

29 ENE. 1975

P.- 59.070
Cas 365

434237

Int. Cl.: CO8F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des
Etablissements Michelin)

entidad francesa

establecida en 4, rue du Terrail, 63-CLERMONT FERRAND,
Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE HOMOPOLIMERIZACION O COPOLIME-
RIZACION DE MONOMEROS DIENICOS" (Clase Internacio
nal CO8d)

El presente invento se refiere a la homopolimerización y a la copolimerización de dienos. Más particularmente se refiere a perfeccionamientos en los procedimientos de homopolimerización y copolimerización sin disolvente de dienos entre ellos mismos o con compuestos vinilaromáticos (designándose estos procedimientos en el resto del texto por la expresión genérica: polimerización en masa), bajo la acción de los llamados catalizadores de coordinación, principalmente con objeto de la obtención de elastómeros sintéticos.

Es bien conocido que los dienos polimerizan y copolimerizan entre ellos o con compuestos vinilaromáticos en ausencia de disolvente, principalmente bajo la acción de los llamados catalizadores de coordinación. Sin embargo, aunque tiene cierto interés económico, la polimerización en masa no ha recibido aplicación a escala industrial debido a las dificultades encontradas para controlar la evolución de la reacción.

Una de las principales dificultades reside en el control preciso de la temperatura a la cual se efectúa la polimerización. Esta temperatura es, como se sabe, un factor esencial que influye sobre la calidad del elastómero sintético obtenido.

Así es como se ha propuesto utilizar reactores en los cuales la temperatura era controlada por medio de una fuente frigorífica exterior al reactor. En tales reactores es necesario por una parte asegurar un reparto homogéneo de la temperatura en la totalidad del medio de reacción. Por otra parte, siendo la energía calorífica producida por unidad de volumen netamente más importante que en una polimerización ejecutada en un disolvente, conviene evacuar rápidamente esta energía. De ello resulta que tales reactores son difíciles de concebir, de un coste elevado y de un aprovechamiento delicado. La polimerización en masa en tales reactores no presenta pues una ventaja económica apreciable en relación con la polimerización en un disolvente inerte ejecutada en reactores usuales, siendo estos mucho más seguros y más fáciles de controlar.

En lugar de recurrir a una fuente frigorífica exterior al reactor, se ha propuesto también aprovechar el calor de evaporación del monómero utilizado en la reacción para obtener una refrigeración a la vez rápida y homogénea del medio reaccionante. Sin embargo, esta forma de proceder implica cierto número de inconvenientes por lo que se ha excluído hasta ahora de utilización industrial. Estos incon-

venientes tienen una causa común: la necesidad de pasar, en una explotación industrial, por valores de concentraciones y de temperatura (o así como de presión) en los cuales se forman espumas incoercibles. Estas espumas, formadas de burbujas de polímero que contienen monómero en estado gaseoso, invaden el reactor así como los conductos y válvulas de evacuación a los que rellenan. Esto tiene diversas consecuencias. Primeramente, las espumas provocan una subida no dominable de la temperatura de reacción, particularmente molesta para las masas de reacción importantes y que conducen en todos los casos a la producción de un polímero que tiene propiedades indeseables. En segundo lugar, las espumas impiden prácticamente la reintroducción en el reactor del monómero condensado después de la evaporación y, de hecho, la utilización óptima de la capacidad del reactor. Además, no es posible al final de la reacción evaporar de la masa de polímero el monómero residual que no ha sido convertido.

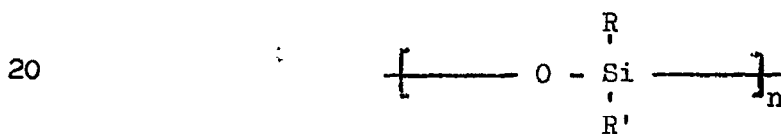
El fin del presente invento es evitar los inconvenientes de los procedimientos conocidos de polimerización en masa, con la ayuda de un medio no solamente eficaz contra las espumas en cuestión en los valores de presiones y temperaturas utiliza-

das industrialmente, sino también desprovisto de acción tanto sobre el sistema catalítico como sobre las propiedades del polímero resultante de la reacción.

5 Así es como el procedimiento según el invento se refiere a la homopolimerización o copolimerización de monómeros diénicos entre ellos o con compuestos vinilaromáticos por medio de los llamados sistemas catalíticos de coordinación, en ausencia de disolvente y utilizando el calor de vaporización de los monómeros para controlar la temperatura del medio de reacción. Este procedimiento está caracterizado porque se añade al medio reaccionante, lo más tarde en el momento de la formación de las espumas, uno o varios compuestos anti-espuma de la familia de los organosilanos sencillos o modificados, que contienen en su cadena principal al menos un motivo de fórmula general:

10

15



siendo R, R' radicales alcohilo, aralcohilo, arilo, halogenoalcohilo, halogenoarilo o polihalogenoalcoholo, y siendo n un número entero.

25

Por polimerización con catalizadores de coordinación se entiende las polimerizaciones que utilizan como iniciadores de combinaciones de complejos a base de metales de transición. Estas combinaciones pueden comprender varios componentes. Un primer componente puede estar constituido por un compuesto de un metal de transición de los grupos IIIb a VIII: halogenuro, oxihalogenuro, alcoholato, amiduro, carbonilato, acetilacetonato u otro quelato.

Un segundo componente puede contener uno o varios compuestos organometálicos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa, principalmente en forma de hidruro, halógeno-alcoholo, alcoholo, arilo. Eventualmente, estas combinaciones pueden comprender un tercer componente. Este puede consistir en uno o varios aditivos, principalmente dadores o aceptores de electrones (ácidos o bases de Lewis según el caso) que permiten actuar sobre la actividad y/o la estereoespecificidad del sistema catalítico.

Pero estas combinaciones catalíticas pueden ser también de tipo monometálicos. Se trata principalmente de derivados del tipo R_p-M_T ó $R_{p-q}-M_T-X_q$, siendo M_T un metal de transición de valencia p, R el grupo llamado estabilizante de la unión

metálica, principalmente un grupo alilo o bencilo,
y X un ion contrario orgánico o inorgánico, tal como un carboxilato o un halogenuro de valencia q tal que $(p - q) + q$ sea igual a la valencia p del metal M_T .

5

Como ejemplos no limitativos, las combinaciones catalíticas de coordinación más conocidas son:

- 10 - halogenuro de titanio/trialcohol-aluminio o poliminoalano;
- halogenuro de titanio/trialcoholaluminio o poliminoalano/éter aromático;
- tetracloruro de titanio/trialcoholaluminio o poliminoalano/yoduro de dialcoholaluminio;
- 15 - derivado de cobalto y/o níquel/halogenuro de alcoholaluminio con o sin ácido de Lewis;
- derivado de níquel/derivado fluorado de boro/trialcoholaluminio.

20 Se concibe interés industrial del procedimiento según el invento, principalmente con los sistemas catalíticos que permiten actuar sobre la estereoespecificidad del producto obtenido.

25 El procedimiento según el invento se utiliza ventajosamente en reactores de cuba provistos de un dispositivo de agitación, un dispositivo

dos en solución en disolventes. Esto es debido a que dichos compuestos, aunque utilizados en cantidad suficiente para impedir la formación de espumas, son efectivamente inactivos tanto frente a los sistemas catalíticos como a los monómeros empleados.

5 Es igualmente sorprendente que dichos compuestos anti-espumantes de la familia de los poliorganosiloxanos no reaccionen con los componentes de los sistemas catalíticos. Así es como, contrariamente a las

10 previsiones que podrían resultar de las reacciones conocidas entre los organosiloxanos y por ejemplo los alcoholaluminios, no se nota modificación sensible del alcoholaluminio presente en la reacción, en las condiciones en las que se efectúa la reacción de polimerización. Dichos compuestos anti-espumantes de organosilicio se utilizan en una proporción de 0,01 a 30 por mil en peso de monómero a polimerizar, y preferiblemente en una proporción de 0,1 a 5 por mil. A este efecto, dichos compuestos líquidos o sólidos pueden emplearse en solución o en dispersión fina en el monómero antes de la introducción de éste en el reactor. Estos compuestos también pueden inyectarse en el transcurso de la polimerización en forma de soluciones o de dispersiones en el reactor, preferiblemente sobre la superficie de separa-

15

20

25

ción líquido-vapor. Pero dichos compuestos pueden estar en parte incorporados en el monómero y, el resto, dispersados sobre la superficie del monómero en evaporación. Sin embargo, el rendimiento óptimo en relación con la cantidad de compuestos anti-espumantes empleados se obtiene si se pulverizan dichos compuestos un poco antes del instante crítico de la formación de las espumas, sobre la superficie de la masa de reacción. En este caso, se puede reducir la cantidad pulverizada de dichos compuestos en la proporción de aproximadamente 1/5 con relación a la cantidad necesaria cuando se incorporan dichos compuestos en el monómero.

Los ejemplos siguientes describen, de modo indicativo y no limitativo, la puesta en práctica del invento, para diversos monómeros y diversos sistemas catalíticos de coordinación.

Ejemplo 1

Este ejemplo se destina a ilustrar dos aspectos del invento. Por una parte este ejemplo muestra, partiendo de los mismos compuestos iniciales, la evolución sin incidente de una polimerización en masa según el procedimiento de acuerdo con el invento y la de una polimerización en masa según un procedimiento conocido.

1.1 Se utiliza un reactor que contiene esencialmente los dispositivos anexos siguientes:

- un dispositivo de agitación del medio de reacción,
- un dispositivo de evacuación del monómero gaseoso, que permite controlar la cantidad evacuada del reactor, de forma que se conduzca la reacción en un estado térmico dado,
- un dispositivo para volver a introducir en el reactor en forma de condensado líquido la masa precisa del monómero que se evapora permanentemente del medio reaccionante.

Después de haber puesto en marcha estos dispositivos, se introducen sucesivamente en el reactor:

- 65 kg de butadieno puro,
- 33 g de polidimetilsiloxano que tiene una viscosidad de 5000 centistokes,
- 72 g de triisobutilaluminio,
- 81 g de yoduro de dietilaluminio y
- 29 g de tetracloruro de titanio.

Gracias al dispositivo de extracción, se mantiene constante la presión absoluta del butadieno en evaporación, a 1,4 bares mientras dura la polimerización. Se puede hacer uso de este dispositivo de extracción para bajar o aumentar a voluntad la pre-

sión del butadieno en evaporación, y por consiguien-
te la temperatura de la reacción: en ningún momen-
to se observa la formación de espumas en la super-
ficie libre de la masa en reacción. Esta superfi-
cie queda al contrario imperturbable.

La reacción se efectúa a una presión
gaseosa de 1,4 bares absolutos durante 75 minutos,
introduciéndose a continuación en el reactor 120 g
de metanol para interrumpir la polimerización, y
luego 125 g de un antioxidante, N-isopropil-N'-fe-
nil-parafenilen-diamina.

Gracias al dispositivo de evacuación
se extraen del reactor 45 kg de polibutadieno que
tiene una plasticidad Mooney (1 + 3, 100°C) de 48
y una microestructura de 92% de enlaces en cis-1,4,
después de haber eliminado por evaporación 20,2 kg
de butadieno no transformado.

El índice de transformación se sitúa
pues al nivel del 69% con relación a la cantidad
de monómero introducido inicialmente en el reactor.

1.2 Se reproduce el mismo ensayo. El
reactor, que está provisto de una ventanilla de ob-
servación de la superficie de la masa de reacción
contiene además un dispositivo de pulverización.
A diferencia del ensayo anterior, el polidimetilsilo

xano no se introduce inicialmente en el reactor. Por el contrario, está dispuesto para ser dispersado por el dispositivo de pulverización antes mencionado. Los otros componentes de la reacción se introducen en el reactor en el mismo orden que anteriormente.

5
10
Cuatro minutos después de añadir el tetracloruro de titanio se observa a través de la ventanilla la formación y la subida rápida de espumas que invaden el reactor, siendo necesaria la detención de la reacción inyectando metanol.

15
Luego se repite el mismo ensayo. Al cabo de cuatro minutos, se observa la formación de espuma y se dispersa el polidimetilsiloxano mantenido en reserva en el dispositivo de pulverización. La espuma cae inmediatamente y la reacción prosigue normalmente sin que las espumas reaparezcan antes de que la polimerización llegue a su término.

20
Los ejemplos 2 a 6 están destinados a mostrar el funcionamiento del invento con otros sistemas catalíticos de coordinación en el caso de una homopolimerización. Por el contrario, el reactor utilizado es siempre el mismo.

Ejemplo 2

25
Se prepara en un reactor separado, a la

temperatura de 20° Celsius, cierta cantidad de un catalizador formado previamente. A este efecto se hacen reaccionar:

- 5 - 4,75 moles de aluminio en forma de sesquicloruro de dietilaluminio,
- 0,0475 moles de cobalto en forma de resinato de cobalto,
- 450 cm³ de butadieno,
- 4500 cm³ de disolvente, por ejemplo tolueno.

10 Se introduce en el reactor destinado a la polimerización: 68 kg de butadieno puro, 195 g de polidimetilsiloxano de viscosidad igual a 30000 centistokes y la cantidad preparada como se ha descrito anteriormente del catalizador activo.

15 La reacción se efectúa a una presión absoluta de 1,3 bares. Al cabo de 5 minutos, se detiene la reacción y se añaden 125 g de un antioxidante, N-isopropil-N'-fenil-parafenilendiamina.

20 Después de haber evaporado el monómero que no ha reaccionado, se extraen del reactor 24,5 kg de polibutadieno de viscosidad inherente igual a 0,90, lo que corresponde a un índice de transformación de 36%. La microestructura del polibutadieno contiene 88% de enlaces del tipo cis-1,4 y 9% de enlaces del tipo 1,2.

25

Ejemplo 3

En el mismo reactor que se ha descrito en el ejemplo 1 se introducen:

62 kg de butadieno puro,

5 18 g de polidimetilsiloxano de viscosidad igual a 2.500.000 centistokes en solución en 500 cm³ de butadieno,

8,25 moles de trietilaluminio y

10 2,72 moles de titanato de n-butilo.

La reacción se efectúa a una presión absoluta de 3,4 bares.

Al cabo de 75 minutos, se detiene y termina la polimerización como anteriormente.

15 El índice de conversión es de aproximadamente 10%, es decir, después de haber evaporado el butadieno no transformado se recogen 6,5 kg de polibutadieno que contienen 43% de enlaces de tipo 1-2:

20 Ejemplo 4

En el mismo reactor que el descrito en el ejemplo 1 se introducen:

62 kg de butadieno puro,

80 g de polidimetilsiloxano que tiene una viscosidad de 30000 centistokes,

25 0,86 moles de trietilaluminio,

0,172 moles de un complejo BF₃ fenol (BF₃·2 C₆H₅OH) y
0,86 moles de naftenato de níquel.

5 La reacción se efectúa a una presión
absoluta de 2,8 bares y dura 30 minutos. Se detie
ne y termina la polimerización como anteriormente
y se extraen del reactor, después de evaporación
del monómero no transformado, 56 kg de polibutadie
no que tiene una viscosidad inherente de 2,26, que
10 corresponde un índice de transformación de 90% y
que contiene 96,1% de enlaces de estructura cis-
1,4.

Ejemplo 5

En el mismo reactor que el descrito en
el ejemplo 1 se introducen:
15 60 kg de isopreno puro,
0,680 moles de triisobutilaluminio y
0,755 moles de tetracloruro de titanio.

La reacción se desarrolla a una pre-
sión absoluta de 1,25 bares. El comienzo de la po-
limerización se descubre por la llegada del vapor
20 de monómero al dispositivo de extracción. Poco an-
tes de la aparición habitual de las espumas, es de-
cir dos minutos después del comienzo de la reacción,
se inyēcta una solución de 35 g de polidimetilsilo-
25 xano en isopreno puro. De ello resulta el que la

reacción puede llevarse a su término sin incidente.
Al cabo de 90 minutos se extraen 21 kg de poliisopreno que corresponde a un índice de conversión del 35%. La viscosidad inherente del poliisopreno así
5 producido es de 2,15.

Ejemplo 6

En el mismo reactor que el descrito en el ejemplo 1 se introducen:
65 kg de isopreno,
10 30 g de polidimetilsiloxano,
así como una cantidad de un catalizador "formado previamente" 20 horas antes de su utilización haciendo reaccionar.

210 g de tetracloruro de titanio,
15 182 g de triisobutilaluminio y
540 g de óxido de difenilo
en 3000 cm³ de pentano y 300 cm³ de isopreno.

La polimerización se lleva a cabo a una presión de 1,25 bares absolutos durante 40 minutos.
20 Se obtienen 23,4 kg de poliisopreno, lo que corresponde a un índice de transformación de 36%.

Los ejemplos siguientes demuestran la utilización del invento con objeto de efectuar copolimerizaciones.
25

Ejemplo 7

Se utiliza el mismo reactor que el descrito en el ejemplo 1 para efectuar una copolimerización de una mezcla isopreno-butadieno que contiene 50% en peso de isopreno.

Se introducen en este reactor:

60 kg de la mezcla butadieno-isopreno antes descrita, 90 g de polidimetilsiloxano, y luego una cantidad de un catalizador formado previamente de la forma siguiente:

A 20° Celsius se mezclan:

14 g de tolueno,

200 g de butadieno,

2,20 moles de hidruro de diisobutilaluminio,

0,1116 moles de octoato de cerio y

0,1116 moles de dicloroetilaluminio.

La mezcla se lleva a 50° Celsius, se mantiene durante 3 horas a esta temperatura, se conserva 12 horas a la temperatura ambiente y al final se inyecta en el reactor.

La presión de la reacción se regula a 1,7 bares absolutos y la reacción prosigue durante 25 minutos. Y luego después de parar y antioxidar el copolímero, se recogen 46,2 kg de copolímero de butadieno-

isopreno, habiéndose evaporado 14 kg de monómeros no transformados.

5 El copolímero comprende 47% de motivos de isopreno y 53% de motivos de butadieno, conteniendo los unos y los otros en mayor parte enlaces del tipo cis-1,4.

Ejemplo 8

10 Se utiliza el mismo reactor que el descrito en el ejemplo 1 para efectuar una copolimerización de una mezcla butadieno-estireno. Se introduce en este reactor:

16,25 kg de estireno,

49,75 kg de butadieno.

y luego

15 62 g de polidimetilsiloxano que tiene una viscosidad de 5000 centistokes.

0,0109 moles de cobalto en forma de una sal de cobalto,

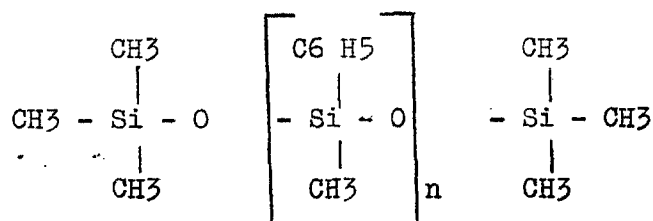
20 0,44 moles de sesquicloruro de metilaluminio.

25 La presión de la reacción se fija a 1,2 bares absolutos, y luego se deja subir progresivamente a 2,7 bares absolutos al cabo de 40 minutos de polimerización. Entonces se añade un agente de detención de la reacción y el antioxidante. El índi-

ce de transformación de los monómeros es de 60%.
 El polímero contiene 15% de estireno y presenta una
 microestructura cis-1,4 de cadenas de polibutadieno
 de 93%.

Ejemplo 9

5 Se reproduce la reacción como se indi
 ca en el ejemplo 4, pero sustituyendo ahora el poli
 dimetilsiloxano de viscosidad igual a 30000 centis-
 tokes por 100 gramos de un polimetilfenilsiloxano de
 10 fórmula general:



15

y que tiene una viscosidad de 25000 centistokes.

La reacción se desarrolla de forma com-
 parable y el polímero extraído del reactor posee las
 mismas características que el obtenido en el ejemplo
 4.

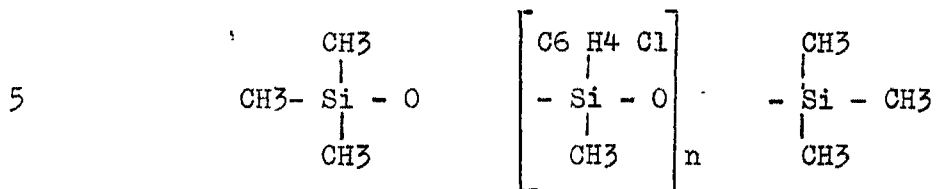
20

Ejemplo 10

Se reproduce la reacción como se indi-
 ca en el ejemplo 4, pero sustituyendo ahora el poli-
 dimetilsiloxano de viscosidad igual a 30000 centis-
 tokes por 90 g de un polimetilclorofenilsiloxano de

25

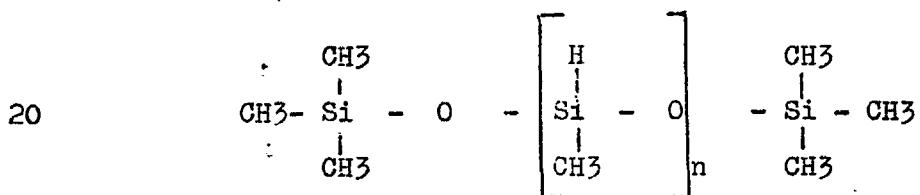
fórmula general:



que tiene una viscosidad de 30000 centistokes. La
 reacción se desarrolla de forma comparable y el po-
 límero extraído del reactor posee las mismas carac-
 10 terísticas que el obtenido en el ejemplo 4.

Ejemplo 11

Se reproduce la reacción como se indi-
 ca en el ejemplo 4, pero sustituyendo ahora el poli-
 15 dimetilsiloxano de viscosidad igual a 30000 centisto-
 kes por 70 g de un polimonoetilsiloxano de fórmula
 general:



que tiene una viscosidad de 20000 centistokes.

La reacción se desarrolla de forma com-
 25 parable y el polímero extraído del reactor posee las

mismas características que el obtenido en el ejemplo
4.

Ejemplo 12

5 Se reproduce la reacción como se indica
en el ejemplo 4, pero sustituyendo ahora el polidime-
tilsiloxano por una mezcla de 40 g de polidimetilsilo-
xano y 55 g de polimetilfenilsiloxano.

10 La reacción se desarrolla de forma compa-
rable y el polímero extraído del reactor posee las
mismas características que el obtenido en el ejemplo
4.

15 La presente solicitud, que corresponde a
la presentada en Francia, el 5 de febrero de 1974,
bajo el nº 74/03892, se acoge a las beneficios del
Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

20

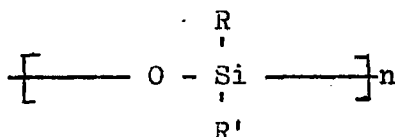
REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva,
que se presentan para que sean objeto de esta solici

tud de patente de invención en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento de homopolimerización o copolimerización de monómeros diécnicos entre ellos o con compuestos vinilaromáticos por medio de los llamados sistemas catalíticos de coordinación, en ausencia de disolvente y utilizando el calor de evaporización del o de los monómeros para controlar la temperatura del medio reaccionante, caracterizado porque se añade al medio reaccionante, lo más tarde en el momento de la formación de las espumas caracte-
10 rísticas, uno o varios compuestos de la familia de los organosiloxanos que contienen en su cadena principal al menos un motivo de fórmula general:

15



20

siendo R, R', radicales alcohilo, aralcohilo, arilo, halógeno-alcohilo, halógeno-arilo o polihalógeno-alcohilo, siendo n un número entero.

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de la familia de los organosiloxanos es el polidimetilsiloxano.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto de la familia de los organosiloxanos es el polimetilfenil silóxano.

5 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto de la familia de los organosiloxanos es el polimetilclorofenilsiloxano.

10 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto de la familia de los organosiloxanos es el polimonometilsiloxano.

15 6^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se lleva a cabo en un reactor de cuba provisto de un dispositivo de agitación de la masa de reacción, de un dispositivo de desgasificación y de un dispositivo de extracción del polímero o del copolímero.

20 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la masa de reacción ocupa aproximadamente el 50% del volumen del reactor.

25 8^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por

que la temperatura del medio reaccionante se mantiene con desviaciones de a lo sumo 1/2º Celsius en valor absoluto.

5 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el o los compuestos de la familia de los organosiloxanos se utilizan en una proporción de 0,01 a 30 por mil y preferiblemente 0,1 a 5 por mil en peso del o de los monómeros destinados a reaccionar, estando este o estos compuestos en solución o no en el monómero.

10 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque se pulveriza el o los compuestos de la familia de los organosiloxanos sobre la superficie libre del medio de reacción en el momento de la formación de las espumas.

15 11ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el caso de una conversión parcial del o de los monómeros utilizados, se obtiene un polímero o copolímero puro prosiguiendo la evaporación del o de los monómeros que no han reaccionado hasta su agotamiento.

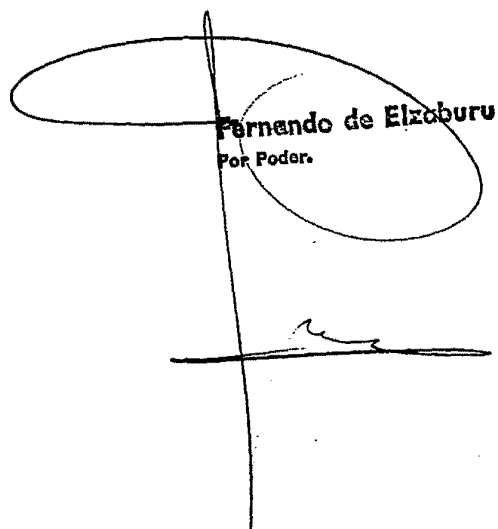
20 12ª.- PROCEDIMIENTO DE HOMOPOLIMERIZACION O COPOLIMERILACION DE MONOMEROS DIENICOS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, **29 ENE. 1975**
P.A.



Fernando de Elzaburu
Por Poder.