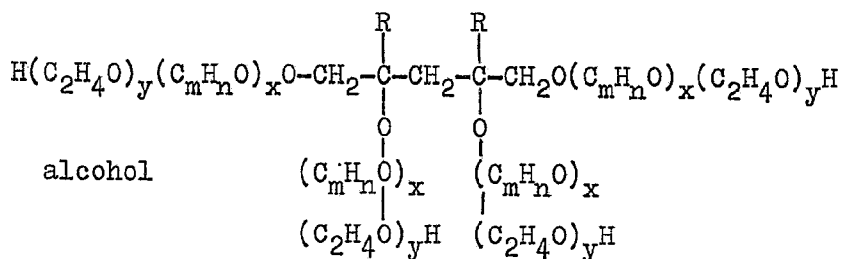
Nombre	Peso molecular de la base de polioxi-propileno	% en peso de contenido en óxido de etileno en el producto final	Peso molecular del producto final
Pluronic L- 61	1.750	10	1.940
Pluronic L- 62	1.750	20	2.190
Pluronic L- 63	1.750	30	2.500
Pluronic F- 68	1.700	80	8.750
Pluronic P- 75	2.050	50	4.100
Pluronic F- 88	2.250	80	11.250
Pluronic F- 98	2.700	80	13.500
Pluronic F-108 aprox.	3.400	80	12.000-22.000

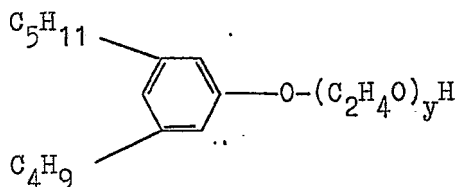
15. Otro grupo de emulsificantes que pueden emplearse



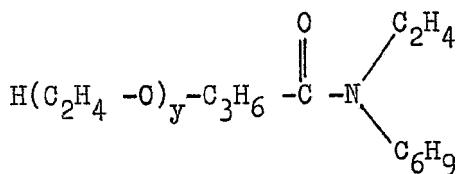
- do de etileno de amidas de ácidos polibásicos extendidas con polioxialquilenos, aductos de óxido de etileno de alquil, alquenil y alquinil aminoalcanoles extendidos con polioxialquilenos, de los cuales el núcleo hidrofóbico debería tener un peso molecular de por lo menos 900 y la parte hidrofílica de la molécula debería ser por lo menos un 50% en peso del total. Debe entenderse que los compuestos orgánicos antes mencionados con una pluralidad de átomos de hidrógeno activos así como los polioxialquilenglicoles pueden ser de naturaleza alifática, aromática o alicíclica y pueden contener no saturación. - - - - -
- 5.
- 10.

Tales compuestos pueden ser de las fórmulas siguientes (m, n, x e y son como antes): - - - - -

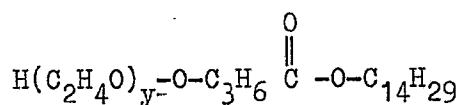




fenol disustituido



amida de hidroxiácido



éster de hidroxiácido

El tensoactivo no iónico se utiliza en una cantidad dentro del intervalo de 0,02 a 2% en peso del polímero de tipo caucho. Preferentemente se usa de 0,05 a 0,5% en peso de polímero de tipo caucho. -----

5. El tensoactivo aniónico ayuda a la formación del grumo de polímero compuesto de partículas duras no pegajosas bien formadas. El tensoactivo no iónico mejora la eficacia del tensoactivo aniónico a este respecto, además de suprimir la espuma de la suspensión de grumos (que tiende a aumentar por el tensoactivo aniónico en presencia del producto de hidrólisis básica) durante el arrastre de vapor y subsiguientes pasos del proceso. -----
- 10.

15. Después de la formación de la dispersión de grumos de tipo caucho en agua, el grumo debe secarse y liberarse de cualquier pequeña cantidad restante de disolventes de cualquier monómero relativamente no volátil, tal como estireno, y otros aditivos presentes en la zona de reacción, tal como,



cuando se desea, un modificador del peso molecular. - - - -

El grumo de caucho se separa primero del agua dispersante haciendo pasar la suspensión a través de un tamiz. El uso de agua fría como lavado para la torta de grumos enfriará el grumo e impedirá que se adhiera al tamiz. El grumo puede lavarse con agua para lixiviar cualquier tensoactivo residual y las sales solubles en agua presentes en el grumo. El grumo polimérico puede entonces llevarse desde el tamiz a un expulsor que, por medio de una compresión con tornillo, reduce el contenido en agua por debajo de aproximadamente un 15%. El agua y cualquier disolvente restante pueden eliminarse por evaporación instantánea, por compresión del caucho en un expansor, para calentarlo, y dejando escapar la presión rápidamente de modo que el agua, como vapor, y el disolvente se evaporen instantáneamente. El agua se separa y en parte se recicla mientras que otra parte se purga, puesto que esta agua de lavado contiene sales y la acumulación de sales debe evitarse. El producto final del expansor puede embalsarse y está listo para distribución y/o uso. - - - - -

Habiendo descrito así los materiales específicos usados para proporcionar un grumo polimérico mejorado, la discusión siguiente proporciona una explicación detallada de uno de los sistemas más preferidos de reacción o polimerización en el que todas las formas de la presente invención encuentran aplicación, es decir, la alfinpolimerización. - - -



PREPARACION DEL ALFINCATALIZADOR

- La conexión de la preparación de la suspensión de sodio utilizada para el alfin catalizador y de la formación del alfin catalizador con la reacción de alfin polimerización
5. representa un importante proceso continuo de la invención y proporciona atractivos ahorros en la operación. Si además se emplea en los tres pasos o etapas el mismo diluyente o disolvente inerte, la recuperación del diluyente o disolvente y el reciclado al final de la polimerización son posibles sin un
10. paso de fraccionamiento del disolvente. El disolvente de reciclado después de la eliminación del monómero, y la eliminación del alcohol y de la olefina del catalizador y de agua, puede reciclarse simplemente a cada una de estas operaciones a partir de una conducción común. - - - - -
15. Se obtiene un alfin catalizador particularmente efectivo cuando se emplea sodio como una dispersión finamente dividida en el diluyente inerte, en la que el tamaño máximo de la partícula de sodio es 1 a 10 micras tal como puede prepararse en un molino Gaulin. Cuando se utiliza sodio tan finamente
20. dividido pueden emplearse aparatos de agitación ordinarios, en vez de equipo de pulverización a alta velocidad, en la preparación del alfin catalizador. Además, la actividad del catalizador puede reproducirse más fácilmente. - - - - -
25. La cantidad de sodio en la dispersión no es crítica y puede ajustarse para adaptarse a cualquier proceso de pre-



paración de alfincatalizador que se desee. Generalmente, es satisfactoria una concentración de sodio dentro del intervalo de 2 a 50%. - - - - -

5. El diluyente inerte que se emplee para la dispersión del sodio puede ser cualquier hidrocarburo saturado líquido alifático o cicloalifático. El hidrocarburo debería ser un líquido bajo las condiciones a las que se forman la dispersión de sodio y el alfincatalizador. Esto requiere que permanezca líquido a temperaturas tan bajas como -20°C e inferiores y a temperaturas tan altas como 25 a 130°C o superiores, cualquiera que sea la temperatura máxima que se alcance durante la formación del alfincatalizador. - - - - -

15. Los disolventes hidrocarbonados alifáticos satisfactorios que también son útiles en la preparación del alfincatalizador y en la formación del alfinpolímero incluyen pentano, hexano, heptano, octano, nonano y decano, 2-metilpropano, 2-metilbutano, 2,3-dimetilbutano; 2-metilpentano; 3-metilpentano, 2,2-dimetilpentano; 2,3-dimetilpentano; 2,4-dimetilpentano; 2,2,4-trimetilpentano; 2-metilhexano; 3-metilhexano; 2,4-dimetilhexano; 2,5-dimetilhexano; 2,2,4-trimetilhexano; 2,3,4-trimetilhexano; 3,3,4-trimetilhexano; 2-metilheptano; 3-metilheptano; 2,3-dimetiloctano; 2-metilnonano; 3,4-dimetilnonano; 3-metildecano; 2-metilundecano; 2-metildodecano; 2,2,4-trimetildodecano, etc.; y mezclas de los mismos. Si bien
20. los ejemplos se han clasificado respecto a los hidrocarburos alifáticos mono-, di- y tri-metil sustituidos, debería enten-
- 25.



derse que se considera que son aplicables otros hidrocarburos sustituidos con alquilos de cadena corta. Otros radicales alquilo apropiados incluyen etilo, isopropilo, butilo, etc. Especialmente apropiadas, puesto que son de fácil obtención, son las fracciones minerales inodoras con un intervalo de ebullición 176-208°C, mezclas comerciales de hidrocarburos alifáticos ramificados, tal como "Isopar E", un material libre de hidrocarburos lineales que tiene típicamente la composición:

Componente	% en peso
2,2,4-trimetilpentano	2,2
2,5-dimetilhexano) 2,4-dimetilhexano)	4,8
2,3,4-trimetilpentano	11,5
2,3,3-trimetilpentano	21,1
3-metilheptano	33,0
2,2,4-trimetilhexano	6,2
3-metil-4-etilhexano) 3,4-dimetilheptano) 2,3-dimetilheptano) 3,3,4-trimetilhexano)	5,7
15 otros isocomponentes	13,7
nafta C ₉ +C ₁₀	<u>1,8</u>
	100,0

la mezcla de hidrocarburos C₆ con la composición siguiente:



Componente	% en peso	% Intervalo
2-metilpentano	16,2	8-33
3-metilpentano	15,3	14-19
n-hexano	49,1	38-61
metilciclopentano	17,1	5-18
ciclohexano	1,4	0,2-2
benceno	0,1	<1
desconocidos (incluyendo propano, butanos, penta- no y tolueno)	<u>0,2</u>	<u><1</u>
	100,0	100,0

y alquilatos ligeros que están libres de n-hidrocarburos, tal como el "Light Alkylate" de Sinclair, que tiene la composición siguiente: - - - - -

Componente	% en peso
2-metilbutano	10,0
2,3-dimetilbutano	8,2
2,4-dimetilpentano	5,8
2,3-dimetilpentano	7,9
2,2,4-trimetilpentano	21,5
otros 18 hidrocarburos alifáticos ramificados C ₈ y C ₉	<u>46,6</u>
	100,0

5. También son útiles hidrocarburos cicloalifáticos, tales como ciclohexano, ciclopentano, metilciclohexano y cicloheptano.



La dispersión de sodio en un diluyente inerte puede emplearse de la manera corriente en cualquier preparación deseada de alfin catalizador. Se han descrito con suficiente detalle preparaciones típicas de alfin catalizador en las patentes U.S. de Greenberg et al. Nos. 3.067.187 y 3.223.691 y en la patente U.S. No. 3.317.437 de Hoffman et al. y en los artículos de Morton citados anteriormente, de manera que no se requiere aquí completo detalle, y los versados en la materia sabrán como utilizar las dispersiones de sodio de acuerdo con la invención en dichas preparaciones. - - - - -

5.

10.

Como componente alcohol secundario, para formar el alcóxido sódico, puede utilizarse cualquier metil n-alquil carbinol con de uno hasta unos diez átomos de carbono, tales como isopropanol, metil n-propil carbinol, y metil n-butil carbixol. Se prefiere el isopropanol. - - - - -

15.

El alcóxido se formará a temperaturas más bien bajas, siendo satisfactorias temperaturas tan bajas como -20°C . No hay un límite superior en la temperatura de reacción. Por lo tanto, la temperatura de reacción utilizada es la que es apropiada para la metalación de la olefina. - - - - -

20.

La olefina tiene de unos tres a unos diez átomos de carbono y debería contener el grupo $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$. Se prefiere propileno, que da alil sódico, pero pueden también utilizarse buteno-1, buteno-2, penteno y hexeno-1. Se prefieren las olefinas terminales $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$. La actividad puede disminuir

25.



cuando aumenta el peso molecular de la olefina. - - - - -

5. El alquenil sodio, haluro sódico y alcóxido sódico que forma el alfincatalizador se preparan por reacción de la suspensión de sodio con el alcohol y la olefina en presencia del líquido dispersante utilizado para el catalizador. Este líquido puede ser y es preferentemente el mismo utilizado como diluyente inerte para la dispersión de sodio. Frecuente-
10. mente, sin embargo, si un paso de fraccionamiento de disolvente no es inconveniente, se utiliza un hidrocarburo de bajo punto de ebullición tal como hexano, para facilitar la separación posterior. Cualquier hidrocarburo alifático o cicloalifático inerte es satisfactorio. - - - - -

15. La olefina se metala por el uso de un alquil sodio que se prepara in situ a partir de un haluro de alquilo que tiene de unos tres a unos diez átomos de carbono. Se prefiere el cloruro de butilo, pero pueden también utilizarse cloruro de amilo, cloruro de hexilo, bromuro de hexilo, cloruro de heptilo, bromuro de amilo y cloruro de octilo. - - - - -

20. La reacción tendrá lugar a temperaturas bajas, lo que es ventajoso cuando la olefina es un gas tal como propileno. Puede emplearse una temperatura de -20° a 130°C . Normalmente es adecuado un tiempo de reacción de media hora hasta unas cinco horas. - - - - -

25. La mezcla de reacción puede prepararse mezclando el diluyente del catalizador, la dispersión de sodio y el haluro



de alquilo, y añadiendo entonces el alcohol. Después de que se ha formado el alcóxido se añade la olefina y se metala. El exceso de olefina puede eliminarse y el residuo puede utilizarse como alfincatalizador sin un tratamiento o purificación ulterior. En este método, el sodio se convierte primero en alquil sodio y la mitad de éste se convierte entonces en alcóxido, mientras que el resto se convierte en alquenil sodio. - - - - -

También es posible añadir el alcohol a la dispersión de sodio mezclada con el diluyente del catalizador, formando el alcóxido sódico, y después adicionando el haluro de alquilo y, finalmente, la olefina. Este proceso requiere la mitad de la cantidad de haluro de alquilo y tres cuartas partes de la cantidad de sodio, requeridos por el primer proceso, y por lo tanto se prefiere en una operación comercial. -

EL MODERADOR DEL PESO MOLECULAR

El moderador empleado para el control del peso molecular es un dihidroderivado de un hidrocarburo aromático, como se describe en la patente U.S. No. 3.067.187 de Greenberg et al. - - - - -

Los dihidroderivados de hidrocarburos aromáticos que se incorporan aquí incluyen 1,4-dihidrobenceno, 1,4-dihidronaftaleno, 1,2-dihidrobenceno, 1,4-dihidrotolueno, p-1,4-dihidroxileno, alilbenceno, 1-alilnaftaleno, 1,2-dimetoxi-4-alil-



benceno, 1-metoxi-1,4-dihidrobenceno, 1-fenil-1,4-dihidrobenceno, 1-etil-1,4-dihidrobenceno y 1-etoxi-1,4-dihidrobenceno, 4-aliltolueno, 4-alilanisol, 4-alildifenilo, 1,4-dialilbenceno, clorobenceno, bromobenceno, iodobenceno, 1-bromonaftaleno, 2-bromonaftaleno y similares y mezclas de éstos. Se prefieren el 1,4-dihidrobenceno y el 1,4-dihidronaftaleno. - - - -

La cantidad de moderador controla el peso molecular y la cantidad requerida depende de factores tales como la temperatura y la presión de la reacción y la cantidad y tipo de diluyentes empleados. En general, puede variar desde un 0,1 a un 10%, basado en el peso de monómero, y en el caso de los moderadores preferidos se prefiere el uso de un 0,4 a un 1%. - - - - -

En la práctica de la invención, se fijan las condiciones del proceso, es decir, temperatura, tiempo, catalizador y concentración de catalizador, y el peso molecular se controla simplemente por ajuste de la proporción del moderador de peso molecular. Así, se obtiene un completo control del peso molecular por cambio solamente de una variable, y ésta es una variable fácilmente controlable. El resultado es un proceso exactamente controlable dentro de límites de tolerancias sorprendentemente estrechos. - - - - -

Aunque el mecanismo de la acción de estos moderadores en el control del peso molecular no sea completamente comprendido, estudios con carbono-14 han demostrado que por lo menos una molécula de moderador está presente por cada cadena



5. polimérica, estando presente el anillo aromático adicional presumiblemente como grupo terminal. Estos moderadores no cambian la proporción de isómeros 1,4-trans a 1,2 en los polímeros resultantes, siendo mantenida la proporción en el intervalo de 2 a 3 en los alfincauchos normales. - - - - -

EL ALFINMONOMERO

10. El procedimiento de la invención puede emplearse en la alfinpolimerización de una amplia variedad de compuestos orgánicos no saturados, incluyendo dienos alifáticos tales como 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 3-metoxi-1,3-butadieno, aril olefinas, tales como estireno, los diversos alquil estirenos, p-metoxiestireno, alfa-metilestireno, vinilnaftaleno y otros hidrocarburos no saturados. Se prefieren como compuestos no saturados polimerizables 1,3-butadieno solo y combinaciones de butadieno y estireno y de butadieno e isopreno. - - - - -

LA REACCION DE ALFINPOLIMERIZACION

20. Antes de emplear un monómero según la invención es esencial que el monómero se prepare para la alfinpolimerización eliminando toda el agua que pueda estar presente y generalmente por lo menos en parte, sino la totalidad, de cualquier inhibidor de polimerización, particularmente fenoles, tales como t-butilcatecol, puesto que estos materiales pueden destruir el alfincatalizador. Primero, el agua se elimina de



los monómeros, tal como en un secador de destilación. Si la torre de secado trabaja a 75 psig. (aprox., 5 kg/cm²) puede emplearse agua de refrigeración para la condensación tanto de los monómeros como del agua. El agua puede entonces separarse de la capa de monómero hidrocarbonado que se recicla a la columna. Los monómeros casi secos, pueden separarse del secador en forma de vapor y condensarse de nuevo. Los monómeros están ahora esencialmente secos y contienen 20 ppm. de agua o menos junto con unas pocas ppm. del inhibidor, por ejemplo t-butilcatecol. El monómero puede entonces separarse, dejando el inhibidor que es esencialmente no volátil respecto al monómero, y está listo para ser cargado al sistema reactor de polimerización. - - - - -

La polimerización se efectúa en presencia de un diluyente hidrocarbonado o disolvente para el monómero y el alfincaucho y que es inerte en la reacción. Los medios de reacción preferidos son hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos inertes, tales como pentano, hexano, una mezcla 1:1 de hexano y pentano, octano, ciclohexano, ciclopentano, cicloheptano, decalina y heptano. El disolvente de reacción preferido es el mismo hidrocarburo empleado para la dispersión de sodio en la preparación de los alfincatalizadores, tales como fracciones minerales inodoras de Isopar E, o hexano o isooctano comerciales. Los disolventes hidrocarbonados de cadena ramificada tienden a dar polímeros con una viscosidad de disolución más baja que los disolventes hidrocarbonados de cadena lineal, y en muchos casos, por lo tanto, se prefieren disolventes hidrocarbonados de cadena ramificada. - - -



La reacción se lleva a cabo a una temperatura elevada en contraste con el tipo de reacción discontinua descrita en la patente de Greenberg et al. que emplea temperatura ambiente o inferior. Mientras que en el procedimiento de Greenberg et al. los reactivos se mezclan a una temperatura muy baja, del orden de -10°C , todas las corrientes de reactivos, incluyendo el catalizador, el moderador del peso molecular y el diluyente o disolvente, se mezclan en la operación continua de la invención a una temperatura del intervalo de unos 4° a unos 65°C , de manera que se facilite un rápido alcance de la temperatura de reacción, para facilitar la eliminación de calor durante los estadios iniciales de la reacción.

La reacción de polimerización se lleva a cabo en una zona de reacción, entrando la mezcla de los reactivos continuamente en un extremo, y siendo eliminada la mezcla de reacción del alfinpolimero continuamente por el otro extremo. La velocidad de paso se regula para permitir que la polimerización se produzca por lo menos hasta un 70% de su acabado con el nivel de moderador empleado. Esto generalmente requiere de unas dos a unas cinco horas. La temperatura de polimerización es de 4°C o superior, hasta aproximadamente 94°C , y preferentemente está dentro del intervalo de unos 48 a unos 65°C . - - - - -

La reacción es exotérmica y, después que se alcanza la temperatura de reacción seleccionada y la reacción está teniendo lugar, la temperatura de reacción debe controlarse por eliminación del calor liberado en el curso de la polimeriza-



desde luego a medida que la disolución se hace más diluida los volúmenes de disolvente que se ciclan se hacen demasiado grandes para el peso de polímero que se está produciendo y la eficacia disminuye. La concentración del material de partida monómero olefina y/o dieno se ajusta según esto, y es también

5. como máximo de 15% en peso, y preferentemente de un 10 a un 12% en peso. - - - - -

La cantidad de alfincatalizador (sobre una base de sólidos) que se emplea es normalmente de un 1 a un 5% en peso, y preferentemente de un 1 a un 3,5% en peso basado en el peso de compuesto orgánico no saturado. - - - - -

10.

Como se indicó previamente es muy importante que el agua se elimine de la mezcla de reacción de alfinpolimerización y por tanto es esencial que todos los componentes que se empleen en ella sean anhidros. - - - - -

15.

La reacción de polimerización se lleva a cabo bajo condiciones tales que aproximadamente un 80 a 95% de los monómeros dieno y/o olefina entrantes se polimerice. El control del peso molecular y por lo tanto del Mooney del polímero se efectúa por la cantidad de moderador del peso molecular que se añade. El producto de polimerización se obtiene como una disolución en el disolvente del alfincaucho, y esta disolución del alfincaucho se denomina cemento de alfincaucho. - - - - -

20.

Al final de la reacción de polimerización puede añadirse un antioxidante, como preservativo del alfincaucho du-

25.



rante el procesado subsiguiente. Una cantidad muy pequeña de antioxidante será efectiva. Bastará una cantidad del intervalo de un 0,1 a un 5% en peso del alfinpolímero. Como antioxidante, puede emplearse cualquier fenol orgánico, amina orgánica o aminofenol, tal como, por ejemplo, 2,2'-metilén-bis (4-metil-6-terbutilfenol) o N-fenil-2-naftilamina. - - - - -

5. El moderador se utiliza en una cantidad que dé el peso molecular deseado. Se ha determinado que después que se alcanza el peso molecular deseado en el procedimiento continuo de la invención, es completamente innecesario parar la polimerización. El moderador da protección suficiente. De hecho, no es deseable añadir compuestos tales como etanol para este fin, ya que éste contaminará el sistema disolvente, y puesto que puede envenenar el alfincatalizador debe eliminarse antes que el disolvente se recicle. - - - - -

10. Habiendo así descrito el fundamento de una reacción o sistema de polimerización preferidos en los que la presente invención encuentra aplicación, es decir, la alfinpolimerización, se da la discusión siguiente para describir con mayor detalle los pasos físicos del procedimiento para el tratamiento de polimeros de tipo caucho, preferentemente alfinpolímeros, después de la reacción o la polimerización con lo que pueden obtenerse partículas duras, discretas, del polimero de tipo caucho en agua. La discusión empieza con el arrastre de vapor del polimero de tipo caucho en la disolución no acuosa de la reacción de polimerización. Aquí es, desde luego, donde



todas las realizaciones de la presente invención encuentran una aplicación particular. - - - - -

- El arrastre de vapor, generalmente, de un polímero de tipo caucho en una disolución no acuosa desde la zona de reacción de polimerización requiere la destilación con vapor de la disolución no acuosa mezclada con agua. La disolución no acuosa puede mezclarse con agua caliente a una temperatura por encima de la temperatura de evaporación instantánea para evaporar instantáneamente las fracciones volátiles de la disolución. Se inyecta entonces suficiente vapor en la mezcla de agua y disolución no acuosa para calentarla a una temperatura suficientemente alta que permita destilar por la parte superior los compuestos volátiles, con inclusión del disolvente y de cualquier monómero que pueda quedar de la reacción de polimerización. Cuando la disolución no acuosa se mezcla con agua, si hay presente cualquier metal alcalino o sus compuestos hidrolizables presentes, se hidrolizarán al correspondiente hidróxido, y si hay presente un catalizador organometálico alcalino en la disolución no acuosa se hidrolizará el compuesto orgánico libre. El compuesto orgánico libre se destila por la parte superior con los productos volátiles. El procedimiento de esta invención es especialmente útil para la recuperación de alfinpolímeros de tipo caucho y especialmente, como se mencionó anteriormente, para alfinpolímeros producidos por un procedimiento continuo o discontinuo. Este procedimiento es especialmente útil para el arrastre de vapor de alfinpolímeros, que se preparan a partir de un catalizador que contiene dos
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



compuestos organometálicos alcalinos y una sal metálica; los alfin catalizadores se hidrolizan para formar una suspensión de grumos fuertemente básica y el procedimiento de esta invención es especialmente útil para impedir la formación de espuma durante el arrastre de vapor. El arrastre de vapor de una disolución de alfinpolímero en un procedimiento de alfin polimerización continuo puede tener lugar como se indica más abajo. El mismo procedimiento puede también utilizarse para el arrastre de vapor de una disolución de polímero de tipo caucho preparada utilizando catalizadores distintos de los alfin catalizadores. - - - - -

5.

10.

En este paso, el alfinpolímero se recupera como grupo a partir de la mezcla de reacción, y cualquier materia volátil se elimina por evaporación instantánea y un arrastre de vapor simultáneo. La operación se lleva a cabo en presencia de agua caliente para hidrolizar cualquier acetiluro sódico y ciclopentadieno sódico. También se elimina el polímero de bajo peso molecular volátil. El alfin catalizador se hidroliza, y cualquier olefina y alcohol que se liberen del mismo se eliminan también en este estadio. - - - - -

15.

20.

Como primer estadio en el arrastre de vapor, se mezcla la disolución del disolvente de alfinpolímero separada de la zona de polimerización con agua caliente en presencia de una sal de metal alcalino de un tensoactivo orgánico aniónico y, preferentemente simultáneamente una sal de metal alcalino de un tensoactivo aniónico orgánico y un tensoactivo no iónico

25.



orgánico de polioxialquilenglicol. - - - - -

- Como se ha indicado hasta aquí, el propósito de la presente invención es hacer posible la obtención de partículas duras, discretas, de polímero de tipo caucho. En la primera realización de esta invención esto se lleva a cabo añadiendo a la disolución polímero-disolvente, junto con agua caliente, una sal de metal alcalino de un tensoactivo orgánico aniónico, preferentemente un poli(alquilnaftalen)sulfonato con un grupo $(-SO_3M)$. En una segunda realización preferida, esto se logra añadiendo simultáneamente una sal de metal alcalino de un tensoactivo orgánico aniónico y un tensoactivo orgánico no iónico de polioxialquilenglicol. El agua está preferentemente a una temperatura superior a la temperatura de destilación del vapor del disolvente o diluyente que se ha de arrastrar. Esta temperatura será también superior al punto de ebullición del monómero, del alcohol del catalizador y de la olefina del catalizador. El agua se mantiene a esta temperatura en tanto la disolución de reacción del alfinpolímero se está mezclando continuamente con la misma en un formador de grumos o eliminador (arrastrador) de disolvente, por inyección de vapor. Así, se obtiene una verdadera destilación con vapor de los productos volátiles en combinación con una evaporación instantánea muy rápida de los productos volátiles, debido al calor del agua cuando se mezclan el agua y la disolución de reacción. El alfinpolímero precipita de la disolución de polímero como un grumo húmedo finamente dividido, que queda suspendido en el agua. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



La cantidad de agua utilizada es suficiente para formar una suspensión de grumos de alfinpolímero que contiene de un 2 a un 10% en peso de grumo. El máximo contenido en grumo es determinado por las propiedades de manipulación de la suspensión. - - - - -

5.

El alfincatalizador se hidroliza con agua, formando el alcohol y la olefina a partir de los que se preparó originalmente el catalizador, e hidroxido de metal alcalino. La cantidad de álcali no es grande, pero es suficiente para llevar el pH de la suspensión resultante a por lo menos 10, y generalmente de 11 a 14, complicando enormemente la obtención de un grumo de alfincaucho de buena calidad. - - - - -

10.

La disolución de reacción del alfinpolímero se mezcla continuamente con agua caliente, y los productos volátiles se separan por la parte superior mientras que el grumo de alfincaucho que queda suspendido en agua se separa continuamente por tamizado o centrifugado. La disolución puede mezclarse con agua en un extremo de esta zona y el grumo se separa en el otro extremo. Pueden utilizarse uno o diversos estadios según las limitaciones del equipo. Son apropiados formadores de grumo convencionales o eliminadores de disolvente como se utilizan en la industria de caucho sintético. - - - - -

15.

20.

Los tensioactivos pueden añadirse a la disolución de reacción de alfinpolímero, al agua caliente, o a la mezcla de los mismos. Pueden también mezclarse con el agua de reciclaje o con el agua de dilución y el vapor. Los tensioactivos aseguran

25.



la formación de partículas de grumo discretas bien constituidas, duras o no pegajosas que pueden procesarse fácilmente en la formación de grumos o el arrastre de disolvente y en los pasos subsiguientes de desagüado de grumo y secado de grumo sin formación de espuma durante el arrastre de vapor. - - - -

5. La suspensión de la disolución de polímero o cemento en agua se somete simultáneamente al arrastre de vapor. La destilación con vapor se efectúa a una temperatura dentro del intervalo de unos 80 a unos 120°C trabajándose a una temperatura inferior a 50°C para el tensoactivo con grupos (SO₃M) solos, como resultado de lo cual la temperatura puede llevarse hasta el punto de ebullición del agua. Cualquier producto volátil que no se evapore instantáneamente se destila con vapor. - - - - -

10. El paso de arrastre de vapor se lleva a cabo normalmente bajo presión atmosférica. Sin embargo, puede ser deseable emplear presiones sub o superatmosféricas, para lograr temperaturas de arrastre más bajas o más altas y una buena formación de grumos. - - - - -

15. El tiempo requerido para eliminar los productos volátiles depende en parte de la cantidad y tipo de productos volátiles y de las características físicas del alfinpolímero que se esté procesando. Generalmente, son adecuados de unos 2 a unos 90 minutos. Por ejemplo, con la realización tensoactivo/glicol, un alfincopolímero de butadieno y estireno que contiene de un 60 a un 98% en peso de butadieno puede recuperarse

20. El tiempo requerido para eliminar los productos volátiles depende en parte de la cantidad y tipo de productos volátiles y de las características físicas del alfinpolímero que se esté procesando. Generalmente, son adecuados de unos 2 a unos 90 minutos. Por ejemplo, con la realización tensoactivo/glicol, un alfincopolímero de butadieno y estireno que contiene de un 60 a un 98% en peso de butadieno puede recuperarse

25. El tiempo requerido para eliminar los productos volátiles depende en parte de la cantidad y tipo de productos volátiles y de las características físicas del alfinpolímero que se esté procesando. Generalmente, son adecuados de unos 2 a unos 90 minutos. Por ejemplo, con la realización tensoactivo/glicol, un alfincopolímero de butadieno y estireno que contiene de un 60 a un 98% en peso de butadieno puede recuperarse



- se a partir de la disolución en hexano, donde la concentración de polímero es un 10%, como un grumo de caucho esencialmente libre de disolvente, esto es, conteniendo menos de un 0,5% de hexano por arrastre de vapor a una temperatura de unos 94 a
5. unos 99°C durante unos 3 minutos a una media hora. Un alfin-copolimero de butadieno y estireno que contiene de un 75 a un 98% en peso de butadieno, puede recuperarse de la disolución en hexano, bajo las mismas condiciones utilizando sólo el poli(alquilenaftalen)sulfonato. - - - - -
10. Si se desea, como procedimiento alternativo, la disolución de reacción del alfinpolímero puede someterse primero a un tratamiento de lavado con agua que puede ser continuo, preferentemente haciendo pasar la disolución de reacción y el agua de lavado a contracorriente una respecto a la otra con
15. lo que se eliminan los alcoholes tales como el isopropanol y las sales solubles en agua, y se facilita la formación de un polímero con un contenido en cenizas sumamente bajo. Sin embargo, el paso de lavado no es necesario en la mayoría de los casos. Si se usa, puede llevarse a cabo haciendo pasar a contra
20. corriente la disolución de alfinpolímero y el agua, y haciendo pasar la disolución de polímero húmedo a una zona de separación, donde el agua se separa como una fase acuosa que contiene impurezas solubles en agua, dejando la disolución de alfinpolímero. La disolución de alfinpolímero se pasa entonces a la zona de arrastre de vapor. - - - - -
- 25.

En una variación del paso de lavado, para asegurar



una eliminación sustancialmente completa de impurezas solubles en agua de la disolución polímero-disolvente, puede utilizarse un lavado a contracorriente en dos o varios estadios.

- Los productos volátiles se eliminan juntos por la parte superior, incluyendo el monómero, disolvente, alcohol, olefina, moderador y agua. El disolvente se separa del monómero, del alcohol y de la olefina por las técnicas de condensación y fraccionamiento usuales y se recicla al estadio de polimerización. El monómero puede recuperarse y reciclarse, si se desea. Todos se secan antes del reciclado. - - - - -
- 5.
- 10.

Habiendo así generalmente descrito la invención con algún detalle, se da la siguiente discusión para explicar la invención con referencia a sistemas de procesado específicos y a ejemplos específicos. - - - - -

- La siguiente descripción, que se refiere a las Figuras 1 y 2 y a los Ejemplos 1 y 2, describe una realización de la presente invención en la que sólo se utiliza el tensoactivo aniónico, en este caso el tensoactivo de cadena de poli(alquilennaftaleno) con un $-SO_3M$ (M es un metal alcalino) unido a la parte hidrofóbica del poli(alquilennaftaleno). - - - - -
- 15.
- 20.

- La figura 1 representa un esquema que muestra la secuencia de operaciones unitarias implicadas en un aparato típico para llevar a cabo el procedimiento de la invención utilizando sólo el tensoactivo anionico, es decir, un poli(alquilennaftalen)sulfonato. - - - - -
- 25.



La Figura 2 representa un esquema que muestra otra realización del procedimiento que utiliza un aparato para llevar a cabo el lavado de la mezcla de reacción al final de la polimerización. - - - - -

5. Estas operaciones unitarias se considerarán ahora con más detalle. - - - - -

La Figura 1 muestra un sistema en el que el procedimiento continuo para la preparación de alfincauchos de acuerdo con la invención se lleva a cabo en la producción de alfincauchos a partir de butadieno, isopreno y estireno, separadamente o en cualquier combinación. - - - - -

La síntesis del alfincatalizador en este sistema tiene lugar en la Zona A. El procedimiento indicado emplea sodio, que se prepara como una dispersión en un diluyente líquido a una concentración del 25 al 50% en peso de sodio. El sodio fundido se carga a través de la bomba 1 al tanque de almacenamiento 2 donde se almacena bajo nitrógeno. El diluyente entra a través de la conducción 3 y el sodio (fundido) a través de la conducción 4 en el tanque de mezclado 5 donde se hace circular a través de la conducción 7 a un molino Gaulin 8 para reducir el tamaño de las partículas de sodio, y entonces se vuelve a través de la conducción 9 al tanque de mezclado, para proporcionar una íntima dispersión de sodio de un tamaño de partícula inferior a 10 micras de diámetro medio en el diluyente. La dispersión acabada se deja fluir continuamente a través de la conducción 10 a uno de los dos tanques



de almacenamiento 11 y 12, equipados con agitadores para mantener la uniformidad. - - - - -

Para preparar el alfincatalizador se utiliza una técnica discontinua. Se carga diluyente a partir del almacenamiento 14 a través de la conducción 15 al reactor de síntesis del catalizador 16, un recipiente agitado equipado con refrigeración. La dispersión de sodio se añade a través de la conducción 15 desde los tanques 11 o 12 y se añade gradualmente alcohol isopropílico desde el almacenamiento 17, a través de la conducción 18 con agitación y refrigeración a una temperatura de aproximadamente 0 a 80°C. Puesto que la reacción es exotérmica la adición de alcohol es lenta. De esta manera, una tercera parte del sodio se convierte en isopropóxido de sodio. La adición de cloruro de butilo desde el almacenamiento 19 a través de la conducción 18 convierte entonces la mayor parte del sodio restante en el tanque 16 en cantidades equimoleculares de butil sodio y cloruro sódico. Esta es también una reacción exotérmica y se requiere refrigeración. La temperatura se mantiene dentro del intervalo de unos 0° a unos 80°C. - - - - -

Después que se ha completado la adición de cloruro de butilo, se deja que la reacción transcurra hasta su acabado con agitación. Se añade entonces directamente propileno desde el almacenamiento a través de la conducción 18 al contenido líquido del reactor. Esta adición convierte el butil sodio en alil sodio, con formación de butano como subproducto.



En este punto se desprende muy poco calor y el reactor se mantiene bajo la presión de la disolución de propileno. La presión en este punto debería ser inferior a 15 psig. (aprox., 1 kg/cm²). El contenido del reactor se mantiene a esta temperatura durante varias horas y la presión se reduce entonces a la atmosférica por evacuado. Pueden eliminarse parcialmente el butano y el exceso de propileno por calentamiento. El contenido se transfiere entonces a uno de los dos tanques 21 y 22 de almacenamiento del catalizador. Cada tanque de almacenamiento contiene aproximadamente un suministro de un día de catalizador para el uso en el procedimiento continuo de la invención. - - - - -

La preparación de catalizador puede convertirse en una operación continua montando tres reactores de catalizador en serie en el que cada paso de la preparación de catalizador se lleva a cabo en secuencia. - - - - -

La suspensión de catalizador se suministra a los polimerizadores continuamente desde uno de los tanques 21 y 22 a través de la conducción 23. Los tanques están equipados con agitadores para evitar el depósito de los sólidos. - - - - -

El procedimiento de polimerización del alfinmonómero tiene lugar en la Zona B. El procedimiento se describirá para la preparación de un caucho butadieno-isopreno. La carga de monómero se prepara para uso en la polimerización por eliminación del agua y de cualquier inhibidor en el eliminador 24 y 26 a partir del butadieno y del isopreno, puesto que es-



tas sustancias destruyen el catalizador. La preparación de un caucho de butadieno-estireno es similar, excepto que sólo se seca el butadieno. Los monómeros secos se cargan a través de las conducciones 25 y 33 al primer reactor de polimerización 31. El moderador seco se almacena en el tanque 27. - - -

5.

La polimerización se lleva a cabo haciendo pasar vapor de recicló 30 que consta esencialmente de isooctano y algo de butano y butadieno reciclados al primero de los seis reactores de polimerización 31 y 31' (sólo se muestran dos). Se mezclan moderador seco desde el tanque 27 y monómero seco nuevo de la conducción 33 con el recicló en las proporciones deseadas y se cargan conjuntamente al polimerizador. El catalizador se inyecta separadamente a través de la conducción 23. Puesto que la reacción es exotérmica debe eliminarse el calor. - - - - -

10.

15.

Normalmente se utiliza una pluralidad de reactores de polimerización 31, conectados en serie, en este caso seis. Cada uno de éstos está encamisado y contiene serpentines de refrigeración. El refrigerante es agua u otro líquido apropiado. La temperatura de reacción está dentro del intervalo de unos 38 a 94°C. Se supone que el primer reactor es el de menor temperatura bajo condiciones apropiadas de operación a causa del efecto de refrigeración de la gran masa de disolvente en trante. Del segundo al cuarto estadios se mantiene una temperatura más alta. Los dos últimos estadios, a causa de los menores grados de conversión, no requieren tanta refrigeración.

20.

25.



Todos los polimerizadores operan llenos de líquido. - - - - -

5. La máxima presión de polimerización es la que se necesita para asegurar una contención adecuada de presión en el caso de un accidente, y también para asegurar la suficiente presión para que el efluente del reactor fluya a los tanques de mezclado de alfincremento y de carga. - - - - -

10. El efluente del polimerizador desde el último reactor 31' fluye a través de la conducción 37 al tanque 38 de mezclado de alfincremento o al tanque de carga concentrador 39. Se añaden tensoactivo aniónico y opcionalmente también tensoactivo no iónico al tanque 38 o 39 según el que se utilice. -

15. Durante la operación normal, cuando se prepara producto de un valor Mooney apropiado, el flujo irá directamente al tanque de carga 39. El mezclado a un nivel del valor Mooney deseado puede obtenerse mezclando alfincremento desde varios tanques de almacenamiento en el tanque de mezclado 38. - - - - -

20. Se carga alfincremento del valor Mooney deseado a través de la conducción 40 al primero de los dos eliminadores de disolvente o formadores de grumos 41 y 41'. Aproximadamente un 95% del total de disolvente se elimina en el primer eliminador de disolvente y sustancialmente se recupera todo el butadieno e isopreno residuales no reaccionados. El vapor combinado de los eliminadores de disolvente fluye a un fraccionador de condensación y de aquí se recicla. - - - - -



La formación de grumos y las operaciones de acabado tienen lugar en la Zona C. Estas son las mismas tanto si se fabrica caucho de isopreno como caucho de estireno. Se describe el caso de un caucho de isopreno. - - - - -

5. Se carga continuamente cemento de caucho que contiene por ejemplo aproximadamente un 10 o un 12% en peso de caucho al primero de los dos eliminadores de disolvente 41 y 41'. Se mezcla con agua corriente reciclada que entra a través de la conducción 47 de manera que resulta una suspensión de alfincemento en agua. Se añade una disolución diluida de tensoactivo de poli(metilennaftalen)sulfonato (Tamol SN) desde el almacenamiento 44 a través de la conducción 45. La mezcla resultante entra en el eliminador 41 de disolvente, un recipiente equipado con un agitador y una conducción 42 de recogida por la parte superior que va al condensador-fraccionador 43. El agua es suficientemente caliente para evaporar inmediatamente algo del disolvente. Se inyecta vapor a través de la conducción 49 para efectuar una destilación con vapor y calentar la mezcla a una temperatura de unos 96°C, mientras se agita la mezcla. Los vapores de disolvente escapan a través de la conducción 42. Resulta una suspensión acuosa de grumos de alfincaucho, con un pH de 12 y el grumo está en forma de partículas discretas, bien formadas, duras, debido a la presencia del tensoactivo. La suspensión de caucho se elimina de la parte inferior y se envía al segundo estadio 41'eliminador de disolvente, que es similar al primer estadio. La mayor parte de disolvente se elimina en el primer estadio, y el caucho que entra en el segundo estadio tiene, por ejemplo,



un contenido en disolvente del orden de 5 a 10% en peso, basado en el contenido de alfincaucho. - - - - -

5. El eliminador 41' opera a una temperatura de aproximadamente 100°C. Se inyecta también directamente vapor en este recipiente a través de la conducción 49. Una suspensión acuosa de alfincaucho del orden de 2 a 6% en peso de caucho se elimina a través de la conducción 50. El contenido de disolvente del caucho en este punto es del orden del 1% en peso basado en el alfincaucho. - - - - -

10. La corriente de vapor producido en la conducción 42 contiene esencialmente todos los hidrocarburos que estaban presentes a excepción del caucho. Además, contiene propileno, formado por descomposición del catalizador con agua para formar hidróxido sódico. También contiene alcohol isopropílico formado por hidrólisis del isopropóxido sódico, El grumo de caucho contiene pequeñas cantidades del hidronaftaleno moderador, estireno (si está presente) así como una pequeña cantidad de disolvente. La cantidad de disolvente en el grumo, en este estadio debería mantenerse mínima por ajuste apropiado de las condiciones del arrastre de vapor. - - - - -

20. La suspensión desde la conducción 50 entra en un separador 51 equipado con un rastrillo mecánico 52, de manera que los grumos de caucho que flotan en la superficie del recipiente pueden ser rastrillados. El agua en la porción inferior de este recipiente que está relativamente libre de grumos de

25.



caucho, se recicla al eliminador 41 a través de las conducciones 53, 54 y 47. Además, para impedir la acumulación de sales, se purga una proporción y se reemplaza por agua de dilución que entra por la conducción 54. - - - - -

- 5. El grumo de caucho que está presente en forma de pequeñas partículas y que contiene aproximadamente un 60% en peso de agua y que es rastrillado, entra en un tamiz separador de desaguado 55 a través de una rampa 56. En la rampa, el grumo de caucho se pone en contacto con una corriente de
- 10. agua fría que enfria el grumo e impide la obturación del tamiz de desaguado. La adición de agua en este punto también reduce el contenido en sal del grumo de caucho. El flujo que sale del tamiz consiste esencialmente en agua que contiene esencialmente una pequeña cantidad de partículas finas de caucho,
- 15. y se elimina y se bombea a un sedimentador secundario 58 de partículas finas. El grumo de caucho se deja rebosar por la parte superior de este recipiente y se devuelve a través de la conducción 59 al tamiz separador 55. El flujo que sale por la parte inferior consiste en agua que contiene sales disueltas, y se purga. - - - - -
- 20.

El grumo de alfincaucho descargado del separador 55 se carga por medio del transportador 60 a un expulsor 61. El expulsor por medio de compresión por tornillo reduce el contenido en agua de aproximadamente un 60% a menos de aproximadamente el 15%. El agua descargada del expulsor se devuelve al sedimentador 58 de partículas finas a través de la



- conducción 62. El caucho del expulsor pasa a través de la conducción 63 y entra en un expansor 64. Aquí, por compresión y calentamiento por camisa, el caucho se calienta, de manera que se descarga del agua en forma de vapor y el disolvente
5. se evapora instantáneamente. Mediante los inyectores 65 se suministra una corriente de aire caliente de purga para arrastrar los vapores de agua y de cualquier disolvente y para impedir la condensación en el grumo. El alfincaucho, en este punto en forma de grumo, se transporta a un transportador de
10. grumo y a un refrigerador 66 y subsiguientemente a una embaldora 67 donde puede empaquetarse en balas de 75 libras (aprox. 34 kg). Estas se transportan a través del transportador 69 al almacenamiento. El disolvente y otros productos volátiles eliminados en el expansor se evacúan. - - - - -
15. El fraccionador 43 de recuperación de disolvente y purificación se proyecta (1) para recuperar los monómeros y el disolvente, y (2) para purgar el sistema de butano, acetileno, alcohol y propileno. La parte superior del fraccionador 43 se une a través de la conducción 46 a la torre 70 de residuos pesados. El dímero del butadieno y el moderador, también
20. presentes en la corriente de vapor de los formadores de grumos, y el estireno, si está presente, se separan en la torre de residuos pesados 70 de la que se separan el disolvente y el monómero por la parte superior y se pasan al secador 71 a través de la conducción 72, después de lo cual se reciclan a través de la conducción 30 al tanque 73 de almacenamiento de
25. disolvente, de donde pueden enviarse a través de la conducción 74 a los polimerizadores, si se desea. Si se requiere



un disolvente puro, para uso en la síntesis del catalizador o la dispersión de sodio o en los polimerizadores, puede eliminarse el monómero por un paso de fraccionamiento. - - - -

5. El equipo descrito puede proyectarse para producir de 20.000 hasta 100.000 o más toneladas por año de alfincaucho sobre una base de 100% de goma. Ese puede ser polibutadieno, copolímero de butadieno-isopreno, copolímero de butadieno-estireno o poliisopreno. El copolímero de butadieno-isopreno puede ser aproximadamente de 60 a 98% de butadieno y 40 a 2% de isopreno. El caucho de estireno puede ser aproximadamente del 70 a 98% de butadieno y de 30 a 2% de estireno. El caucho tiene un intervalo de valor Mooney de 20 a 150. - -

15. En el aparato de la Figura 2, se hace pasar un alfin catalizador en forma de una suspensión en un disolvente, por ejemplo una suspensión en hexano desde el tanque 110 de alimentación del catalizador a través de la bomba 112 y la conducción 114 hasta debajo de la superficie del líquido del reactor 116, primero de un grupo de cuatro reactores, 116, 126, 127 y 128 cada uno equipado con un agitador 117. Simultáneamente con la adición del catalizador al reactor 116, se destila butadieno desde el tanque 111 a través de un secador de tamiz molecular 113 y desde aquí se condensa en el condensador 115, y se pasa a la conducción 118 que lleva al tanque de mezclado 119. Simultáneamente con esta adición se introducen también en el tanque de mezclado 119 un moderador de peso molecular, por ejemplo, 1,4-dihidronaftaleno desde el tanque



- que de carga 120 a través de la conducción 121, isopreno o estireno desde el tanque de carga 130 a través de la conducción 132, y disolvente hexano desde el tanque 122 a través del secador 123 y a través de la conducción 134. En el caso
5. de todas las cargas al tanque 119, hay en las conducciones de carga rotámetros 124 que regulan la velocidad de carga de cada componente, haciendo así ajustable la proporción de número, el peso molecular del polímero formado y la concentración del polímero en la disolución. - - - - -
10. El número de referencia 140 indica la camisa que rodea cada reactor a través de la cual puede hacerse circular agua u otro refrigerante para mantener la temperatura de reacción preferentemente de unos 49 a unos 82°C, aunque pueden utilizarse temperaturas superiores o inferiores, por ejemplo,
15. de 38 a 94°C. La mezcla de reacción compuesta de disolvente (hexano), monómero sin reaccionar y moderador se hace pasar por gravedad desde el tanque 119 a través del tubo de rebose 142 al primer reactor 116 donde se añade el catalizador y empieza la polimerización. La mezcla de reacción pasa
20. a través del tubo de rebose 148 a un segundo reactor 126, desde aquí a través de la conducción 149 al tercer reactor 127, y desde aquí a través de la conducción 150 al cuarto reactor 128. Se utilizan aquí cuatro reactores para proporcionar un tiempo de retención adecuado para el procedimiento de polimerización y el control del calor liberado durante la reacción.
25. Los tres primeros reactores operan llenos de líquido. - - -

Si se desea, el procedimiento puede llevarse a ca-



bo en un sólo reactor, proyectado para dar el tiempo de re-
tención deseado, aunque se cree que es preferible utilizar por
lo menos dos reactores para proporcionar una eliminación de
calor efectiva, para permitir una reacción más completa y
5. para obviar la necesidad de la recuperación de monómeros sin
reaccionar. - - - - -

Los agitadores 117 son preferentemente del tipo tur-
bina de velocidad variable por lo que la velocidad puede
ajustarse para dar una buena agitación de acuerdo con la vis-
10. cosidad del polímero. - - - - -

El tiempo de retención en los cuatro reactores in-
dicados puede variar considerablemente, dependiendo de la na-
turaleza del polímero deseado. En muchos casos se ha encontra-
do que es enteramente apropiado un tiempo de retención en ca-
15. da reactor de treinta minutos a una hora, aunque el tiempo de
retención puede extenderse tanto como seis a ocho horas por
reactor. - - - - -

La disolución de alfinpolímero se separa desde el
fondo del último reactor 128 y se carga por la bomba 154 mo-
20. vida por un motor de velocidad variable (no indicado) a tra-
vés de la conducción 156 a una bomba 162 centrífuga de lavado
que se emplea para la operación de lavado. El agua que se uti-
liza para la eliminación de sales solubles en agua, de isopro-
panol y de otras impurezas de la disolución de polímero se
25. hace pasar a través de la conducción 158 y un intercambiador
de calor 160 a la conducción 156 desde la cual entra a la bom



ba 162 centrífuga de lavado junto con la disolución de poli-
mero de los reactores. La temperatura del agua y de las co-
rrientes orgánicas puede variar en un intervalo considerable,
por ejemplo desde 0°C hasta el punto de ebullición del cons-
tituyente de punto de ebullición más bajo de la fase orgáni-
ca. Sin embargo, se prefiere una temperatura del sistema de 49
5. a 66°C. En la bomba centrífuga 162 de lavado se forma una e-
mulsión temporal de agua y de fases orgánicas y de aquí se
pasa a través de la conducción 164 a un decantador 166 donde
10. la fase acuosa más pesada que contiene las sales solubles en
agua, el isopropanol, y otras impurezas se descarga para de-
secharse a través de la conducción 168, mientras que la fase
orgánica más ligera que contiene el producto libre de sal se
descarga a través de la conducción 170 a uno cualquiera de
15. los cuatro tanques 172 de purga de la disolución del producto.
El número 163 indica un conducto de recirculación para recir-
cular líquido acuoso y orgánico a través de la bomba 162 cen-
trífuga de lavado. Si se desea, puede añadirse antioxidante
al producto en este estadio de la operación a través de la
20. conducción 174. - - - - -

De los tanques de purga 172 la disolución de polí-
mero se carga por la bomba 176 a través de la conducción 178
a un eliminador de disolvente 180. - - - - -

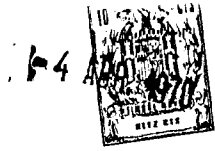
Se hacen pasar agua caliente, conteniendo tensoacti
25. vo aniónico de poli(metilennaftalen)sulfonato (Tamol SN), y
vapor al eliminador de disolvente 180 a través de las con-



ducciones 182 y 184 respectivamente. La operación del eliminador de disolvente es tal que se produce una vaporización con tínua del disolvente por mezcla de la disolución de polímero con agua caliente mientras que simultáneamente se destila con vapor el disolvente, con lo que se forma una suspensión de gru mo de polímero en agua, con un pH de 12. En la realización indicada, el grumo de polímero está en forma de partículas discretas, bien formadas, duras, debido a la presencia del tensoactivo, y rebosa en el nivel de operación del líquido del eliminador de disolvente 180, que puede ajustarse para proporcionar el tiempo de retención requerido para eliminar completamente el disolvente. El grumo se separa a través del tubo de rebose 188 a una operación de tamizado. - - - - -

La suspensión grumo-agua que pasa a través del tubo de rebose 188 se envía al tanque 190 de tamizado del producto en el que se pasa también agua de lavado a través de la conducción 192. El agua se extrae del tanque 190 a través de la conducción 196, y se recicla en parte al eliminador de disolvente 180 y en parte se purga. El grumo de polímero lavado se elimina del tanque tamiz 190, y puede entonces pasarse a subsiguientes estadios tales como secado, molturación y emba l a j e. - - - - -

La cantidad de disolvente utilizado en el procedimiento de la invención es considerable, y es obvio que tal cantidad de disolvente no puede perderse si debe mantenerse una explotación que sea económicamente factible. Por tanto,



el disolvente destilado del eliminador de disolvente 180 y que contiene algo de agua se pasa a través de la conducción 200 y el condensador 202 al separador disolvente-agua 204. En este separador la fase acuosa más pesada sedimenta en el fondo y se pasa a través de la conducción 208 para desecharse, mientras que el disolvente se pasa a través de la conducción 210 al tanque de almacenamiento 212, y de aquí se carga por la bomba 214 a una columna de secado por destilación. - - - -

Los residuos ligeros (ceras y disolvente) se eliminan por la parte superior a través de la conducción 220 a un condensador 221, donde se licúan, y los no condensables incluyendo el monómero se eliminan a través de la conducción 219. El butadieno y en algunos casos el isopreno se recuperan y se reciclan. El líquido condensado se transmite a través de la conducción 222 al decantador 223, donde el agua se separa, y el disolvente se devuelve a través de la conducción 224 a la columna 216. El disolvente líquido se elimina por el fondo de la columna a través de la conducción 205 y se transmite a través de la bomba 207 a la columna 213 de eliminación de residuos pesados. - - - - -

Los residuos pesados se eliminan por el fondo de la columna 213, y si está presente estireno se recupera y recicla; el resto se descarta. Los residuos de disolvente ligero secos se condensan en el condensador 215 y de aquí se llevan a través de la conducción 217 al tanque 218 de almacenamiento de disolvente seco, después de lo cual se reciclan al tanque 122



de carga de disolvente a través de la conducción 225. - - - -

5. El sistema de lavado proporciona un procedimiento simple, eficaz y sumamente flexible para la eliminación de componentes solubles en agua de las corrientes orgánicas que se presentan en el procedimiento de alfinpolimerización continuo de esta invención. Es obvio que, cuando el uso final de un polímero sea uno que no requiera una ausencia sustancial de cenizas, puede omitirse del proceso toda la operación de lavado y puede hacerse pasar la disolución de polímero directamente desde los reactores a la operación de eliminación de disolvente. - - - - -

10.

15. El método de lavado de esta invención logra un contacto íntimo de la fase de polímero ^{orgánico} con la fase acuosa cargando la fase de polímero orgánico y la fase acuosa en una zona central desde la que las corrientes son impelidas centrifugamente radialmente hacia fuera a alta velocidad contra una zona de colección periférica que rodea la zona central mencionada. Las corrientes se convierten así en una emulsión por la violenta fuerza radial impulsora y después se envían como una corriente única a una zona de descarga, y se dividen en dos partes, una de las cuales se recicla a la zona central para un nuevo mezclado con nueva carga, mientras que la otra parte en forma de emulsión se pasa a un área de decantación para la separación de la manera como se describió anteriormente. - - - -

20.

25. El agua se conserva montando dos o más de los sistemas de lavado que acabamos de describir en serie. En esta rea



lización la emulsión formada por la fuerza radial impulsora en una primera zona se divide en dos corrientes, una de las cuales se recicla a la zona central para un nuevo mezclado. La segunda corriente se decanta y la fase orgánica parcialmente lavada se usa como carga para un segundo estadio de la operación para ponerse en contacto íntimo con nueva agua. La fase acuosa decantada de este segundo estadio se usa como líquido de lavado para la fase orgánica cruda del primer estadio. -

5.

10.

15.

En contraste con los métodos de lavado de polímero de técnicas anteriores que usaban medios de lavado con tanques agitados y requerían períodos de mezcla de media hora a varias horas, el método de lavado presente requiere un tiempo de mezcla del orden de segundos. Además, en muchos casos el método de lavado presente evita la necesidad de desactivación del catalizador, de precipitación del polímero y de adición de agentes que rompan la emulsión antes de la decantación, pasos que generalmente se requieren en los métodos de técnicas anteriores. - - - - -

20.

Los siguientes Ejemplos representan realizaciones preferidas de la invención. - - - - -

EJEMPLO 1

Un copolímero de butadieno-isopreno se preparó de acuerdo con el procedimiento siguiente. - - - - -

Se cargaron 400 libras (aprox., 181 kg) de sodio lí-



quido a aproximadamente 115°C en el tanque 5 de preparación de la dispersión de sodio, y se añadieron 1200 libras (aprox., 543 kg) de isooctano desde el almacenamiento 14 a través de la conducción 3 bajo una presión de 35 psig. (aprox., 2,45 kg/cm²), después de lo cual el sodio se dispersó a 115°C por medio del molino Gaulin 8 para formar una dispersión uniforme.

Se preparó un alfin catalizador cargando 1950 libras (aprox., 883 kg/cm²) de isooctano al reactor 16 de síntesis del catalizador, y después de lo cual se añadieron 550 libras (aprox., 249 kg) de la dispersión de sodio y 120 libras (aprox. 54 kg) de alcohol isopropílico con agitación y refrigeración para mantener aproximadamente 66°C. El alcohol se añadió durante un período de tres horas. Una tercera parte del sodio se convirtió así en isopropóxido de sodio. Después, se añadieron 190 libras (aprox., 86 kg) de cloruro de butilo durante un período de cinco horas, convirtiendo la mayor parte del sodio restante en cantidades equimoleculares de butil sodio y cloruro sódico. Después que se completó la adición de cloruro de butilo, la reacción se completó agitando durante otra hora. -

Seguidamente, se añadieron 95 libras (aprox., 43 kg) de propileno, que convirtió el butil sodio en alil sodio, con formación de butano como subproducto. Este se retuvo en el sistema. - - - - -

El catalizador así preparado se cargó al primer reactor 31 a través de la conducción 23 a una velocidad de 240 libras (aprox., 109 kg) por hora. Se cargó continuamente butadie



no seco a través de las conducciones 24 y 33 a una velocidad de 480 libras (aprox., 217 kg) por hora, e isopreno seco a través de las conducciones 26 y 33 en una cantidad de 120 libras (aprox., 54 kg) por hora. Se añadió 1,4-dihidronaftaleno como moderador a una velocidad de 3,5 libras (aprox., 1,6 kg) por hora, e isooctano a una velocidad de 4260 libras (aprox., 1930 kg) por hora. Todas las corrientes se cargaron a aproximadamente 38°C. - - - - -

Los seis reactores 31 y 31' se enfriaron con agua a 30°C, para mantener una temperatura de reacción de 66 a 71°C en cada uno de los reactores, que se hacían trabajar llenos de líquido. La presión en los reactores era de 50 psig. (aprox., 3,5 kg/cm²). La mezcla de reacción se cargó en secuencia de reactor en reactor, y el recorrido total y el tiempo de reacción a través de toda la serie de seis fué de cinco horas. - -

El afluente de los polimerizadores que contenía 10% en peso de alfincaucho a 66°C, se pasó al tanque 39 donde se mezcló con 0,25% de Tamol SN (poli (metilennaftalen) sulfonato sódico), y después se cargó a la conducción 40 a una velocidad de 5100 libras (aprox., 2310 kg) por hora al primer eliminador de disolvente 41, donde se mezcló con dos veces y media su volumen de agua caliente a 88°C. Se inyectó vapor a un régimen de 10 lbs./lb. (10 kg/kg) para calentar la suspensión a una temperatura de 100°C mientras se agitaba intensamente la mezcla. El isooctano se evaporó instantáneamente junto con butadieno, isopreno, isopropanol y propileno. Aproximadamente un 95% del total disolvente se eliminó en el primer



5. eliminador. Las corrientes de vapor en la conducción 42 eran aproximadamente de 4100 libras (aprox., 1857 kg) por hora. El isooctano, el butadieno y el isopreno se secaron, condensaron y separaron en el fraccionador 43, y se reciclaron. El dímero del butadieno se eliminó en la columna 70 de residuos pesados y se purgó. - - - - -

10. Se formó un grumo de caucho en agua de un 5% en peso, con un pH de 12. El grumo estaba en forma de partículas duras, discretas, que no mostraban ninguna tendencia a pegarse unas con otras o con el equipo. El grumo se sacó del fondo del eliminador 41 a través de la conducción 48, y se envió al segundo estadio eliminador disolvente o formador de grumos 41', donde se repitió la destilación de vapor. El contenido en disolvente del grumo al principio de este estadio era aproximadamente de un 10% en peso, basado en el contenido en caucho. La suspensión acuosa de caucho que salía de este formador de grumos tenía el contenido en disolvente reducido a un 1% en peso, y un pH de 12,5. La corriente de vapor en la conducción 42 contenía esencialmente todos los hidrocarburos presentes originalmente en el grumo, y además propileno y alcohol isopropílico formados por hidrólisis del catalizador. El grumo de caucho contenía sólo pequeñas cantidades de moderador de peso molecular y de disolvente. - - - - -

15.

20.

25. La suspensión de grumos desde el eliminador de disolvente 41' se pasó a través del separador de tamiz 52, que eliminó el grumo de caucho que flotaba en la superficie del reci



piente. El líquido de la parte inferior se recicló al primer formador de grumos 41. - - - - -

- El grumo de caucho en forma de pequeñas partículas duras que contenían aproximadamente un 60% en peso de agua se
5. rastrilló, y se introdujo en el tamiz de desaguado 56, donde se puso en contacto con una corriente de agua fría a una velocidad de aproximadamente 13 galones (aprox., 49l) por minuto. Esto enfrió el grumo, impidiendo la obturación del tamiz y reduciendo el contenido en sal. El flujo que salía por la parte inferior, que consistía en agua y una pequeña cantidad de partículas finas de caucho, se bombeó al sedimentador 55 de partículas finas, donde el grumo de caucho rebosó por la parte superior del recipiente volviendo al tamiz 56. El flujo de la parte inferior se purgó. El grumo de caucho descargado del
 10. tamiz se cargó por medio del transportador 60 al expulsor 61, que redujo el contenido en agua por compresión de tornillo de 60% a aproximadamente 9%. El grumo de caucho entró entonces al expansor 64 donde, por compresión a varios centenares de psi. (varias docenas de atmósferas), se calentó el caucho a
 15. aproximadamente 166°C, de manera que al descargarlo del expansor, se evaporaron instantáneamente agua como vapor y disolvente. El producto se embolsó después en la embaladora 67, y estaba listo para su distribución. El producto tenía un peso molecular de aproximadamente 200.000 y un valor Mooney de 50. -
 - 20.



EJEMPLO 2

5. Utilizando equipo de la naturaleza descrita en la Figura 2, se inició la puesta en marcha cargando monómero, moderador y disolvente al tanque de mezcla 119. Cuando éste había rebosado al primer reactor 116, se empezó la carga de catalizador, utilizando una suspensión de alfincatalizador en isooctano conteniendo isopropóxido de sodio, alil sodio y cloruro sódico, preparado como en el Ejemplo 1. - - - - -

10. Se cargaron butadieno e isopreno o estireno a las velocidades indicadas en la Tabla que sigue. Se utilizó 1,4-dihidronaftaleno como moderador del peso molecular y se cargó al primer reactor a la velocidad indicada, para dar un polímero con un valor Mooney de 75 a 90. Se añadió isooctano adicional de manera que la concentración final del alfinpolímero fuera de un 8 a 8,5 por ciento. Cuando el reactor 116 estuvo lleno de líquido, la disolución empezó a fluir al segundo reactor 126 y cuando este reactor estuvo lleno, el material rebosó al tercer reactor 127 y después al último reactor 128. La agitación en el tanque de mezcla 119 se mantuvo a 150 rpm. y en todos los reactores se mantuvo a 200 rpm. Cuando dos de los tanques 172 estuvieron a un nivel de operación, se puso en marcha el sistema de recuperación del producto. - - - - -

25. Se formó una disolución de Tamol SN (sal sódica de poli (metilennaftalen) sulfonato) en agua caliente, se cargó en



el eliminador de vapor 180, en cantidad suficiente para proporcionar 0,25% de Tamol SN en peso de alfinpolímero. Resultó un grumo de partícula pequeña, dura. - - - - -

5. Operando por espacio de varios días y con varios períodos de tiempo en cada día, se obtuvieron, en la preparación de copolímeros butadieno-estireno y butadieno-isopreno, con las condiciones indicadas, los resultados indicados en las Tablas I y II siguientes: - - - - -

T A B L A I

RESUMEN DE DATOS DE PRODUCCION - 80% BUTADIENO - 20% ISOPRENO

	1	2	3	4	5	Total
Día	22,0	24,0	24,0	24,0	17,0	111,0
Horas en la corriente	272	281	278	278	214	1323
Butadieno cargado - lbs. (1)	12,34	11,72	11,58	11,58	12,60	11,91
Velocidad media de carga - lbs./h	73,2	68,4	75,2	70,4	54,0	341
Isopreno cargado - lbs.	3,33	2,85	3,13	2,93	3,17	3,07
Velocidad media de carga - lbs./h	345	350	353	348	268	1664
Total de monómeros cargados - lbs.	15,7	14,6	14,7	14,5	15,8	15,0
Velocidad media de carga - lbs./h	78,8:21,3	80,4:19,6	78,7:21,3	79,8:20,2	79,9:20,1	79,5:20,5
Relación butadieno - isopreno	110	138	152	136	112	648
Catalizador cargado - lbs.	5,00	5,75	6,34	5,67	6,57	5,84
Velocidad media de carga - lbs./h	0,37	0,39	0,43	0,39	0,42	0,39
Promedio lbs. catalizador/lb. monómero	0,92	0,92	1,02	0,92	0,58	4,36
1,4-Dihidronaftaleno cargado - lbs	0,0042	0,038	0,042	0,038	0,034	0,039
Velocidad media de carga - lbs./h	0,0031	0,0026	0,0029	0,0026	0,0022	0,0026
Promedio lbs. 1,4-dihidronaftaleno/ lb. monómero	3195	3466	3737	3554	2581	16,533
Isooctano C cargado - lbs.	145	144	156	148	152	149
Velocidad media de carga - lbs./h	3572	3856	4134	3942	2881	18,386
Carga total en los reactores - lbs.	8,25	9,07	8,54	8,83	9,31	9,05
Monómeros cargados - % de la carga total	Temperatura media de los reactores - °C					
	No. 1	32,78	32,78	32,22	32,78	32,78
	No. 2	53,34	56,66	56,66	55,55	57,22
	No. 3	52,23	57,22	56,10	55,0	55,55
	No. 4	52,23	58,33	57,22	56,10	56,66
	No. 5	42,22	47,78	45,55	43,89	45,0
	-	-	-	-	-	1433
	-	-	-	-	-	66,1
	-	-	-	-	-	75-90



(1) 1 libra = 0,45 kg

T A B L A I I

RESUMEN DE DATOS DE PRODUCCION - 85% BUTADIENO - 15% ESTIRENO

	1	2	3	4	5(6)	Total
Día	22,6	22,5	24,0	20,7	28,0	117,8
Horas en la corriente	254	262	292	251	318	1377
Butadieno cargado - lbs. (1)	11,25	11,64	12,15	12,15	11,37	11,69
Velocidad media de carga - lbs./h	43,8	43,9	46,0	38,6	50,1	222,4
Estireno cargado - lbs.	1,94	1,95	1,92	1,87	1,79	1,
Velocidad media de carga - lbs./h	298	306	337	289	368	1599
Total de monómeros cargados - lbs.	13,19	13,59	14,07	14,02	13,16	13,58
Velocidad media de carga - lbs./h	85,3:14,7	85,7:14,3	86,4:13,6	86,7:13,3	86,4:13,6	86,1:13,9
Relación butadieno - estireno	107	112	130	132	134	615
Catalizador cargado - lbs.	4,73	4,97	5,43	6,39	4,78	5,23
Velocidad media de carga - lbs./h	0,36	0,37	0,39	0,46	0,36	0,38
Promedio lbs. catalizador/lb. monómero	2,27	2,57	2,62	2,42	3,15	13,03
1,4-Dihidronaftaleno cargado - lbs.	0,10	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11
Velocidad media de carga - lbs./h	0,0076	0,0084	0,0078	0,0084	0,0085	0,0081
Promedio lbs. 1,4-dihidronaftaleno/lb. monómero	2923	2895	2911	2436	3085	14,249
Isooctano cargado - lbs.	129	129	121	118	110	121
Velocidad media de carga - lbs/h	3253	3235	3288	2766	3495	16,036
Carga total en los reactores - lbs.	9,16	9,45	10,26	10,48	10,50	9,97
Monómeros cargados - % de la carga total	No. 1 27,78	27,28	27,78	27,22	29,44	28,33
Temperatura media de los reactores - °C	No. 2 55,55	56,66	53,33	53,89	56,10	55,0
	No. 3 53,88	56,66	56,66	55,55	58,89	56,66
	No. 4 51,11	54,44	55,55	53,34	57,78	54,44
	No. 5 47,22	46,67	47,22	46,67	48,33	47,22
Caucho recuperado - lbs.	-	-	-	-	-	1400
Rendimiento - %	-	-	-	-	-	87,5
Intervalo de valor Mooney	-	-	-	-	-	60-65

(1) 1 libra = 0,45 kg





5. La siguiente descripción se refiere a las Figuras 3 y 4 y a los Ejemplos 3 y 4 y describe la realización de la presente invención en la que se utilizan simultáneamente una sal de metal alcalino de tensoactivo aniónico y un tensoactivo no iónico orgánico de polioxialquilenglicol. - - - - -

La Figura 3 muestra un sistema formador de grumos que puede operar continuamente o de manera discontinua para la preparación de grumos de polímeros de tipo caucho. - - -

10. La Figura 4 muestra un sistema formador de grumos que puede operar de manera continua o discontinua para la preparación de grumos de polímero de tipo caucho. - - - - -

15. El cemento de caucho, por ejemplo cemento de alfincaucho, que contiene aproximadamente un 7 a 15% en peso de caucho fluye desde los reactores de polimerización a través de la conducción 307 al tanque 308 de mezcla de alfincemento. Se añaden tensoactivo aniónico y no iónico al tanque 308. La mezcla se carga continuamente al primero de los dos eliminadores de disolvente, 311 y 311'. Se mezcla con agua caliente reciclada que entra a través de la conducción 317 de manera que se forma una suspensión de alfincemento en agua. La mezcla resultante que tiene un pH de 10 a 14 entra en el eliminador de disolvente 311, un recipiente equipado con un agitador 327 y una conducción de colección 312 por la parte superior que lleva al condensador-fraccionador, para el reciclado de disolvente, si se desea. El agua está suficiente caliente para

20.

25.



- evaporar instantáneamente algo de disolvente. El vapor se inyecta a través de la conducción 319 para efectuar una destilación de vapor y para calentar la mezcla a una temperatura de unos 96°C, mientras la mezcla se agita. Sustancialmente no se forma espuma, mientras que los vapores de disolvente escapan a través de la conducción 312. Se forma una suspensión de grumos de alfincaucho y el grumo está en forma de partículas discretas, bien formadas, duras, debido a la presencia de tensoactivo. La suspensión de caucho se elimina por la parte inferior y se envía a través de la conducción 318 al segundo estadio eliminador de disolvente 311', que es similar al primer estadio. La mayor parte del disolvente se elimina en el primer estadio y el caucho que entra en el segundo estadio tiene por ejemplo un contenido en disolvente del orden de 5 a 10% en peso, basado en el contenido de alfincaucho. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

El eliminador 311' opera a una temperatura de por lo menos 100°C y preferentemente entre 104 y 110°C bajo una ligera presión positiva. Se inyecta directamente también vapor en este recipiente a través de la conducción 319. Esencialmente no se forma espuma. Se elimina una suspensión acuosa de alfincaucho del orden de un 2 a un 6% en peso de caucho a través de la conducción 320. El contenido en disolvente del caucho en este punto es del orden del 1% en peso, basado en el alfincaucho. - - - - -

20.

La corriente de vapor de producto en la conducción 312 contiene el vapor no condensado y esencialmente todos los

25.



hidrocarburos que estaban presentes a excepción del caucho. Además, contiene propileno, formado por descomposición del al fin catalizador con agua para formar hidróxido sódico. También contiene alcohol isopropílico, formado por hidrólisis del iso propóxido de sodio. El grumo de caucho contiene una pequeña cantidad de disolvente. La cantidad de disolvente en el grumo en este estadio debería mantenerse en un mínimo mediante ajuste apropiado de las condiciones de arrastre de vapor. - -

10. La suspensión desde la conducción 320 entra a un separador 321 equipado con un rastrillo mecánico 322, de manera que el grumo de caucho que flota en la superficie de este recipiente puede ser recogido. El agua alcalina de la parte inferior de este recipiente, que está relativamente libre de grumo de caucho, se recicla al eliminador 311 a través de las 15. conducciones 323, 324 y 317. Además, para impedir la acumulación de sales, se purga una parte y se reemplaza por agua de dilución que entra por la conducción 324. - - - - -

20. El grumo de caucho que está presente en forma de pequeñas partículas y que contiene aproximadamente un 60% en peso de agua y que se rastrilla entra en un separador de tamiz de desagüado 325 a través de un conducto 326. En el conduc to, el grumo de caucho se pone en contacto con una corriente de agua. La adición de agua en este punto reduce el contenido en tensoactivo residual y en sal del grumo de caucho. El flujo in ferior que sale del tamiz consiste esencialmente en agua que 25. contiene una pequeña cantidad de partículas finas de caucho y



5. se separa y bombea a un sedimentador secundario 328 de partículas finas. El grumo de caucho se deja que rebose por la parte superior de este recipiente y que vuelva a través de la conducción 329 al tamiz separador 325. El flujo inferior saliente consiste en agua que contiene sales disueltas y se purga. - - - - -

10. El grumo de alfincaucho que se descarga del separador 325 se carga mediante un transportador 330 a un expulsor 331. El expulsor por medio de una compresión de tornillo reduce el contenido en agua desde aproximadamente un 60% a menos de aproximadamente un 15% en peso. El agua descargada del expulsor se devuelve al sedimentador 328 de partículas finas a través de la conducción 332. El caucho desde el expulsor pasa a través de la conducción 333 y entra a un expansor 334. Aquí, por compresión y calentamiento por camisa, el caucho se calienta de manera que el agua se descarga como vapor y el disolvente se evapora instantáneamente. Mediante los inyectores 335 se suministra una corriente de aire caliente de purga para arrastrar los vapores de agua y cualquier disolvente e impedir la condensación en el grumo. El alfincaucho en este punto en forma de grumo se transporta a un transportador de grumo y a un refrigerador 336 y subsiguientemente a una embaladora 337 donde puede empaquetarse en balas de 75 libras (aprox., 34 kg). Estas se transportan por medio del transportador 339 al almacenamiento. El disolvente y otros productos volátiles eliminados en el expansor se evacúan. - - - - -

15.

20.

25.

La Figura 4 muestra otra realización de un sistema



de arrastre de vapor útil para la formación continua o discontinua de un grumo de polímero de tipo caucho. - - - - -

- La disolución de polímero de tipo caucho, por ejemplo, un alfinpolímero preparado a partir de un alfincatalizador de sodio, se carga desde la zona de reacción al eliminador de disolvente 480 a través de la conducción 478. Se hace pasar agua caliente que contiene tensoactivo aniónico y tensoactivo no iónico y vapor al eliminador de disolvente 480 a través de las conducciones 482 y 484, respectivamente. La operación del eliminador de disolvente es tal que produce una vaporización continua del disolvente por mezcla de la disolución de polímero con agua caliente, mientras destila simultáneamente con vapor el disolvente, con lo que se forma una suspensión alcalina de pH 10 a 14 del grumo de polímero en agua. Esencialmente no se forma espuma. En la realización indicada, el grumo de polímero que está en forma de partículas discretas, bien definidas, duras, debido a la presencia de los tensoactivos, rebosa en el nivel de operación del líquido del eliminador de disolvente 480, que puede ajustarse para proporcionar el tiempo de retención requerido para eliminar completamente el disolvente. El grumo se separa a través del tubo de rebosado 488 a una operación de tamizado. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La suspensión grumo-agua que pasa a través del tubo de rebosado 488 se envía a un tanque 490 de tamizado de producto en el que se hace pasar también agua a través de la conducción 492. El agua se elimina del tanque 490 a través de la
- 25.



conducción 496 y en parte se recicla al eliminador de disolven-
 te 480 y en parte se purga. El grumo de polímero lavado se
 elimina del tanque de tamizado 490 y puede entonces hacerse
 pasar a través de estadios subsiguientes tales como secado,
 5. molturación y embalaje. - - - - -

La cantidad de disolvente utilizada en el procedi-
 miento de la invención es considerable, y es obvio que tal
 cantidad de disolvente no puede perderse si se debe mantener
 una explotación económicamente factible. Por lo tanto, el di-
 10. solvente destilado desde el eliminador de disolvente 480 y
 que contiene algo de agua se pasa a través de la conducción
 4100 y el condensador 4102 al separador de disolvente-agua
 4104. En este separador la fase acuosa más pesada sedimenta en
 el fondo y se pasa a través de la conducción 4108 para dese-
 15. charse, mientras que el disolvente líquido se hace pasar para
 un tratamiento ulterior y reciclado. - - - - -

Los siguientes Ejemplos representan realizaciones
 preferidas de la presente invención. - - - - -

EJEMPLO 3

20. Se prepara un copolímero butadieno-isopreno de acuer-
 do con el procedimiento siguiente. - - - - -

Se preparó un alfinccatalizador como sigue: Se mez-
 claron con agitación y refrigeración para mantener aproximada-
 mente unos 65°C, 1950 libras (aprox., 883 kg) de isooctano,



550 libras (aprox., 249 kg) de la dispersión al 25% de sodio en isooctano, y 120 libras (aprox., 54 kg) de alcohol isopropílico. El alcohol se adicionó durante un período de tres horas. Una tercera parte del sodio se convirtió así en isopropóxido sódico. Entonces, se adicionaron 190 libras (aprox., 86 kg) de cloruro de butilo durante un período de cinco horas, convirtiendo la mayor parte del sodio restante en cantidades equimoleculares de butil sodio y cloruro sódico. Después que la adición de cloruro de butilo se hubo completado, la reacción se completó por agitación durante otra hora. - -

Seguidamente, se adicionaron 95 libras (aprox., 43 kg) de propileno, convirtiendo el butil sodio en alil sodio, con formación de butano como subproducto. Este fué retenido en el sistema. Vease el Ejemplo 1 de la patente U.S. No. 3.223.691 para el procedimiento de preparación de alfincatalizadores sódicos. - - - - -

El catalizador así preparado se cargó al primer reactor de una zona de reacción de estadios múltiples a una velocidad de 240 libras (aprox., 109 kg) por hora. Se cargó continuamente butadieno seco a una velocidad de 480 libras (aprox., 217 kg) por hora, e isopreno seco a una velocidad de 120 libras (aprox., 54 kg) por hora. Se añadió 1,4-dihidronaftaleno como moderador a una velocidad de 3,5 libras (aprox., 1,6 kg) por hora y se cargó isooctano a aproximadamente 38°C. - - - - -

Cada uno de los seis reactores se mantuvo a una tem



peratura de reacción de 54 a 60°C y se operó lleno de líquido. La presión en los reactores era de 50 psig. (aprox., 3,5kg/cm²). La mezcla de reacción se cargó en secuencia de reactor a reactor y el recorrido y tiempo de reacción totales a través de toda la serie de seis fué de cinco horas. - -

5. El efluente del polimerizador que contenía 10% en peso de alfincaucho a 60°C se mezcló con 0,25% en peso de polímero de Tamol SN (poli (metilennaftalen)sulfonato sódico) y con 0,25% de Pluronic L-61 (polioxipropilenoetilenglicol) y entonces referido a la Figura 3) se cargó a través de la conducción 310 a una velocidad de 5.100 libras (aprox., 2310 kg) por hora al primer eliminador de disolvente 311, donde se mezcló con dos veces y media su volumen de agua caliente a 88°C. Se inyectó vapor a una velocidad de 10 lbs./lb. (10 kg/kg) para calentar la suspensión a una temperatura de 104°C mientras se agitaba intensamente la mezcla. Esencialmente no se formó espuma. El isooctano se evaporó instantaneamente, junto con butadieno, isopreno, isopropanol y propileno. Aproximadamente un 95% del disolvente total se eliminó en el primer eliminador. Las corrientes de vapor en la conducción 312 eran aproximadamente de 4100 libras (aprox., 1.857 kg) por hora. El isooctano, butadieno e isopreno se eliminaron por la parte superior, se secaron, se condensaron, se separaron y se reciclaron. - - - - -

10. Resultó una suspensión de grumos de caucho en agua de aproximadamente un 5% en peso con un pH de 11. El grumo estaba en forma de partículas discretas, duras, que no mostraban ninguna tendencia a pegarse unas con otras o con el equipo.



- El grumo se sacó por el fondo del eliminador 311 a través de la conducción 318 y se envió al segundo estadio eliminador de disolvente o formador de grumo 311', donde se repitió la destilación de vapor. De nuevo no se formó esencialmente ninguna
5. espuma. El contenido en disolvente del grumo al principio de este estadio era aproximadamente del 10% en peso, basado en el contenido de caucho. La suspensión acuosa de caucho que salía de este formador de grumo tenía el contenido en disolvente reducido a un 1% en peso. La corriente de vapor en la
10. conducción 312 contenía esencialmente todos los hidrocarburos originalmente presentes en el grumo, y además propileno y alcohol isopropílico formados por hidrólisis del catalizador. El grumo de caucho contenía sólo pequeñas cantidades de moderador del peso molecular y de disolvente. - - - - -
15. La suspensión de grumos desde el eliminador de disolvente 311' se pasó a través del separador tamiz 322, eliminando el grumo de caucho que flotaba en la superficie del recipiente. El líquido en la parte inferior se recicló al primer formador de grumo 311. - - - - -
20. El grumo de caucho en forma de pequeñas partículas duras que contenían proximadamente un 60% en peso de agua se rastrilló y se hizo entrar en el tamiz de desaguado 326, donde se puso en contacto con una corriente de agua fría a una velocidad de aproximadamente 13 galones (aprox., 49 l) por
25. minuto. Esto enfrió el grumo, impidió la obturación del tamiz y redujo el contenido en sal. El flujo que salía por la parte



inferior, que consistía en agua y una pequeña cantidad de partículas finas de caucho, se bombeó al sedimentador de partículas finas 325, donde el grumo de caucho rebosó desde la parte superior del recipiente volviendo al tamiz 326. El flujo que salía por la parte inferior se purgó. El grumo de caucho descargado desde el tamiz se cargó mediante el transportador 330 al expulsor 331, que redujo el contenido en agua por compresión de tornillo desde un 60% a menos de aproximadamente el 15%. El grumo de caucho entró entonces al expansor 334 donde, por compresión a varios centenares de psi. (varias docenas de atmósferas) se calentó el caucho a aproximadamente a 166°C de manera que por descarga del expansor se eliminó instantáneamente el agua como vapor y el disolvente. Entonces el producto se embolsó en la embaladora 337 y estaba listo para la distribución. El producto tenía un peso molecular de aproximadamente 200.000 y un valor Mooney de 50. - - - - -

El procedimiento anterior se repitió, pero omitiendo el 0,25% de Pluronic L-61. El grumo de caucho era satisfactorio. Sin embargo, el eliminador se llenó de espuma lo que redujo sustancialmente la producción del sistema. - - - - -

EJEMPLO 4

Se prepararon copolímeros de butadieno-isopreno y de butadieno-estireno bajo las condiciones indicadas en la Tabla que sigue. Se utilizó 1,4-dihidronaftaleno como moderador del peso molecular y se cargó al reactor a la velocidad



5. indicada para dar un polímero con un valor de Mooney de 75 a 90. Se añadió isooctano adicional de manera que la concentración final de alfinpolímero fuera de un 8 a 8,5 por ciento. La mezcla de reacción se sometió al arrastre de vapor utilizando el aparato de la Figura 4. - - - - -

10. Se formó una disolución de Tamol 731 (sal sódica del copolímero de anhídrido maleico y diisobutileno) y Pluronic L-61 (polioxipropilenoetilenglicol) en agua caliente y se cargó al eliminador de vapor 480 (referido a la Figura 4) en cantidad suficiente para proporcionar un 0,25% de Tamol 731 y 0,25% de Pluronic L-61 en peso de alfinpolímero. La suspensión de grumos tenía un pH de unos 12. Se evitó el espumado y resultaron grumos de partículas pequeñas duras. -

15. Operando por espacio de varios días y en los períodos de tiempo de cada día se obtuvieron en la preparación de copolímeros butadieno-estireno y butadieno-isopreno, con las condiciones indicadas, los resultados indicados en las Tablas 3 y 4 siguientes: - - - - -

T A B L A III

RESUMEN DE DATOS DE PRODUCCION - 80% BUTADIENO - 20% ISOPRENO

	1	2	3	4	5	Total
Día	22,0	24,0	24,0	24,0	17,0	111,0
Horas en la corriente	272	281	278	278	214	1323
Butadieno cargado - lbs. (1)	12,34	11,72	11,58	11,58	12,60	11,91
Velocidad media de carga - lbs./h	73,2	68,4	75,2	70,4	54,0	341
Isopreno cargado - lbs.	3,33	2,85	3,13	2,93	3,17	3,07
Velocidad media de carga - lbs./h	345	350	353	348	268	1664
Total de monómeros cargados - lbs.	15,7	14,6	14,7	14,5	15,8	15,0
Velocidad media de carga - lbs./h	78,8:21,3	80,4:19,6	78,7:21,3	79,8:20,2	79,9:20,1	79,5:20,5
Relación butadieno - isopreno	110	138	152	136	112	648
Catalizador cargado - lbs.	5,00	5,75	6,34	5,67	6,57	5,84
Velocidad media de carga - lbs./h	0,37	0,39	0,43	0,39	0,42	0,39
Promedio lbs. catalizador/lb. monómero	0,92	0,92	1,02	0,92	0,58	4,36
1,4-Dihidronaftaleno cargado - lbs.	0,042	0,038	0,042	0,038	0,034	0,039
Velocidad media de carga - lbs./h	0,0031	0,0026	0,0029	0,0026	0,0022	0,0026
Promedio lbs. 1,4-dihidronaftaleno/lb. monómero	3195	3466	3737	3554	2581	16,533
Isooctano C cargado - lbs.	145	144	156	148	152	149
Velocidad media de carga - lbs./h	3572	3856	4134	3942	2881	18,386
Carga total en los reactores - lbs.	8,25	9,07	8,54	8,83	9,31	9,05
Monómeros cargados - % de la carga total	No.1	32,78	32,78	32,22	32,78	32,78
Temperatura media de los reactores - °C	No.2	53,34	56,66	55,55	57,22	57,22
	No.3	52,23	56,10	55,0	56,66	55,55
	No.4	52,23	57,22	56,10	58,33	56,66
	No.5	42,22	47,78	45,55	43,89	45,0
Caucho recuperado - lbs.	-	-	-	-	-	1433
Rendimiento - %	-	-	-	-	-	66,1
Intervalo de valor Mooney	-	-	-	-	-	75-90

(1) 1 libra = 0,45 kg.



T A B L A IV

RESUMEN DE DATOS DE PRODUCCION - 85% BUTADIENO - 15% ESTIRENO

	1	2	3	4	5(6)	Total
Horas en la corriente	22,6	22,5	24,0	20,7	28,0	117,8
Butadieno cargado - lbs. (1)	254	262	292	251	318	1377
Velocidad media de carga - lbs./h	11,25	11,64	12,15	12,15	11,37	11,69
Estireno cargado - lbs.	43,8	43,9	46,0	38,6	50,1	222,4
Velocidad media de carga - lbs./h	1,94	1,95	1,92	1,87	1,79	1,89
Total de monómeros cargados - lbs.	298	306	337	289	368	1599
Velocidad media de carga - lbs./h	13,19	13,59	14,07	14,02	13,16	13,58
Relación butadieno - estireno	85,3:14,7	85,7:14,3	86,4:13,6	86,7:13,3	86,4:13,6	86,1:13,9
Catalizador cargado - lbs.	107	112	130	132	134	615
Velocidad media de carga - lbs./h	4,73	4,97	5,43	6,39	4,78	5,23
Promedio lbs. catalizador/lb. monómero	0,36	0,37	0,39	0,46	0,36	0,38
1,4-Dihidronaftaleno cargado - lbs.	2,27	2,57	2,62	2,42	3,15	13,03
Velocidad media de carga - lbs./h	0,10	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11
Promedio lbs. 1,4-dihidronaftaleno/ lb.monómero	0,0076	0,0084	0,0078	0,0084	0,0085	0,0081
Isooctano cargado - lbs.	2923	2895	2911	2436	3085	14,249
Velocidad media de carga - lbs./h	129	129	121	118	110	121
Carga total en los reactores - lbs.	3253	3235	3288	2766	3495	16,036
Monómeros cargados - % de la carga total	9,16	9,45	10,26	10,48	10,50	9,97
Temperatura media de los reactores - °C	No.1 27,78	27,78	27,78	27,22	29,44	28,33
	No.2 55,55	56,66	53,33	53,88	56,10	55,0
	No.3 53,88	56,66	56,66	55,55	58,89	56,66
	No.4 51,11	54,44	55,55	53,33	57,78	54,44
	No.5 47,22	46,67	47,22	46,67	48,33	47,22
Caucho recuperado - lbs.	-	-	-	-	-	1400
Rendimiento - %	-	-	-	-	-	87,5
Intervalo de valor Mooney	-	-	-	-	-	60-65

(1) 1 libra = 0,45 kg





Finalmente se hace notar que, con objeto de cumplir con lo preceptuado por la vigente Ley sobre patentes, permitiendo al mismo tiempo una más fácil interpretación de las Figuras de los planos anexos, se han incluido en aquéllas

5. ciertos símbolos cuya equivalencia se indica a continuación:
- Z.A. = Zona A; Z.B. = Zona B; Z.C. = Zona C; E.alc = entrada de alcohol; E.Na = Entrada de Na; E.dil. = Entrada de diluyente; E.mon. = entrada de monómeros; E. H₂O = entrada de H₂O; P. H₂O . purga de H₂O; S. alfcauc. emdo = salida alfincaucho embalado; R.pes. = residuos pesados; P. but. acet. prop. alc.= purga de butano, acetileno, propileno y alcohol; P. pol. b. p. m. = purga de polímero de bajo peso molecular; Cat. = catalizador; Mod. = moderador; Butad. = butadieno; Cond. = condensador; Isop. o estir. = isopreno o estireno; Disol. = disolvente;
10. Secor. = secador; Sist. carg. = sistema de carga; polim. = polimerización; Tanq. p. cem. = tanques de purga de cemento; E. antox. = entrada antioxidante; Grum. = grumo; Tam. = tamiz; Secad. = secado; El. disol. - Form. grum. = Eliminador de disolvente - formador de grumos; Banb. = banbury;
15. Rod. = rodillos; Cauc. a emdo. = caucho al embalado; Alm. disol. = almacenaje del disolvente; H.= húmedo; Sec. = seco; Vap. = vapor de agua; R. Lig. = residuos ligeros; Decor. = decantador; a proc. = al proceso; Purif. disol. = purificación del disolvente; E. disolón. polim. = entrada de disolución polimérica;
20. S. vol. = salida de productos volátiles. - - - - -
- 25.



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Mejoras en los procedimientos de polimerización, y más particularmente en los procedimientos para la recuperación de polímero de tipo caucho en forma de partículas duras y discretas de grumo,, de una disolución de reacción en un disolvente no acuoso inerte y volátil que contiene un catalizador de metal alcalino hidrolizable con agua para formar un hidróxi
10. do de metal alcalino, caracterizadas por mezclar la disolución de polímero de tipo caucho con agua y destilar con vapor dicha mezcla de agua y de disolución de polímero para eliminar los materiales volátiles de la mezcla, llevándose a cabo la destilación con vapor en presencia de una cantidad dentro del inter
15. valo de un 0,02 a un 2% en peso de polímero de una sal de metal alcalino de un tensoactivo aniónico que contiene grupos -COOM, -SO₃M o -OSO₃M, representando M un metal alcalino, sobre un núcleo alifático o aromático hidrofóbico con unos 10 a
20. unos 40 átomos de carbono, suficiente para obtener una dispersión de partículas duras y discretas de grumo del polímero de tipo caucho en agua, y para espumar la fase acuosa alcalina durante el arrastre de vapor. - - - - -

25. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la mencionada destilación con vapor se lleva a cabo



adicionalmente en presencia de un tensoactivo orgánico no iónico de polioxialquilenglicol en una cantidad de un 0,02 a un 2% en peso del polímero, suficiente para inhibir la formación de espuma durante el arrastre de vapor, y porque el mencionado catalizador de metal alcalino se hidroliza para incrementar el

5. pH de la fase acuosa, al mezclar el polímero de tipo caucho con agua hasta por lo menos 10. - - - - -

10. 3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque la disolución de polímero de tipo caucho contiene un catalizador de metal alcalino en cantidad suficiente para incrementar el pH de la fase acuosa hasta unos 11-14 cuando se hidroliza con agua durante el arrastre de vapor. - - - - -

15. 4.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el tensoactivo aniónico es un poli(metilennaftalen) sulfonato de metal alcalino. - - - - -

5.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el tensoactivo no iónico es un polioxietilenoxipropilenglicol. - - - - -

20. 6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque el tensoactivo aniónico es una sal sódica de un copolímero de di-isobutileno y anhídrido maleico. - - - - -

7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque el tensoactivo no iónico es un polioxietilenoxipropilenglicol. - - - - -

25. 8.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el catalizador es un alfinocatalizador. - - - - -



- 9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque el alfincatalizador consta de un compuesto sódico de un metil-N-alquilcarbinol y un compuesto alquencil sódico.
5. 10.- Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque el alfincatalizador es alil sodio-isopropóxido sódico-cloruro sódico. - - - - -
- 11.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el polímero es un homopolímero de butadieno. - - -
10. 12.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el polímero es un copolímero de butadieno e isopreno. - - - - -
- 13.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el polímero es un homopolímero de isopreno. - - -
15. 14.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el polímero es un copolímero de butadieno y estireno. - - - - -
- 15.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el arrastre de vapor se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de unos 80 a unos 120°C. - - - - -
20. 16.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque la concentración de polímero en la disolución de reacción está dentro del intervalo de un 1 a un 35% en peso.
- 17.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque la disolución de polímero de tipo caucho se mezcla



con agua caliente a unos 80 hasta unos 100°C lo que produce la separación de material volátil de la disolución de alfinpolímero. - - - - -

- 18.- Mejoras en los procedimientos de polimerización, y más particularmente en los procedimientos continuos para la preparación de alfinpolímeros a partir de monómeros alfinpolimerizables, del tipo que comprende mezclar continuamente monómero no saturado orgánico alfinpolimerizable, alfincatalizador, moderador de peso molecular y disolvente, para formar una mezcla de reacción esencialmente libre de cationes metálicos polivalentes, efectuar continuamente la polimerización de alfinmonómero a una temperatura elevada, eliminar continuamente los materiales volátiles con inclusión del monómero sin reaccionar, polímero de bajo peso molecular volátil y disolvente de la mezcla de reacción de alfinpolímero enfriando rápidamente la mezcla de reacción en agua y destilar con vapor dichos materiales volátiles de la dispersión resultante, con lo que se forma un grumo de alfinpolímero y una suspensión en agua, y después recuperar disolvente y, si se desea, monómero, para volverlos a utilizar, y lavar y secar el alfinpolímero, caracterizadas por formar la suspensión de grumos en presencia de un 0,02 a un 2% en peso de polímero de una sal de metal alcalino de un tensoactivo aniónico suficiente para obtener una dispersión de partículas de grumo discretas y duras del polímero de tipo caucho en agua y por espumar la fase acuosa alcalina durante el arrastre de vapor. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

19.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas además por formar la suspensión de grumos en presencia de



un 0,02 a un 2% en peso de polímero de un tensoactivo no ióni-
co para eliminar la formación de espuma durante el arrastre
de vapor, y porque la suspensión de grumos de alfinpolímero
en agua tiene un pH superior a 10. - - - - -

5. 20.- Mejoras según la reivindicación 18, caracteri-
zadas porque el tensoactivo aniónico es una sal de metal alca-
lino de un poli(alquilen-naftalen)sulfonato aniónico, teniendo
el alquilenlo de uno a cuatro átomos de carbono y siendo la
cantidad del mismo de 0,05 a un 2% en peso. - - - - -

10. 21.- Mejoras según la reivindicación 18, caracteri-
zadas porque el peso molecular del polímero se controla sola-
mente por ajuste de la proporción de moderador del peso mole-
cular, mientras se mantienen relativamente constantes las con-
diciones de la reacción, la proporción de catalizador y las
15. otras variables del proceso. - - - - -

22.- Mejoras según la reivindicación 18, caracteri-
zadas porque la polimerización se efectúa a una temperatura
dentro del intervalo de unos 4 a unos 94°C. - - - - -

20. 23.- Mejoras según la reivindicación 18, caracteri-
zadas porque el alfincatalizador es alil sodio-isopropóxido
sódico-cloruro sódico. - - - - -

24.- Mejoras según la reivindicación 18, caracteri-
zadas porque el moderador del peso molecular es un componente
dihidroaromático. - - - - -

25. 25.- Mejoras según la reivindicación 18, caracteri-
zadas porque el componente dihidroaromático es un dihidronaf



taleno. - - - - -

26.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque el monómero es butadieno. - - - - -

5. 27.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque el monómero es isopreno. - - - - -

28.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque los monómeros son butadieno e isopreno. - - - - -

29.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque los monómeros son butadieno y estireno. - - - - -

10. 30.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque la destilación con vapor se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de unos 80 a unos 120°C. - -

15. 31.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque el alfincatalizador y la dispersión de sodio utilizada para fabricar el alfincatalizador se preparan en el mismo disolvente empleado para la reacción de polimerización del alfinmonómero, y el disolvente se recicla a todos los tres pasos. - - - - -

20. 32.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque el moderador está en una cantidad dentro del intervalo de un 0,1 a un 10%. - - - - -

25. 33.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque la cantidad de monómero empleado se calcula de modo que dé una concentración de alfinpolímero en la disolución de reacción dentro del intervalo de un 2 a un 15% en peso.



- 34.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque se produce un alfinpolímero de un valor Mooney de 20 a 150, aproximadamente. - - - - -
5. 35.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque los productos volátiles se eliminan por contacto con agua caliente de unos 80 a unos 120°C. - - - - -
- 36.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas porque el tensoactivo aniónico es un poli(metilennaftalen) sulfonato de metal alcalino. - - - - -
10. 37.- Mejoras según la reivindicación 19, caracterizadas porque el tensoactivo no iónico es un polioxietilenoxipropilenglicol. - - - - -
- 38.- Mejoras según la reivindicación 19, caracterizadas porque la concentración de polímero en la mezcla de reacción está dentro del intervalo de un 2 a un 25% en peso. - - -
15. 39.- Mejoras según la reivindicación 18, caracterizadas por mezclar continuamente un alfinmonómero no saturado orgánico, alfincatalizador, moderador del peso molecular y disolvente y en hacer pasar continuamente la mezcla a través de una zona de reacción mientras se efectúa la polimerización del alfinmonómero a una temperatura elevada a la que tiene lugar la reacción mientras se controla el peso molecular por medio de la cantidad seleccionada de moderador del peso molecular, eliminar de la zona de reacción la mezcla de reacción que contiene el alfinpolímero con un valor Mooney de por lo menos el 70% del valor Mooney deseado y una concentración de alfinpolímero de un
- 20.
- 25.



2 a un 15% en peso, enfriar continuamente la mezcla de reacción mezclándola con agua que contiene un tensoactivo aniónico de poli(alquilemmaftalen)sulfonato, teniendo el alquilenos de uno a cuatro átomos de carbono, y una temperatura de unos 80 a unos 120°C, inyectar vapor a la mezcla de reacción, e hidrolizar el alfin catalizador y separar y recuperar los materiales volátiles con inclusión del monómero sin reaccionar, del polímero de bajo peso molecular volátil, y del disolvente a partir de la mezcla de reacción del alfinpolímero enfriada rápidamente, para formar una suspensión de grumos con un pH superior a unos 10, separar y recuperar el monómero y el disolvente para volverlos a utilizar, y lavar y secar el alfin caucho. - - - - -

40.- Mejoras según la reivindicación 39, caracterizadas porque se prepara un alfin catalizador en un disolvente inerte, para uso en el proceso, a partir de sodio suspendido en un disolvente inerte, metil-n-alquilcarbinol y olefina, y se recuperan también en la destilación con vapor dicho disolvente, el carbinol y la olefina, y por lo menos se recicla el disolvente. - - - - -

41.- Mejoras según la reivindicación 39, caracterizadas porque el agua también se recicla. - - - - -

42.- "MEJORAS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE POLIMERIZACIÓN". - - - - -

25. Todo ello conforme se describe y reivindica en la

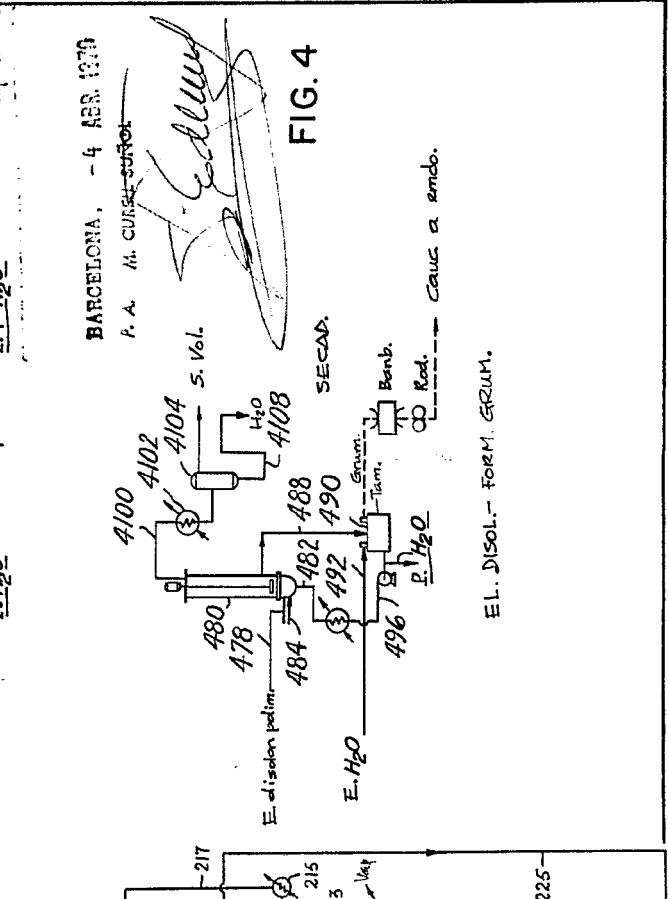
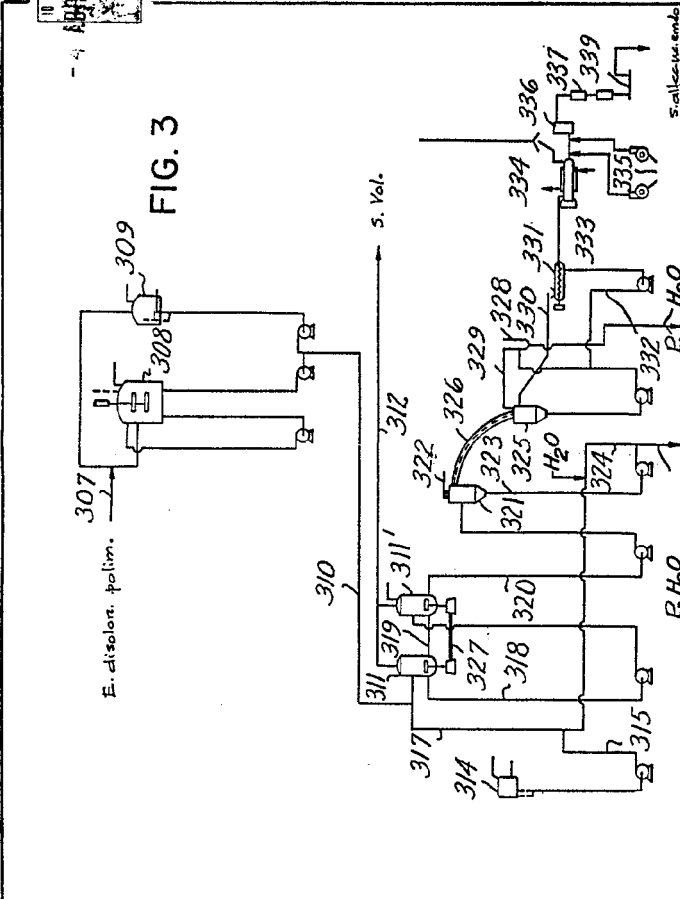
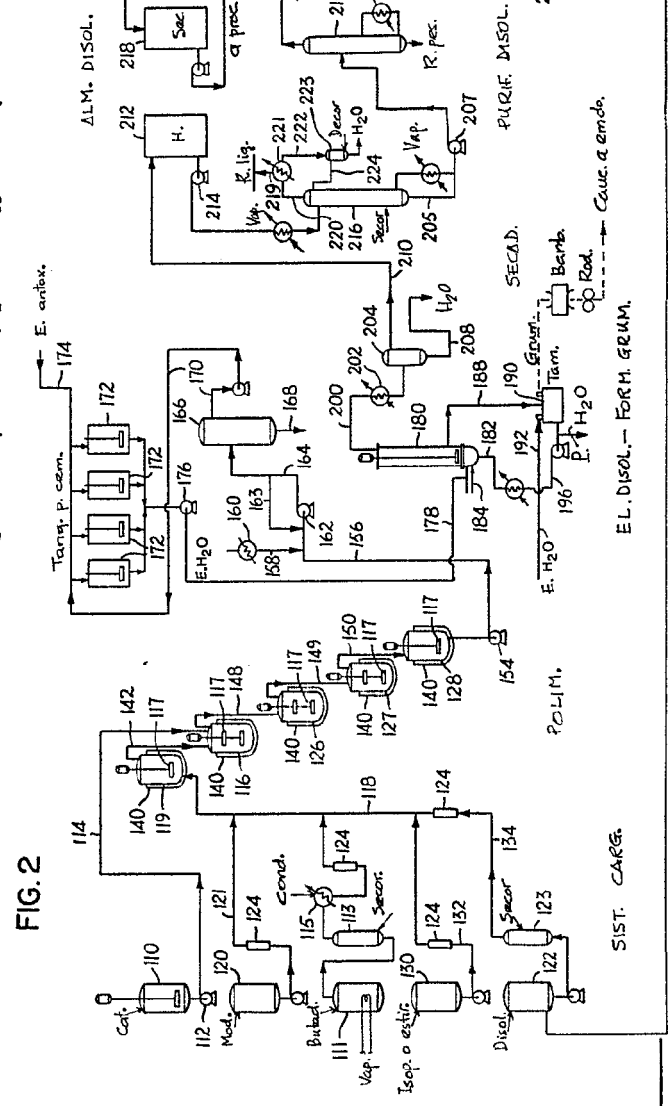
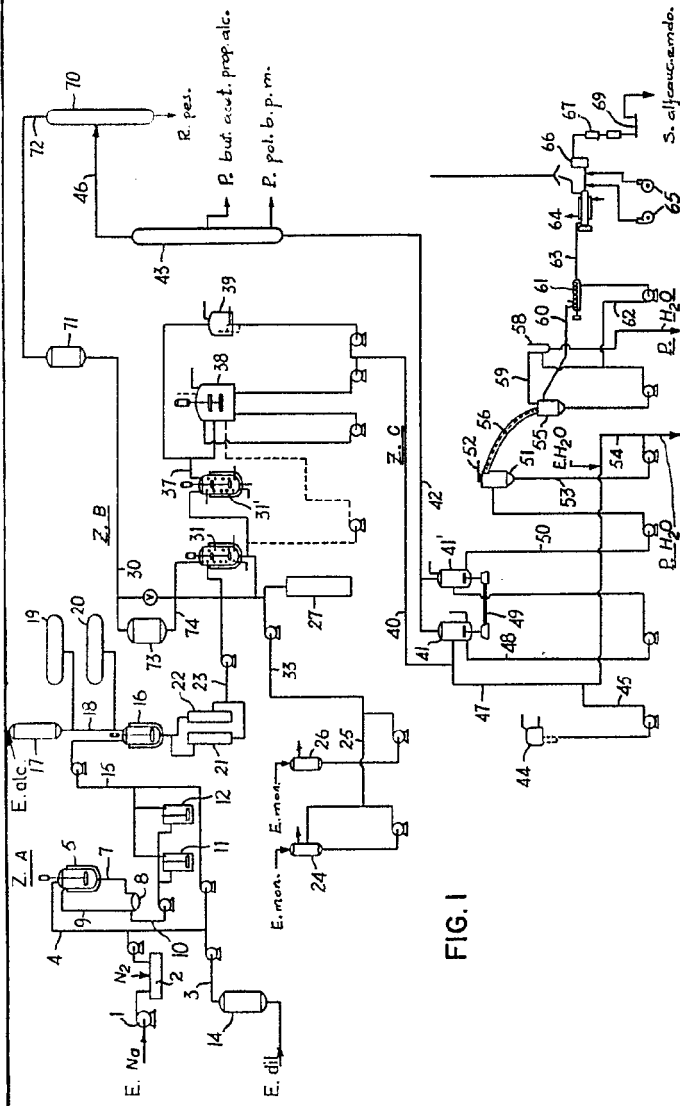


presente memoria que consta de cien hojas, foliadas y mecano
grafiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibu
jos que la ilustra.

BARCELONA, -4 ABR. 1970

P. A. M. CURELL SUÑOL

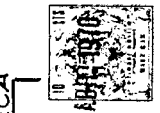
mp/ma.



BARCELONA, - 4 ABR. 1970
P. A. M. CURSSE-SUPROT

[Signature]

E.L. DISOL.- FORM. GRUM.
SECAD.
Bamb.
Rad.
Causa a embdo.



NATIONAL DISTILLERS
AND CHEMICAL CORPORATION

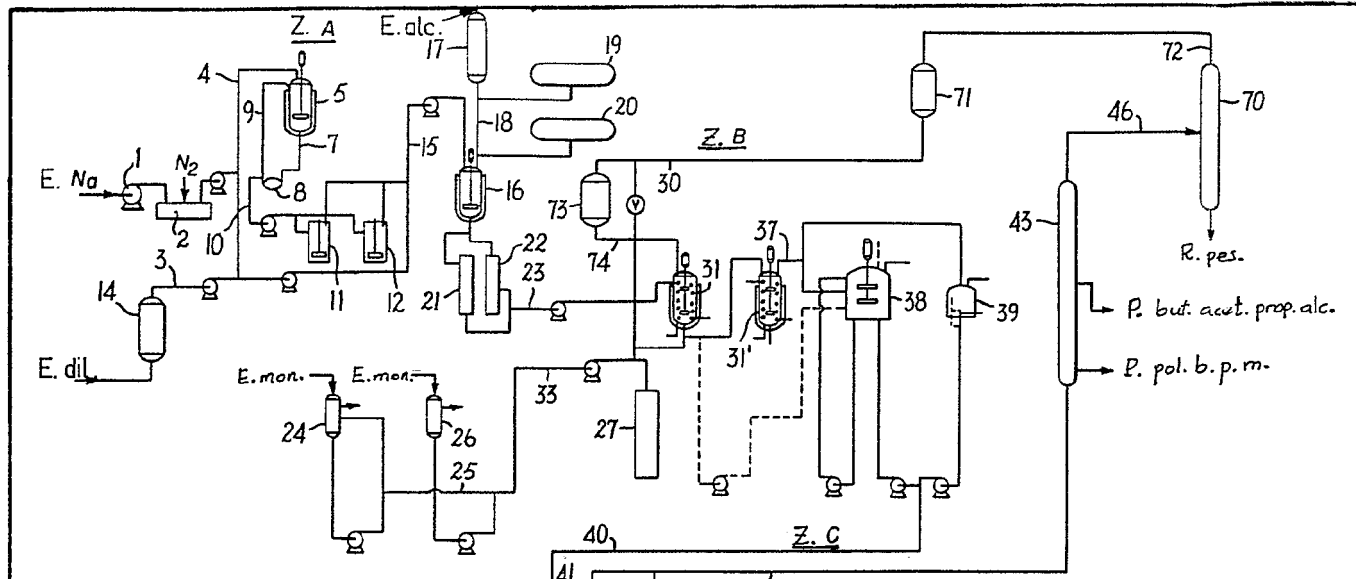


FIG. 1

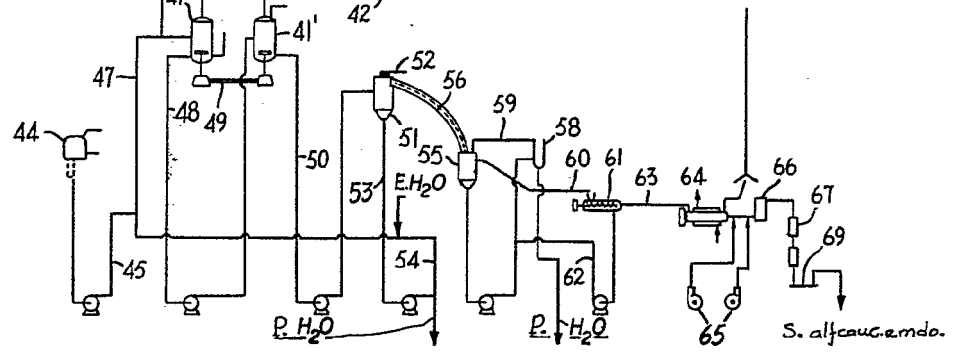
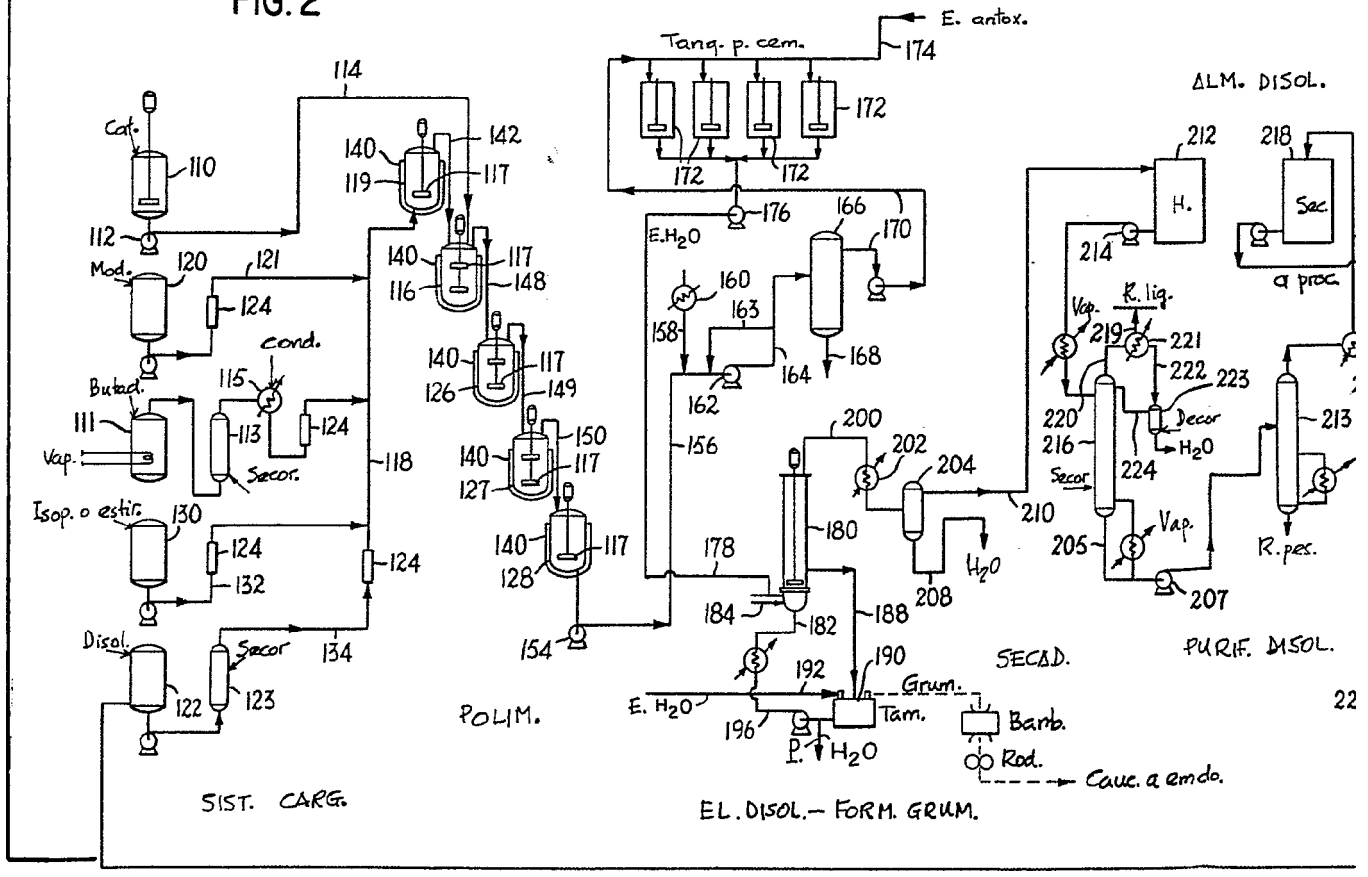
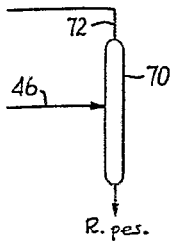


FIG. 2





- P. but. acet. prop. alc.
- P. pol. b. p. m.

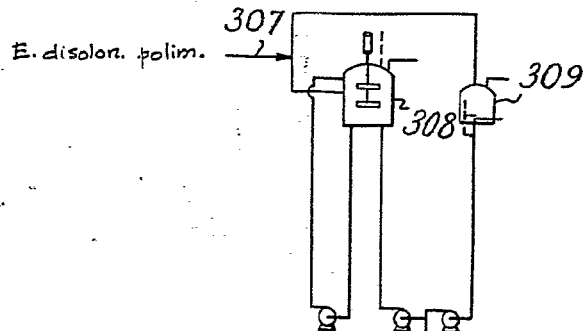
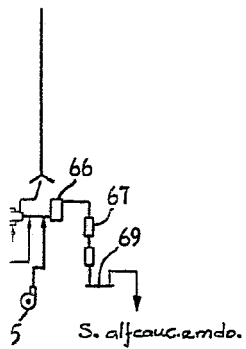
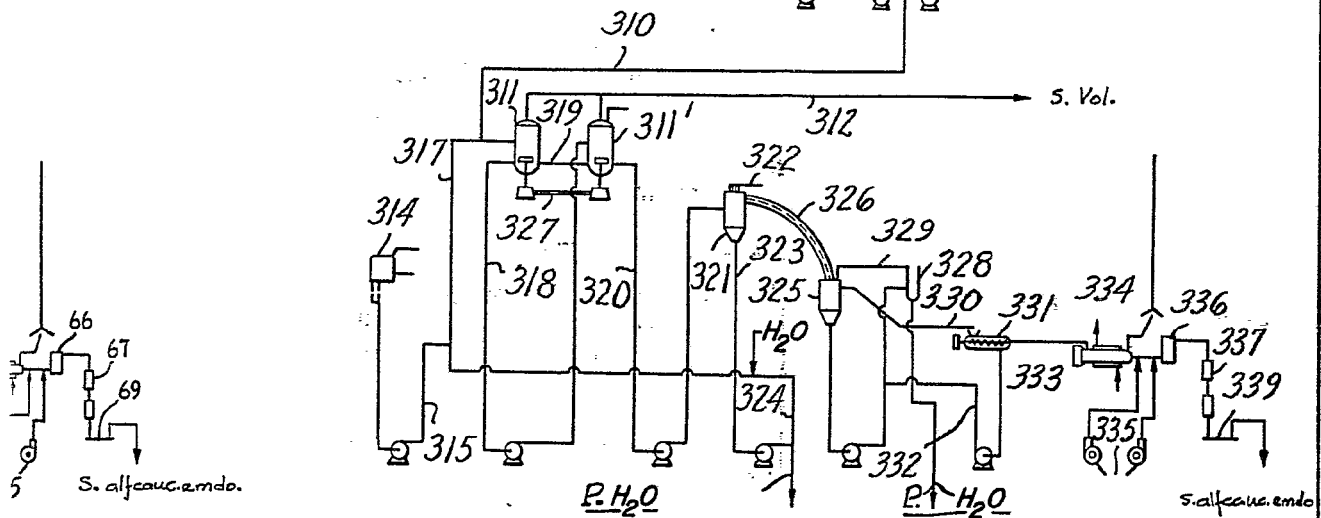
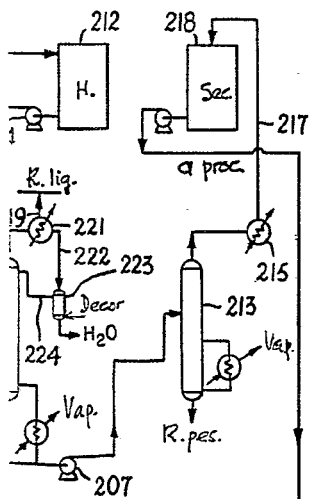


FIG. 3



ALM. DISOL.



PURIF. DISOL.

ue. a emdo.

BARCELONA, - 4 ABR. 1970

P. A. M. CURELL SUÑOL

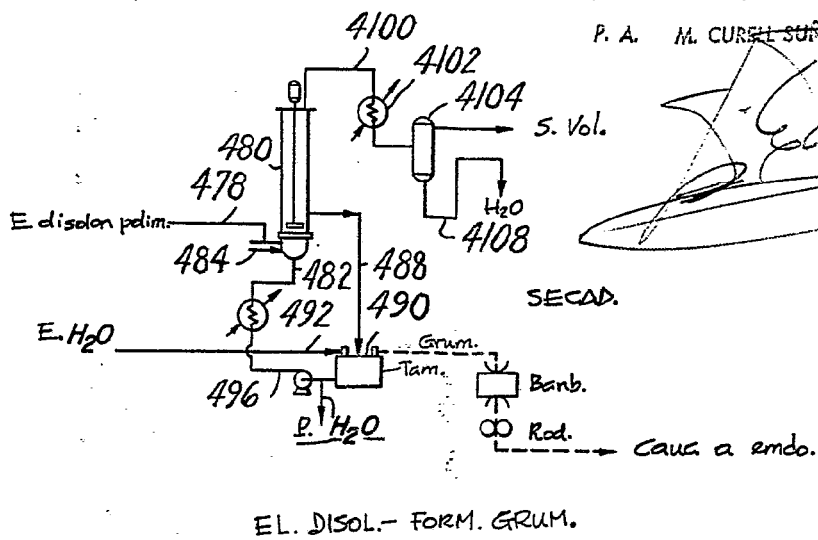


FIG. 4

EL. DISOL.- FORM. GRUM.