

382376

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 428-Sp

382376

SECCION	CLASIFICACION
CLASE C-06	SUBCLASE E

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción continua, libre de disolvente, de copolímeros segmentados de 1,3-dienos y compuestos vinílicos aromáticos.

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

5. La solicitud de patente holandesa publicada 6.906.453 (correspondiente a la solicitud USA Nº de serie 812.080 de 1 de abril de 1.969) se relaciona con un procedimiento para la producción continua de copolímeros segmentados de 1,3-dienos y com-



- puestos vinílicos aromáticos con iniciadores de organolitio, en el cual la reacción de copolimerización se lleva a cabo en ausencia de disolventes en extruders de doble husillo o de husillo múltiple, auto-limpiantes.
5. El hecho de que la reacción se efectúe en ausencia de disolventes y la conversión casi completa de los monómeros representan las principales ventajas de este procedimiento. El procedimiento se efectúa generalmente en extruders de doble husillo o de husillo múltiple auto-limpiantes.
10. Operando en ausencia de disolventes, es posible obtener unos rendimientos en volumen-tiempo considerablemente más elevados y evitar todas las etapas de elaboración normalmente implicadas en la polimerización en solución.
15. Se ha descubierto ahora que el procedimiento descrito en la patente principal puede perfeccionarse significativamente introduciendo una mezcla de reacción que comprende una 1,3-diolefina, un compuesto vinílico aromático y un prepolímero capaz de ulterior polimerización predominantemente formado de la 1,3-diolefina, al extruder con husillo de polimerización en lugar de una mezcla de los monómeros a polimerizar.
20. Por consiguiente, la presente invención cubre un procedimiento para la producción continua, libre de disolvente, de copolímeros segmentados de 1,3-dienos y compuestos vinílicos aromáticos con iniciadores de organolitio en extruders de doble husillo o de husillo múltiple auto-limpiantes según la solicitud de patente alemana P 1.770.261.3 en donde una
- 25.
- 30.

-3- 382376



- mezcla de reacción que comprende una 1,3-diolefina, un compuesto vinílico aromático y un prepolímero capaz de ulterior polimerización, el cual está formado predominantemente de la 1,3-diolefina, se introduce en el extruder de doble husillo o de husillo múltiple.
5. La producción en volumen-tiempo del extruder con husillo de polimerización se incrementa considerablemente por esta mejora en el procedimiento.
10. Los prepolímeros capaces de ulterior polimerización conocidos como "polímeros vivos", pueden prepararse por polimerización de una mezcla de 1,3-diolefina, compuesto vinílico aromático e iniciador de organolitio en un recipiente de reacción hasta una conversión del 10 al 30%. De este modo se forma, como ya es conocido a partir de la polimerización en solución de estos componentes, un polímero consistente predominantemente en 1,3-diolefina que contiene átomos de litio terminales y que es, por consiguiente, capaz de ulterior polimerización. La mezcla de reacción de este prepolímero y los monómeros aún sin reaccionar se introducen luego en el extruder con husillo de polimerización, opcionalmente adicionando a continuación más iniciador.
15. Por ejemplo, puede emplearse como recipiente de reacción para la reacción de polimerización un tubo sellado o un recipiente de reacción sellado equipado con un mecanismo de agitación. Este recipiente deberá ser capaz de calentarse y enfriarse. En los casos en los que es deseable llevar a cabo
- 20.
- 25.
- 30.

382376

-4-



la reacción de polimerización en forma continua, su volumen deberá ascender a 0,5-20 veces el volumen libre del extruder con husillo de polimerización siguiente. La reacción de prepolimerización puede realizarse igualmente discontinuamente.

5.

El grado de conversión en la reacción de prepolimerización deberá ser tal que la solución prepólimera (viscosa) pueda introducirse aún bajo presión o por medio de una bomba adecuada en el extruder con husillo de polimerización. Puesto que la viscosidad de la solución está gobernada no solamente por la conversión sino que también por la cantidad de iniciador y el valor Mooney requerido del producto final y por la composición de la mezcla de monómeros, el gra-

10.

do necesario de conversión en la reacción de prepolimerización deberá ser determinado caso a caso. En general, pueden manejarse conversiones de hasta el 30% en peso, basado en la mezcla de monómeros de partida. En cualquier caso, el grado de conversión en la reacción de prepolimerización deberá ser inferior a la cantidad en peso en la que está presente la 1,3-diolefina en la mezcla monómera de partida, es decir, la copolimerización en segmentos de los monómeros vinílicos aromáticos no deberá comenzar todavía.

15.

20.

25.

La reacción de prepolimerización es fácil de llevar a cabo en forma continua. El recipiente de reacción para la reacción de prepolimerización se llena continuamente con la mezcla monómera que contiene iniciador, super-enfriada, de 1,3-diolefina y compuesto vinílico aromático. Los componentes de

30.

382376



- reacción pueden desde luego introducirse separadamente en la relación requerida, en cuyo caso el iniciador puede opcionalmente estar disuelto en la 1,3-diolefina. El grado requerido de conversión en la
5. reacción de prepolimerización se ajusta a través de la temperatura de reacción la cual a su vez deberá mantenerse constante durante un ciclo de trabajo mediante un sistema de calentamiento/refrigeración de temperatura controlada. La temperatura de reacción
10. se gobierna no solo por el grado requerido de conversión sino también por el tiempo de residencia promedio de la mezcla de reacción en el recipiente de reacción. Generalmente es de 45 a 55°C, dependiendo del tiempo de residencia y también del volumen del
15. recipiente de reacción. El grado de conversión puede variarse naturalmente si es necesario durante un ciclo de trabajo elevando o disminuyendo la temperatura de reacción.

20. En los casos en los que se prepara el prepolímero en forma discontinua, la reacción de polimerización se detiene en el grado requerido de conversión mediante rápido enfriamiento de la mezcla de reacción y "congelación" para los fines de usos ulteriores.

25. Ejemplos de 1,3-diolefinas adecuadas, incluyen a 1,3-butadieno, isopreno y piperileno. Compuestos vinílicos aromáticos adecuados incluyen, por ejemplo, estireno, 3-metilestireno, 3-etilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno y divinilbenceno.
30. En general, las combinaciones adecuadas de monómeros

382376



-6-

consisten en una 1,3-diolefina y un compuesto vinílico aromático. Desde luego, es posible también el combinar una mezcla de 1,3-diolefinas con un compuesto vinílico aromático o mezcla de compuestos vinílicos aromáticos con una 1,3-diolefina o mezclas de ambas clases. El 1,3-butadieno y el estireno representan una combinación de monómeros preferida.

5.

En general, la 1,3-diolefina y el compuesto vinílico aromático se emplean en una relación en peso de 1:10 a 10:1.

10.

Naturalmente, los monómeros o la mezcla monómera ha de secarse con el fin de que el contenido en agua de la mezcla monómera sea inferior a 20 ppm y preferiblemente inferior a 10 ppm. Esto se consigue, en forma conocida, tanto por adsorción como azeotrópicamente. En adición, deberán efectuarse las oportunas etapas para separar otras sustancias protón-activas o sustancias en el componente diénico, en adición al agua.

15.

Los compuestos de organolitio adecuados para utilizarse como iniciadores corresponden a la fórmula general $R(Li)_x$ en la que R representa un radical alifático, cicloalifático o aromático o un radical alifático mono- o poli-insaturado de valencia x, siendo x un entero de 1 a 4. Los siguientes compuestos se mencionan como ejemplos: metil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, n-decil-litio, ciclohexil-litio, fenil-litio, naftil-litio, 4-fenil-butil-litio, 4-butilciclohexil-litio, 1,4-dilitio-butano, 1,20-dilitio-eicosano, 1,4-dilitio-ciclohexano,

20.

25.

30.

382376

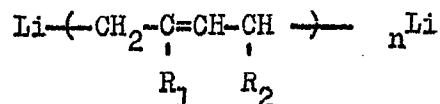


10. 1970

-7-

1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,4-dilitio-2-buteno,

α - ω -dilitio-oligo-1,3-dienos de fórmula general:



en la que R_1 y R_2 representan H ó R_1 es H cuando R_2 es CH_3 y viceversa; 1,2,5-trilitio-naftaleno, 1,5,10,

5. 20-tetralitio-eicosano y otros. El iniciador de organolitio se añade en cantidades del orden de 0,05 a 5 miliequivalentes de Li por 100 g. de mezcla monómera, dependiendo de las relaciones de monómeros y de cualesquiera impurezas en la mezcla de reacción y del tamaño molecular requerido de los copolímeros.
- 10.

La elección del iniciador de litio está gobernada no solo por la solubilidad y reactividad si-

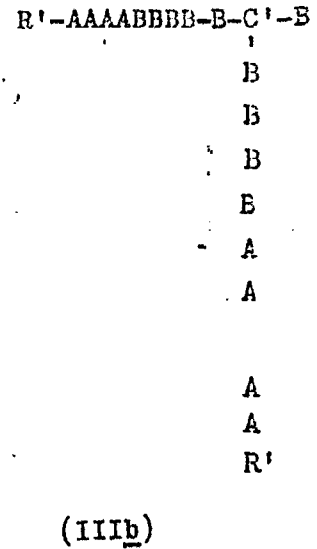
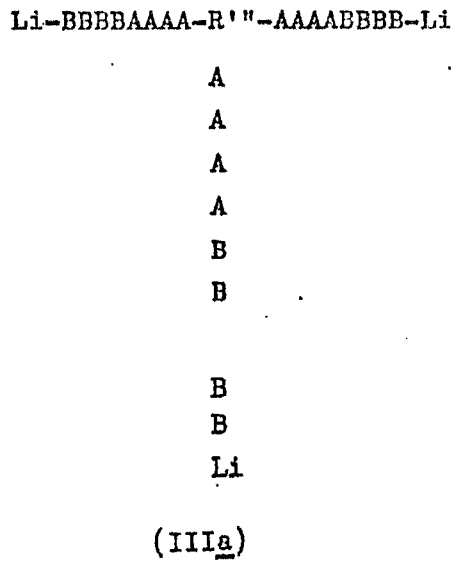
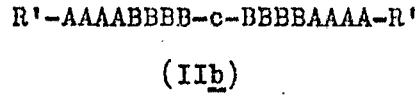
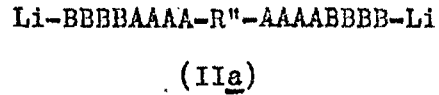
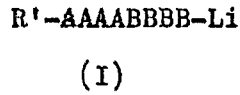
no también por la secuencia requerida de segmentos

en el copolímero. Si AAAA es el segmento polímero con-

15. sistente predominantemente en 1,3-diolefina, BBEE el segmento polímero del compuesto vinílico aromático y $R_n\text{Li}_n$ el iniciador de organolitio de funcionalidad n

(n representa la valencia del radical R y el número de átomos de litio y con preferencia es de 1 a 4),

20. se obtienen copolímeros en bloque de fórmula I con un iniciador monofuncional ($R^i\text{Li}$), copolímeros en bloque de fórmula IIa con un iniciador bifuncional ($R''\text{Li}_2$) y copolímeros en bloque de fórmula IIIa con un iniciador trifuncional ($R'''\text{Li}_3$) y así sucesivamente:
- 25.



5. Si se desea invertir la secuencia de segmentos según las fórmulas IIb y IIIb, una pluralidad de copolímeros en bloque de fórmula (I) se acoplan con un agente de acoplamiento bifuncional o polifuncional (c, c') [véase más abajo]. Como ya se ha expuesto en la patente principal, la inversión de la secuencia de segmentos puede conseguirse también a través de un procedimiento en una sola etapa.

382376



-9-

El procedimiento según la invención puede utilizarse también en los casos en los que las longitudes de los segmentos en el copolímero son acortadas por la adición de pequeñas cantidades de éter a la mezcla de polimerización a través de una distribución de los monómeros más o menos estadística.

5.

La forma en la cual se lleva a cabo el procedimiento según la invención se describe con detalle a continuación con referencia a la versión mostrada en el dibujo adjunto. Los monómeros, 1,3-diolefina M_1 , compuesto vinílico aromático M_2 y opcionalmente uno o más monómeros M_x de estas clases de compuestos, se introducen en un reactor preliminar 1,

10.

tanto en forma de una mezcla enfriada de composición específica en la que el iniciador (1) está disuelto, como individualmente en una relación específica, en cuyo caso el iniciador se disuelve en la 1,3-diolefina. El reactor preliminar está equipado con un agitador efectivo y con un sistema de calentamiento y refrigeración regulado a través de la temperatura de

15.

reacción. La mezcla de monómero-prepolímero "vivo" se introduce en un extruder de polimerización 3 por medio de una bomba de engranajes 2, ajustándose el régimen de introducción a la cantidad en la que los monómeros son introducidos en el reactor preliminar.

20.

25.

El extruder con husillo de polimerización es un extruder de doble husillo auto-limpiante. Los árboles de husillo de acero al cromo que giran en la misma dirección son de doble rosca y engranan entre sí. Su diámetro exterior es de 32 mm y su diámetro de núcleo

30.

382376

-10-

1 AG



- de 24 mm con un paso de 12 mm. El extruder tiene un volumen de reacción libre de alrededor de 450 ml. La velocidad rotacional de los árboles de husillo es variable y se ajusta de tal modo que la alimentación corresponda sustancialmente al volumen introducido . El alojamiento del husillo está dotado de una camisa (compartimentada) de calentamiento/refrigeración 4 en la que circula un medio de calentamiento y enfriamiento, regulable, de tal forma que un perfil específico de temperatura, incrementando generalmente, se ajusta en la dirección de alimentación del extruder con husillo de polimerización. La temperatura reinante en la zona de reacción es controlada por una pluralidad de detectores de temperatura. Con el fin de detener y estabilizar la reacción de copolimerización, se introduce una combinación de agente de detención y estabilizador (A + St) a través de un conducto 8 en aproximadamente el último cuarto del extruder con husillo de polimerización. La conversión obtenida en la reacción de polimerización es normalmente completa. El caucho caliente que sale de la boquilla, se granula en un granulador 5 y se pulveriza con agua con fines de enfriamiento. El granulado superficialmente húmedo se seca sobre un tamiz vibratorio ventilado 6.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

El procedimiento descrito anteriormente puede variarse desde luego según sea necesario dentro del alcance de la invención. Por ejemplo parte del monómero (s) puede impulsarse a través de un conducto 7 a otra parte del extruder con husillo de

30.

382376

-11-



polimerización con el fin de obtener una secuencia de 197
diferente de segmentos. En adición, el agente de
detención puede reemplazarse por un agente de acopla-
miento polifuncional con el fin de unir los extremos
de la cadena "vivos".

5.

El proceso según la invención se ilustra
por los siguientes ejemplos. Las partes indicadas son
partes en peso a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLOS 1 a 3 -

10.

La disposición del ensayo es la mostrada
en el dibujo adjunto. Una mezcla de 65 partes de
1,3-butadieno, 35 partes de estireno y 0,14 partes
de n-butil-litio se aloja en un recipiente de mezcla
refrigerado con salmuera. La cantidad de mezcla monó-

15.

mera que contiene iniciador especificada en la tabla 1,
se introduce continuamente en el reactor preliminar
bajo condiciones de ensayo estacionarias. El grado
de conversión en el reactor preliminar se mantiene
constante en 20-30% aproximadamente a través de la

20.

temperatura de reacción (47 a 50°C). La mezcla de
prepolímero/monómero se transfiere continuamente en
un régimen correspondiente a la cantidad en la cual
el monómero se introduce desde el reactor preliminar
al husillo de polimerización en donde se completa la

25.

polimerización de la mezcla de reacción. La conver-
sión es sustancialmente cuantitativa. El copolímero
se detiene y estabilizar en el husillo con 1% de
ácido esteárico y 0,5% de 2,6-di-terc-butilparacresol.
En la tabla 1 se indican los datos del ensayo así co-

30.

mo unos cuantos resultados.



T A B L A 1

Ejemplo	Mezcla monómera l/h	RZD ¹⁾ l/h	temp ²⁾ °C	Viscosidad Mooney ³⁾ ML-4 ³⁾	Estireno total 4) %	Estireno en bloque 5) %
1	3,15	7	60 → 85	43-49	34,8	27,0
2	3,6	8	65 → 90	45-50	35,1	26,2
3	4,05	9	65 → 100	46-49	35,0	26,0

1) La producción volumen-tiempo (RZD) está basada en el volumen de reacción del husillo de polimerización.

5.

2) Perfil de temperatura en la dirección del flujo de producto

3) Valores límite en un período de trabajo uniforme.

4) Medido en UV.

5) Determinado por degradación a través de oxidación según la patente británica nº 888.624.

10.

Los ejemplos muestran que el rendimiento, volumen-tiempo puede incrementarse considerablemente por el procedimiento según la invención, en comparación con la patente holandesa nº 6.906.453.

N O T A

15.

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

20.

382376



5. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 19 39 420.8 de 2 de agosto de 1.969 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN CONTINUA, LIBRE DE DISOLVENTE, DE COPOLÍMEROS SEGMENTADOS DE 1,3-DIENOS Y COMPUESTOS VINÍLICOS AROMÁTICOS; caracterizándose por lo siguiente:

10.

1ª - Procedimiento para la producción continua, libre de disolvente, de copolímeros segmentados de 1,3-dienos y compuestos vinílicos aromáticos, con iniciadores de organo-litio, caracterizado porque una mezcla de reacción que comprende una 1,3-diolefina, un compuesto vinílico aromático y un prepolímero capaz de ulterior polimerización, estando formado el prepolímero predominantemente de la 1,3-diolefina, se introduce en un extruder de doble husillo o de husillo auto-limpiante.

15.

20.

2ª - Procedimiento para la producción continua, libre de disolvente, de copolímeros segmentados de 1,3-dienos y compuestos vinílicos aromáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

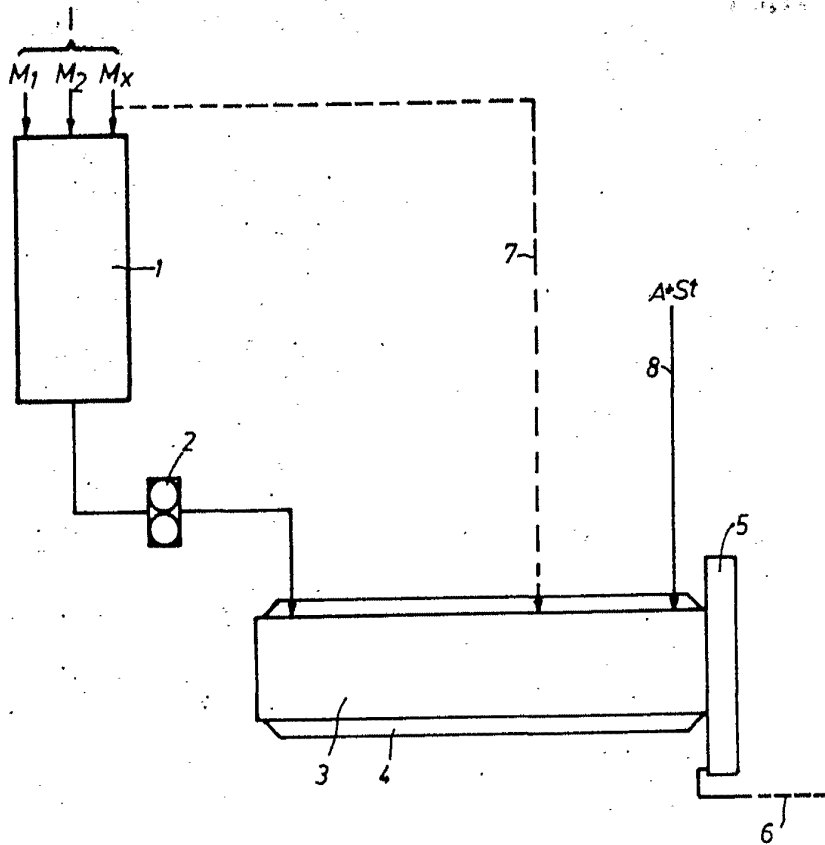
25.

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

Madrid, 1 AGO. 1970
 FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO
 Dr. Ramón A. GARCÍA BRAVO

30



[Handwritten signature]