



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 562**

51 Int. Cl.:
C08F 110/10 (2006.01)
C08F 10/10 (2006.01)
C08F 4/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02728532 .9**
96 Fecha de presentación : **21.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1381637**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2004**

54 Título: **Poliisobutileno con contenido de vinilideno de medio alcance y su preparación.**

30 Prioridad: **28.03.2001 US 279305 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

73 Titular/es: **Texas Petrochemicals L.P.**
Suite 800, 5151 San Felipe
Houston, Texas 77056, US

72 Inventor/es: **Baxter, C., Edward, Jr.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 316 562 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliisobutileno con contenido de vinilideno de medio alcance y su preparación.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la preparación de poliisobutileno (PIB). En particular, la presente invención se refiere a una composición PIB con contenido en vinilideno de medio alcance. En este sentido, se describe un nuevo proceso en fase líquida para la polimerización de isobutileno para preparar una composición de PIB con contenido en vinilideno de medio alcance utilizando un catalizador de BF_3 modificado.

Antecedentes de la técnica anterior

La polimerización de isobutileno mediante el empleo de catalizadores de tipo Friedel-Crafts, incluyendo BF_3 , es un procedimiento conocido generalmente que se describe por ejemplo en "HIGH POLYMERS", vol. XXIV (J. Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1971), pp. 713 ff. El grado de polimerización de los productos obtenidos varía según las distintas técnicas de polimerización conocidas que se utilicen. En conexión con esto último, debe entenderse que, en general, el peso molecular del producto polimérico se relaciona directamente con el grado de polimerización.

Se sabe asimismo, que PIB puede fabricarse en al menos dos calidades diferentes principales, es decir, con alto contenido y con contenido regular en vinilideno. Convencionalmente, estas dos calidades de producto se han obtenido a través de diferentes procesos, pero en ambos frecuentemente y comúnmente se utiliza un material de alimentación de isobutileno diluido, encontrándose la concentración de isobutileno dentro del intervalo de 40 a 60% en peso. Más recientemente, se ha señalado que se puede preparar al menos el PIB con alto contenido en vinilideno utilizando un material de alimentación concentrado que tiene un contenido en isobutileno de 90% en peso o más. Se pueden incluir asimismo en los materiales de alimentación hidrocarburos no reactivos, como isobutano, n-butano y/o otros alcanos inferiores comúnmente presentes en fracciones de petróleo como diluyentes. El material de alimentación puede contener frecuentemente también pequeñas cantidades de otros hidrocarburos insaturados como 1-buteno y 2-buteno.

El tipo de PIB regular puede oscilar en peso molecular entre 500 y 1.000.000 o superior y, por lo general se prepara en un proceso discontinuo, a una temperatura baja, a veces de hasta -50 a -70°C . Se utilizan AlCl_3 , RAlCl_2 o R_2AlCl como catalizadores. Generalmente, no se separa totalmente el catalizador del producto PIB final debido a las peculiaridades de proceso. Se puede controlar el peso molecular a través de la temperatura, ya que el peso molecular del producto varía inversamente a la temperatura. Es decir, temperaturas más altas dan pesos moleculares más bajos. Los períodos de reacción son normalmente del orden de horas. El producto polimérico deseado tiene un enlace doble único por molécula, siendo los enlaces dobles en su mayor parte internos. En términos generales, al menos aproximadamente un 90% de los enlaces dobles son internos y menos de un 10% de los enlaces dobles están en una posición terminal. Aunque se cree que la formación de enlaces dobles terminales se ve favorecida cinéticamente, los tiempos de reacción prolongados y el hecho de que no se separe totalmente el catalizador, favorecen a la reorganización de la molécula, de manera que se forman más isómeros de enlace doble internos favorecidos termodinámicamente. Se puede utilizar PIB regular como modificador de la viscosidad, en particular en aceites lubricantes, como por ejemplo un espesante, y como agente de pegajosidad para películas plásticas y adhesivos. Asimismo, PIB puede servir para producir producto intermedios para la fabricación de detergentes y dispersantes para combustibles y aceites lubricantes.

PIB con alto contenido en vinilideno, un producto relativamente nuevo en la arena del mercado, se caracteriza por tener un gran porcentaje de enlaces dobles terminales, típicamente más de un 70%, preferentemente más de un 80%. Esto proporciona un producto mucho más reactivo, en comparación con PIB regular, y por lo tanto, este producto no se denomina también PIB altamente reactivo. Las expresiones altamente reactivo (HR-PIB) y con alto contenido en vinilideno (HV-PIB) son sinónimas. Los procesos básicos para producir HV-PIB incluyen todos ellos un sistema de reactor, en el que se emplean catalizadores de 3BF_3 y/o BF_3 modificado, de manera que el tiempo de reacción puede controlarse de cerca y se puede neutralizar el catalizador inmediatamente una vez que se ha formado el producto deseado. Dado que la formación del enlace doble terminal se ve favorecido cinéticamente, los tiempos de reacción cortos favorecen altos niveles de vinilideno. La reacción se apaga normalmente con una solución básica acuosa, como por ejemplo, NH_4OH , antes de que pueda tener lugar una isomerización importante con los enlaces dobles internos. Los pesos moleculares son relativamente bajos. Tal como se utiliza en la presente solicitud, la expresión "relativamente bajo" se refiere al peso molecular de media en número (M_N) que es menos de aproximadamente 10.000. HV-PIB que tiene un M_N de aproximadamente 950-1050 es el producto más común. Las conversiones que se basan en isobutileno, se mantienen en un 75-85%, ya que intentar llevar la reacción a conversiones más altas reduce el contenido de vinilideno a través de la isomerización. Las patentes EE.UU. N° 4.152.499 de fecha 1 de mayo de 1979, 4.605.808 de fecha 12 de agosto de 1986, 5.068.490 de fecha 26 de noviembre de 1991; 5.191.044 de fecha 2 de marzo de 1993; 5.286.823 de fecha 22 de junio de 1992; 5.408.018 de fecha 18 de abril de 1995 y 5.962.604 de fecha 5 de octubre de 1999 de la técnica anterior se refieren a temas relacionados con este objeto.

En 4.152.499 de EE.UU. se describe un proceso para la preparación de PIBs a partir de isobutileno bajo una atmósfera de BF_3 gaseosa que actúa como catalizador de polimerización. El proceso tiene como resultado la producción de un PIB en el que de 60 a 90% de los enlaces dobles se encuentran en una posición terminal (vinilideno).

ES 2 316 562 T3

4.605.808 de EE.UU. describe un proceso para la preparación de PIB en el que se emplea un catalizador que consiste en un complejo de BF_3 y un alcohol. Se sugiere que el uso de un complejo de catalizador posibilita un control más efectivo de los parámetros de reacción. Se necesitan tiempos de contacto de reacción de al menos 8 minutos para obtener un producto PIB en el que al menos aproximadamente un 70% de los enlaces dobles se encuentran en una posición terminal.

En 5.191.044 de EE.UU. se describe un proceso de producción de PIB que requiere un tratamiento previo cuidadoso de un complejo de BF_3 /alcohol para asegurar que no queda BF_3 libre en el reactor. El complejo debe contener un exceso del agente de formación de complejo de alcohol con el fin de obtener un producto en el que al menos aproximadamente un 70% de los enlaces dobles se encuentran en una posición terminal. El único tiempo de reacción que se expone como ejemplo es de 10 minutos y la reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 0°C .

Además del íntimo control del tiempo de reacción, la clave para obtener altos niveles de vinilideno parece ser el control de la reactividad del catalizador. Se ha realizado anteriormente en el pasado formando complejo de BF_3 con varios oxigenatos incluyendo sec-butanol y MTBE. Una de las teorías consiste en que estos complejos son realmente menos reactivos que el propio BF_3 , lo que hace desproporcionadamente más lenta la reacción de isomerización permitiendo así una diferenciación mayor entre la reacción de formación de vinilideno (polimerización) y los índices de reacción de isomerización. Se han propuesto también mecanismos que sugieren que los complejos BF_3 sean no protonados y por lo tanto no sean capaces de isomerizar el enlace doble terminal. Esto sugiere además que generalmente se debe excluir agua (que puede protonar BF_3 preferentemente) de estos sistemas de reacción. De hecho. Las publicaciones que describen la preparación de PIB utilizando complejos de BF_3 dan instrucciones sobre que la alimentación de un bajo contenido en agua (menos de 20 ppm) es crítica para la formación del producto con alto contenido en vinilideno.

HV-PIB está reemplazando cada vez más al PIB de tipo regular para la fabricación de productos intermedios no solamente por la reactividad mayor, sino también por los requisitos que están en desarrollo de materiales "sin cloro" en las aplicaciones de producto finales. Los derivados de PIB importantes son aminas de PIB, alquilatos de PIB y aductos de anhídrido maleico de PIB.

Las aminas de PIB se pueden producir aplicando diversos procedimientos que implican diversos productos intermedios de PIB que proporcionan un sitio reactivo para una aminación posterior. Estos productos intermedios pueden incluir por ejemplo epóxidos, haluros, aductos de anhídrido maleico y derivados de carbonilo.

La referencia a HV-PIB como "altamente reactivo" se refiere a PIB de tipo regular. HV-PIB no es aún, en términos absolutos, altamente reactiva hacia la formación algunos de estos productos intermedios. Otras clases de compuestos, como poliéteres, por ejemplo, pueden ser mucho más reactivos en la formación de aminas y productos intermedios de amina. Las aminas derivadas de poliéteres son conocidas como aminas de poliéter (PEAs) y son productos competitivos para las aminas de PIB.

El uso de HV-PIB como agente alquilante para compuestos fenólicos, está impulsado por la reactividad más alta y los rendimientos más altos que se pueden alcanzar con HV-PIB. Estos fenoles de alquilo de cadena muy larga son buenos hidrófobos para agentes tensioactivos y productos similares.

El mayor volumen de derivados de PIB son los productos de reacción PIB-anhídrido maleico. Se hace reaccionar HV-PIB con anhídrido maleico a través del enlace doble para dar un producto con una funcionalidad anhídrido. Esta funcionalidad proporciona reactividad para la formación de amidas y otros derivados de carboxilato. Estos productos constituyen la base para la mayoría de los detergentes de aceite lubricante y dispersantes que se fabrican hoy en día. Tal como se ha mencionado antes, los productos de PIB-anhídrido maleico se pueden utilizar también como productos intermedios para la fabricación de aditivos de combustible de amina de PIB.

Más recientemente, se ha desarrollado un nuevo proceso más valioso para la producción eficiente y económica de HV-PIB. Este nuevo proceso se describe en la solicitud de patente EE.UU. serie N° 09/515.790 (en adelante denominada solicitud 790) que fue registrada el 29 de enero de 2000, y es propiedad común con los autores de la presente solicitud (también publicada como WO 01/19873)). La descripción en su totalidad de la solicitud '790 se incorpora en la presente solicitud como referencia.

La solicitud '790 se refiere a un proceso de producción de HV-PIB teniendo lugar la reacción de polimerización a temperaturas más altas y con tiempos de reacción inferiores a los que han sido posibles anteriormente. En particular, en la solicitud '790 se describe un proceso de polimerización en fase líquida para preparar poliisobutileno altamente reactivo de bajo peso molecular. En términos generales, el proceso de la solicitud '790 puede implicar una polimerización catiónica. No obstante, en las mismas condiciones, la reacción de polimerización puede ser covalente. En particular, ésta última puede ser real cuando se utiliza éter como agente de formación de complejo. De acuerdo con la descripción de la solicitud de '790, el proceso incluye la provisión de un material de alimentación que comprende isobutileno y una composición de catalizador que comprende un complejo de BF_3 y un agente de formación de complejo. El material de alimentación y la composición de catalizador se introducen o bien por separado o bien como una corriente mixta única en una mezcla de reacción residual en la zona de reacción. A continuación, se entremezclan a fondo la mezcla de reacción residual, el material de alimentación y la composición de catalizador para presentar una mezcla de reacción íntimamente entremezclada en la zona de reacción. Se mantiene la mezcla de reacción en dicha

ES 2 316 562 T3

condición de mezclado a fondo y se mantiene a una temperatura de al menos aproximadamente 0°C al mismo tiempo que se encuentra en dicha zona de reacción, en virtud de lo cual se consigue que el isobutileno en la mezcla de reacción experimente la polimerización para formar un producto de poliisobutileno. A continuación, se retira la corriente de producto que comprende un poliisobutileno altamente reactivo, de peso molecular bajo desde la zona de reacción.

5 Se controlan la introducción del material de alimentación en dicha zona de reacción y la retirada de la corriente de producto desde la zona de reacción para que el tiempo de residencia del isobutileno que experimenta la polimerización en la zona de reacción no sea superior a aproximadamente 4 minutos. De acuerdo con la solicitud '790, es posible llevar a cabo la reacción para que el tiempo de residencia no sea superior a aproximadamente 3 minutos, no superior a aproximadamente 2 minutos, no superior a aproximadamente 1 minuto e, idealmente, incluso inferior a 1 minuto.

10 De acuerdo con los conceptos y principios que se describen en la solicitud '790, el proceso se puede llevar a cabo para que el poliisobutileno así producido tenga un M_N en el intervalo comprendido entre aproximadamente 350 y aproximadamente 5000, en el intervalo de aproximadamente 600 a aproximadamente 4000, en el intervalo comprendido entre aproximadamente 700 y aproximadamente 3000, en el intervalo comprendido entre aproximadamente 800 y aproximadamente 2000, e idealmente en el intervalo entre aproximadamente 950 y aproximadamente 1050. Por otra parte, es posible controlar el proceso para poder conseguir un M_N en particular, como por ejemplo un M_N de aproximadamente 1000.

15 La solicitud de '790 describe por consiguiente un proceso que puede ser controlado de manera suficiente para asegurar la producción de un producto de poliisobutileno que tiene un contenido en vinilideno de al menos aproximadamente 70%. Más preferiblemente, el producto de PIB puede tener un contenido en vinilideno de al menos aproximadamente 80%. De hecho, el contenido en vinilideno de al menos aproximadamente 90% puede conseguirse aplicando las instrucciones que se exponen en la solicitud '790.

20 Tal como se expone en la solicitud '790, el agente de formación de complejo utilizado para formar un complejo con el catalizador de BF_3 puede ser deseablemente un alcohol, preferiblemente puede ser un alcohol primario. Más preferiblemente, el agente de formación de complejo puede comprender un alcohol primario de C_1 - C_8 e, idealmente, puede ser metanol.

25 Para conseguir los resultados más deseables de acuerdo con las instrucciones de la solicitud '790, la relación molar de BF_3 al agente de formación de complejo en el complejo puede oscilar entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 5:1. Preferiblemente, la relación molar de BF_3 al agente de formación de complejo en el complejo puede oscilar entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 2:1. Es aún más preferible que la relación molar de BF_3 al agente de formación de complejo en el complejo pueda oscilar entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 1:1 e, idealmente, la relación molar de BF_3 al agente de formación de complejo en el complejo puede ser aproximadamente 1:1.

30 También de acuerdo con las instrucciones de la solicitud '790, es preferible que se puedan introducir de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 milimoles de BF_3 en la mezcla de reacción con la composición de catalizador por cada mol de isobutileno introducida en la mezcla en el material de alimentación. Es aún más preferible que se puedan introducir de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 milimoles de BF_3 en la mezcla de reacción con dicha composición de catalizador por cada mol de isobutileno introducida en la mezcla del material de alimentación.

35 Cuando se aplican las instrucciones de la solicitud '790, se proporciona un proceso en virtud del cual la polidispersidad del poliisobutileno producido no puede ser superior a aproximadamente 2,0, y deseablemente, no puede ser superior a aproximadamente 1,65. Idealmente, la polidispersidad puede estar comprendida en el intervalo comprendido entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 1,5.

40 De acuerdo con uno de los modos de realización preferibles expuestos en la solicitud '790, la zona de reacción puede comprender un reactor de bucle en el que se hace recircular la mezcla de reacción de forma continua, a una primera velocidad de flujo volumétrica, y se pueden introducir de forma continua el material de alimentación y la composición de catalizador a una segunda velocidad de flujo volumétrico combinada. La relación entre la primera velocidad de flujo volumétrica y la segunda velocidad de flujo volumétrica puede estar comprendida deseablemente entre aproximadamente 20:1 y aproximadamente 50:1, puede estar comprendida preferiblemente entre aproximadamente 25:1 y aproximadamente 40:1 e, idealmente, puede estar comprendida entre aproximadamente 28:1 y aproximadamente 35:1. Para conseguir los beneficios preferibles del reactor de bucle, la relación entre la primera velocidad de flujo volumétrica y la segunda velocidad de flujo volumétrica puede ser preferiblemente la adecuada para que las concentraciones de los ingredientes en la mezcla de reacción permanezcan esencialmente constantes y/o se establezcan dichas condiciones esencialmente isotérmicas y se mantengan en la mezcla de reacción.

45 Tal como se describe en la solicitud '790, se pueden mezclar previamente el material de alimentación y la composición de catalizador e introducirlo en la zona de reacción junto con una sola corriente a una segunda velocidad de flujo volumétrico. Alternativamente, el material de alimentación y la composición de catalizador pueden introducirse en la zona de reacción por separado como dos corrientes independientes, cuyas velocidades de flujo juntas se añaden a la segunda velocidad de flujo volumétrico.

50 Para conseguir los resultados ideales descritos en la solicitud '790, la configuración del reactor, las propiedades de la mezcla de reacción y la primera velocidad de flujo volumétrico pueden ser las suficientes para que se mantenga un

ES 2 316 562 T3

flujo turbulento en la zona de reacción. En particular, el sistema puede ser el adecuado para que se consiga un índice de Reynolds (Re) de al menos aproximadamente 2000 y que se mantenga en la zona de reacción. El sistema puede ser también el adecuado para que se consiga y se mantenga un coeficiente de transferencia de calor (U) de al menos aproximadamente $17 \text{ kWm}^2\text{K}^{-1}$ ($50 \text{ Btu/min pie cuadrado } ^\circ\text{F}$) en la zona de reacción. Para este fin, el reactor puede consistir deseablemente en el lateral del tubo de un intercambiador de calor carcasa y tubo.

También de acuerdo con los conceptos y principios del nuevo proceso descrito en la solicitud '790, el material de alimentación puede comprender generalmente al menos aproximadamente 30% en peso de isobutileno, siendo el resto diluyentes de hidrocarburo no reactivos.

Tal como se ha mencionado anteriormente, PIB con alto contenido en vinilideno contiene solamente un único enlace doble en cada molécula y la mayoría de ellos se encuentran en la posición terminal (alfa). Típicamente, más del 70%, preferentemente más de un 80% de los enlaces dobles se encuentran en la posición terminal (alfa). En términos generales, en los productos PIB con alto contenido en PIB conocidos, el 20% a 30% restante de los enlaces dobles se encuentra en la posición beta (entre los átomos de carbono segundo y tercero de la cadena principal polimérica). Estos enlaces dobles en la posición beta pueden estar 1,1,2-trisustituídos o 1,2,2-trisustituídos. No está presente prácticamente ningún isómero tetra-sustituído en el PIB con alto contenido en vinilideno de acuerdo con la descripción de la solicitud '790 de manera que el total de isómeros alfa y beta es esencialmente aproximadamente 100%.

Por otra parte, mientras que PIB regular (convencional) solamente tiene un enlace doble por molécula, solamente aproximadamente 5-10% de esos enlaces dobles se encuentran en la posición alfa y solamente aproximadamente 50% se encuentran en la posición beta. El resto de los isómeros PIB incluyen enlaces dobles que están tetra-sustituídos y son internos para el polímero como resultado de las reacciones de isomerización que tienen lugar durante la preparación. Dado el alto nivel de contenido en olefina tetra-sustituída relativamente no reactiva, estos productos se denominan a veces PIB poco reactivos.

Anteriormente, las únicas composiciones PIB conocidas han sido (1) PIB altamente reactivo con un contenido esencialmente del 100% de isómeros de alfa olefina más beta, siendo el contenido de (alfa)isómero de vinilideno superior a 70% y (2) un PIB poco reactivo en el que el contenido de isómero alfa más beta es solamente aproximadamente 60% y el contenido (alfa) vinilideno es inferior a aproximadamente 10%.

Compendio de la invención

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance que comprende moléculas de PIB, teniendo una primera porción de dichas moléculas PIB enlaces dobles en la posición alfa y una segunda porción de dichas moléculas PIB enlaces dobles en la posición beta, incluyendo dichas porciones primera y segunda en combinación al menos un 90% de las moléculas PIB de la composición, incluyendo dicha primera porción menos de un 70% de moléculas PIB de la composición, y teniendo un 10% como máximo de las moléculas de la composición PIB enlaces dobles internos tetra-sustituídos, teniendo dicha composición una polidispersidad no superior a 2,0.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un nuevo polímero de PIB con contenido en vinilideno de medio alcance, de peso molecular relativamente bajo y los procesos relacionados. Los isómeros PIB en la posición alfa (vinilideno) más los isómeros PIB en la posición beta presentes en el polímero de PIB con contenido en vinilideno de medio alcance comprenden al menos aproximadamente un 90% del total de moléculas presentes en el producto. Deseablemente, los isómeros alfa más beta pueden comprender al menos aproximadamente un 95% del total de moléculas presentes en el producto e, idealmente, los isómeros alfa más beta pueden comprender esencialmente 100% del total de moléculas presentes en el producto. Generalmente, de acuerdo con los conceptos y principios de la invención, el contenido en isómero (alfa) vinilideno del producto es menos de 70% del mismo y puede ser de hasta un 20%. Por el contrario, el contenido en isómero beta puede oscilar entre aproximadamente 30% y aproximadamente 80% del total de moléculas presentes en el producto. En la composición de PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de la invención, el contenido de enlaces dobles internos tetra-sustituídos es deseablemente muy bajo, preferiblemente inferior a aproximadamente 5% e, idealmente, menos de aproximadamente 1-2% de los enlaces dobles. La ventaja de estos productos es que la reactividad global de los mismos, para algunas aplicaciones, es aún muy alta sin necesidad de un alto contenido en vinilideno.

Breve descripción de los gráficos

La figura 1 es una ilustración esquemática de un reactor en forma de un intercambiador de calor de carcasa y tubo de paso cuádruple que es útil para llevar a cabo un proceso mejorado y la producción del vinilideno de medio alcance mejorado de la invención y

La figura 2 es una ilustración esquemática de un reactor en forma de un intercambiador de calor de tubo y carcasa de paso doble que es útil para llevar a cabo el proceso mejorado y la producción del vinilideno de medio alcance mejorado de la invención.

Descripción detallada de los modos de realización de la invención

Tal como se ha mencionado anteriormente, en la solicitud '790 se describe una nueva metodología para preparar polímeros PIB con alto contenido en vinilideno (70% de enlaces dobles en la posición alfa), cuya descripción se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia. Se ha observado ahora que, de acuerdo con los conceptos y principios de la presente invención, las variables de proceso descritas en la solicitud '790 pueden manipularse y/o ajustarse para proporcionar las condiciones necesarias para producir una composición de PIB con contenido en vinilideno de medio alcance. Para preparar el PIB con contenido en vinilideno de medio alcance deseado de la invención, encontrándose el contenido en isómero (enlace doble en la posición alfa) de vinilideno en el intervalo de aproximadamente 20% a aproximadamente 70%, se pueden manipular del siguiente modo las variables del proceso descritas en la solicitud '790:

(1) preferiblemente, se emplea una relación de agente de formación de complejo de catalizador (preferiblemente metanol) a BF_3 de 1,3:1 o menos en el complejo de catalizador con el resultado de un menor consumo de catalizador, ya que existe una mayor cantidad de BF_3 y una cantidad menor en correspondencia del agente de formación de complejo del catalizador en el complejo de catalizador;

(2) para un M_N dado, se puede emplear una temperatura de reacción más alta. Para un M_N de aproximadamente 1050 más o menos, la temperatura puede corresponder aproximadamente de forma deseablemente a aproximadamente 32°C (90°F), al mismo tiempo que es deseable una temperatura de reacción típica de 16°C (60°F) más o menos para producir productos con alto contenido en vinilideno.

(3) el tiempo de reacción puede mantenerse deseablemente en un mínimo, preferiblemente menos de 4 minutos e, idealmente, menos de un minuto, y

(4) la relación de BF_3 al material de alimentación de isobutileno, la configuración del reactor, el tiempo de residencia, la concentración de catalizador, el índice de Reynolds, el factor U, el intervalo de la velocidad de flujo volumétrico, la concentración del material de alimentación y el intervalo de M_N pueden ser deseablemente y esencialmente los mismos que los que se describen en la solicitud '790.

La polidispersidad del producto PIB con contenido en vinilideno de medio alcance resultante tal como se ha descrito anteriormente tenderá a ser más estrecha que la polidispersidad del PIB altamente reactivo producido con arreglo al proceso descrito en la solicitud '790 como consecuencia del menor consumo de catalizador. Por otra parte, cuando el producto PIB con contenido en vinilideno de medio alcance se prepara utilizando las condiciones que se han descrito, la cantidad total de los isómeros de beta olefina (1,1,2-trisustituídos y 1,2,2-trisustituídos) presentes en la composición de polímero PIB resultante más la cantidad de isómeros alfa presentes en la composición de polímero PIB resultante suman prácticamente el 100% de la composición.

Los productos PIB con contenido en vinilideno de medio alcance producidos aplicando los conceptos y principios de la presente invención se pueden utilizar generalmente en lugar de los productos PIB altamente reactivos descritos en la solicitud '790 en muchas aplicaciones de uso final. Si bien las velocidades de reacción pueden ser ligera a moderadamente inferiores que las aplicadas al utilizar productos con alto contenido en vinilideno, las velocidades de conversión globales son similares ya que el polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance comprende esencialmente un 100% de isómeros de alfa olefina más isómeros de beta olefina, en virtud de lo cual se reduce al mínimo la presencia de isómeros de enlace doble internos.

Se ha observado que las composiciones de olefina de PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de la presente invención son reactivas eficientemente en aplicaciones de uso final, como por ejemplo alquilación de PIB en anillos aromáticos, en particular compuestos fenólicos, así como derivados de amina PIB y productos de reacción de PIB-anhídrido maleico. Los enlaces dobles internos tetra-sustituídos no son reactivos en la formación de los derivados PIB antes mencionados, mientras que los enlaces dobles en la posición beta sí lo son.

Deseablemente, el contenido en isómero de enlace doble interno tetra-sustituído de los productos PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de la invención deberá ser generalmente muy bajo, típicamente no más de aproximadamente 1-2%, con el fin de optimizar el rendimiento del producto. No obstante, debe señalarse que la cantidad del isómero doble interno tetra-sustituído que se puede tolerar en un producto comercial de valor puede ser de hasta 5%.

Tal como se ha expuesto anteriormente, la presente invención proporciona un mejor proceso en fase líquida para una producción eficiente y económica de los productos PIB con contenido en vinilideno de medio alcance. La invención proporciona también nuevos productos PIB con contenido en vinilideno de medio alcance. De acuerdo con la invención, se pone en contacto una corriente de material de alimentación que contiene isobutileno en una zona de reacción con un catalizador que facilita la reacción de polimerización. Se proporcionan condiciones de reacción apropiadas como las que se han descrito en la zona de reacción. Transcurrido un período de tiempo de residencia apropiado, se retira la corriente de producto que contienen PIB de la zona de reacción. Teniendo todo esto en cuenta, la presente invención proporciona un proceso para la producción de PIB mejorado que se puede controlar y manipular fácilmente, tal como se ha descrito anteriormente, para proporcionar de una manera eficiente y económica un producto PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo.

ES 2 316 562 T3

El proceso mejorado de la presente invención se caracteriza por el uso de un catalizador BF_3 que puede formar complejo deseablemente con un agente de formación de complejo que altera apropiadamente el comportamiento del catalizador. Las personas especializadas en el campo relacionado conocen muchos otros catalizadores potencialmente útiles. En particular, se describen muchos catalizadores útiles en las patentes de la técnica anterior que se han citado anteriormente. El agente de formación de complejo para el catalizador, y en particular para el catalizador BF_3 , puede consistir en un compuesto que contiene un par de electrones solitario, como por ejemplo un alcohol, un éster o una amina. Para los fines de la presente invención, sin embargo, el agente de formación de complejo puede consistir preferiblemente en un alcohol, deseablemente un alcohol primario, siendo más deseable un alcohol primario de $\text{C}_1\text{-C}_8$ e, idealmente metanol.

Tal como se ha explicado anteriormente, para los propósitos de la presente invención, la relación molar del agente de formación de complejo a BF_3 en la composición de catalizador deberá ser generalmente de aproximadamente 1,3:1 o menos, por ejemplo 1,2:1 o menos, 1,1:1 o menos, 1:1 o menos y de hecho, la composición de catalizador puede consistir en BF_3 que no forma complejo esencialmente para algunas aplicaciones en particular. Al determinar la relación, entre las consideraciones importantes se incluyen evitar que BF_3 quede en el reactor y la reducción al mínimo de isómeros de enlace doble internos tetra-sustituídos en el producto. La temperatura en la zona de reacción deberá ser generalmente y preferentemente superior a 16°C (60°F), idealmente puede ser de aproximadamente 32°C (90°F), si bien pueden ser adecuadas temperaturas de tan sólo -18°C (0°F) cuando se desea un producto de peso molecular alto. El tiempo de residencia en el reactor puede ser generalmente y preferiblemente menos de 4 minutos e, idealmente, puede ser menos de un minuto. Con estos parámetros, es posible poner en funcionamiento el proceso para conseguir productos de PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo eficaces y económicos, que anteriormente se consideraban como no disponibles. De acuerdo con la presente invención, la concentración de catalizador y la relación de BF_3 /agente de formación de complejo pueden ser manipulados según se requiera para conseguir los productos PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo deseados, normalmente con una temperatura de reacción superior a 16°C (60°F) y con un tiempo de residencia en el reactor de menos de 4 minutos. En términos generales, la cantidad del catalizador BF_3 que se introduce en la zona de reacción deberá encontrarse dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 milimoles por cada mol de isobutileno introducida en la zona de reacción. Preferiblemente, se puede introducir el catalizador de BF_3 a una relación de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 milimoles por mol de isobutileno introducido en el material de alimentación.

El propio proceso incluye etapas que tienen como resultado un mezclado a fondo de la corriente de reactivo con contenido en isobutileno y el complejo de catalizador y/o la eliminación de calor durante la reacción. El mezclado a fondo puede llevarse a cabo a través de un flujo turbulento. El flujo turbulento también favorece la eliminación de calor. Estas condiciones en conjunto o por separado permiten unas temperaturas de operación superiores (v.g., $>16^\circ\text{C}$ (60°F)) y tiempos de residencia en el reactor más cortas (v.g., <4 minutos), deseables para producir productos PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo según la invención. Estos parámetros importantes pueden conseguirse haciendo que la reacción catalizada tenga lugar en los tubos de un intercambiador de calor calor coraza y tubo a una velocidad de flujo que tenga como resultado un flujo turbulento.

Las personas acostumbradas en la especialidad en la que se encuadra la invención conocen perfectamente muchos reactores valiosos potencialmente. No obstante, para los fines de uno de los modos de realización de la invención, el reactor puede consistir en un intercambiador de calor de carcasa y tubo, de cuatro pasos, como el que se muestra en la figura 1, identificado con el número 10. El reactor puede tener por ejemplo 80 tubos de 0,95 cm ($3/8$ pulgadas) con un grosor de pared de 0,56 cm (0,022 pulgadas), proporcionando cada uno de ellos un diámetro de tubo interno de 0,841 cm (0,331 pulgadas). El reactor puede ser de 91 cm de largo (3 pies) y puede tener divisiones o tabiques internos para proporcionar 4 pasos con 20 tubos por paso. Dicha construcción es muy conocida como intercambiador de calor y dentro de la especialidad de los reactores, por lo que no será necesaria una mayor explicación.

En funcionamiento, el material de alimentación con contenido en isobutileno entra en el sistema de reactor a través de la tubería 15 que está localizada preferiblemente adyacente al cabezal de colas 11 del reactor 10. La tubería 15 dirige el material de alimentación hacia el conducto de succión 20 de una bomba de recirculación 25. Se puede inyectar el complejo de catalizador en el sistema de circulación del reactor a través de la tubería 30 localizada adyacente al cabezal de colas adyacente 11 del reactor 10. Debe señalarse en este punto, que de acuerdo con los principios y conceptos de la invención, el complejo de catalizador se podría inyectar también por separado en el reactor, en cuyo caso puede ser necesaria una bomba de catalizador por separado.

Se puede añadir un modificador de catalizador en el material de alimentación a través de una tubería antes de que entre el material de alimentación en el sistema de reactor. El propósito deseable del modificador consiste en ayudar a controlar el contenido en vinilideno del producto PIB. El modificador de catalizador puede ser potencialmente cualquier compuesto que contenga un par de electrones en solitario como un alcohol, un éster o una amina. No obstante, debe señalarse en este sentido que si la cantidad del modificador es demasiado grande, ésta puede eliminar realmente el catalizador. El material de alimentación que contiene el modificador entra en el sistema de reacción en un conducto de succión 20 de la bomba de circulación 25. La composición de complejo de catalizador entra en el sistema de reacción a través de un conducto 30 en la localización de corriente abajo desde la bomba 25 y adyacente al primer paso que se muestra en la figura 1. El complejo de catalizador es preferiblemente un complejo de metanol/ BF_3 con una relación molar de metanol a BF_3 de aproximadamente 1,3:1 o menos. La cantidad de modificador que se añade a través del conducto 16 puede variar entre 0 y aproximadamente 1 mol por cada mol de BF_3 que se añade como complejo a través del conducto 30.

ES 2 316 562 T3

La bomba de circulación 25 empuja la mezcla de reacción a través del conducto 35, la válvula de control 40 y el conducto 45 hacia el cabezal de colas 11 del reactor 10. Se puede colocar un medidor del flujo 46 en el conducto 45 tal como se muestra. La mezcla de reacción se desplaza en dirección ascendente a través del paso 50, en dirección descendente a través del paso 51, en dirección ascendente a través del paso 52 y en dirección descendente a través del paso 53. Tal como se ha explicado anteriormente, cada paso 50, 51, 52 y 53 puede incluir preferiblemente 20 tubos distintos. Para mayor claridad, solamente se ilustra esquemáticamente en cada paso de la figura 1 una porción de cada tubo único correspondiente. Estos tubos están identificados con los números de referencia 50a, 51a, 52a y 53a. No obstante, tal como se ha explicado ya, cada paso consistirá en varios de estos tubos individuales, por ejemplo 20, extendiéndose cada uno de ellos desde el cabezal superior 11 hasta el cabezal de colas 12 y en fluida comunicación con los fluidos en los cabezales 11 y 12.

Debe señalarse en este punto, que se hará circular preferiblemente la mezcla de reacción a través de los tubos 50a, 51a, 52a, 53a del reactor a una velocidad de flujo suficiente para obtener un flujo turbulento, en virtud de lo cual se consigue un entremezclado a fondo entre el complejo de catalizador y los reactivos y un coeficiente de transferencia de calor apropiado para proporcionar un enfriado apropiado. En este sentido, la velocidad de flujo, las propiedades de la mezcla de reacción, las condiciones de reacción y la configuración del reactor deberán ser las apropiadas para producir un índice de Reynolds (Re) en el intervalo comprendido entre aproximadamente 2000 y aproximadamente 3000 y un coeficiente de transferencia de calor (U) en el intervalo comprendido entre aproximadamente 17 y 51 Kwm^2K (de aproximadamente 50 a 150 $\text{Btu/min pie cuadrado }^\circ\text{F}$) en los tubos del reactor. Estos parámetros pueden obtenerse generalmente cuando la velocidad de flujo lineal de una mezcla de reacción típica a través de un tubo que tiene un diámetro interno de 0,841 cm (0,0331 pulgadas) está dentro del intervalo de aproximadamente 1,8 m/s a 2,7 m/s (aproximadamente 6 a 9 pies por segundo).

La mezcla de reacción en circulación sale del reactor 10 a través del conducto de succión 20. Preferiblemente, se mantiene la mezcla de reacción en circulación en condiciones de equilibrio en estado constante para que el reactor, en esencia sea un reactor de tanque en agitación continua (CSTR). El reactor puede ser también del tipo que se denomina en ocasiones reactor de bucle. Con este sistema, que es únicamente uno de los sistemas preferibles, ya que existen muchas otras reorganizaciones que podrán ser evidentes para las personas especializadas en este campo, la velocidad de flujo de la mezcla de reacción en el reactor puede ajustarse y optimizarse independientemente de la introducción del material de alimentación y las velocidades de extracción del producto con el fin de conseguir un mezclado a fondo del complejo de catalizador y los reactivos y un control de la temperatura apropiado.

Se puede proporcionar un conducto de salida del producto 55 preferiblemente en el cabezal superior 12 en el punto que está aproximadamente adyacente a la zona de transición entre los pasos tercero y cuarto. Dicho posicionamiento puede ser deseable para evitar cualquier posibilidad de pérdida del isobutileno sin reaccionar. No obstante, el posicionamiento del conducto de salida 55 deberá ser el apropiado para facilitar la filtración del gas desde el reactor durante el arranque. Se puede hacer circular deseablemente un agente de refrigeración en el lado de la carcasa del reactor a una velocidad suficiente para eliminar el calor de la reacción y mantener la temperatura en el reactor que se desee.

El producto que sale del sistema a través del conducto 55 deberá ser enfriado inmediatamente con un material capaz de eliminar el catalizador, como por ejemplo, hidróxido de amonio. Por consiguiente, se reduce al mínimo cualquier reorganización potencial de la molécula de polímero que pudiera desplazar el enlace doble fuera del terminal deseable y las posiciones beta. Los productos PIB con contenido en vinilideno de alcance medio de peso molecular relativamente bajo de la invención pueden dirigirse después hacia un sistema de elaboración (no presentado) en el que se pueden eliminar las sales de catalizador y se puede separar el producto PIB del isobutileno sin reaccionar y otros contaminantes no deseables como diluyentes, etc. Estos últimos materiales pueden reciclarse después o derivarse para otros usos empleando metodología conocida.

Con el sistema de recirculación descrito, la velocidad de introducción del material de alimentación en la mezcla de reacción y la velocidad de extracción del producto son independientes de la velocidad de circulación. Tal como podrán apreciar las personas especializadas en este campo, el número de pasos a través del reactor y el tamaño y configuración de ellos son cuestión de selección simplemente. Las velocidades de flujo de retirada del producto y de material de alimentación pueden seleccionarse preferiblemente para que el tiempo de residencia de la mezcla de reacción dentro del reactor sea de 4 minutos o menos, deseablemente 3 minutos o menos, preferiblemente 2 minutos o menos, siendo aún más preferible 1 minuto o menos e, idealmente menos de 1 minuto. Desde el punto de vista de la operación comercial, la velocidad de flujo deberá ser la adecuada para que el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor se encuentre dentro del intervalo de aproximadamente 45 a aproximadamente 90 segundos. En relación con todo lo anterior, el tiempo de residencia se define como el volumen del sistema de reactor total dividido por la velocidad de flujo volumétrico.

La velocidad de flujo de recirculación, es decir, la velocidad de flujo de la mezcla de reacción en el sistema inducida por la bomba de recirculación 25 se controla, tal como se ha descrito anteriormente, para conseguir una turbulencia apropiada y/o características de transferencia de calor. Frecuentemente, la velocidad de flujo de recirculación es una función del propio sistema y otras condiciones de proceso deseables. Para el sistema que se ha descrito, la relación entre la velocidad de flujo de recirculación y la velocidad de flujo del material de alimentación que entra (relación de reciclado) deberá mantenerse generalmente dentro del intervalo comprendido entre aproximadamente 20:1 y aproximadamente 50:1, deseablemente en el intervalo comprendido entre aproximadamente 25:1 y aproximadamente 40:1, e idealmente, en el intervalo comprendido entre aproximadamente 28:1 y aproximadamente 35:1. En particular, ade-

ES 2 316 562 T3

más de causar turbulencia y proporcionar un coeficiente de transferencia de calor apropiado, la velocidad de flujo de recirculación de la mezcla de reacción deberá ser suficiente para mantener las concentraciones de los ingredientes en él esencialmente constantes y/o para reducir al mínimo los gradientes de temperatura dentro de la mezcla de reacción en circulación, en virtud de lo cual se establecen y se mantienen en el reactor condiciones esencialmente isotérmicas.

Tal como se ha mencionado antes, las relaciones de reciclado deberán estar comprendidas generalmente entre aproximadamente 20:1 y aproximadamente 50:1. Las relaciones de reciclado más altas aumentan el grado de mezclado y el reactor se acerca a una operación isotérmica que conduce a distribuciones de polímero más estrechas. Las relaciones de reciclado más bajas disminuyen la cantidad de mezclado en el reactor y como resultado, se produce una mayor discrepancia en los perfiles de temperatura. Cuando la relación de reciclado se aproxima a cero, las ecuaciones de diseño para el reactor se reducen a las de un modelo de reactor de flujo de clavija. Por otra parte, cuando la relación de reciclado se aproxima al infinito, las ecuaciones de modelado se reducen a las ecuaciones para un CSTR. Cuando se consiguen las condiciones de un CSTR, tanto la temperatura como la composición permanecen constantes y la composición de la corriente de producto que sale del reactor es idéntica a la composición de la mezcla de reacción que vuelve a circular en el reactor.

No es necesario decir que una vez conseguido el equilibrio, cuando el material de alimentación entra en el sistema, se empuja un volumen equivalente del producto hacia fuera del bucle del reactor. En las condiciones del CSTR, el punto en el cual se retira la corriente de producto es independiente de la geometría del reactor. No obstante, la parte superior del tercer paso se seleccionó para que se pudieran purgar convenientemente el aire o las especies no condensables del reactor en el arranque. Asimismo, es preferible que el punto de retirada se encuentre lo más alejado posible del punto en el que se introduce el material de alimentación nuevo en el sistema únicamente para asegurar que las condiciones dentro del reactor han alcanzado un funcionamiento en estado constante y por tanto son lo más estables posible.

El material de partida que entra en el sistema a través del conducto 15 puede ser cualquier corriente que contenga isobutileno como por ejemplo, pero sin limitarse sólo a ellas, concentrado de isobutileno, efluente dehidro, o una corriente raf-1. Estos materiales se describen correspondientemente a continuación, en las tablas 1, 2 y 3.

TABLA 1

Concentrado de isobutileno

Ingrediente	% en peso
C ₃ s	0,00
I-butano	6,41
n-butano	1,68
1-buteno	1,30
I-buteno	89,19
trans-2-buteno	0,83
cis-2-buteno	0,38
1,3-butadieno	0,21

ES 2 316 562 T3

TABLA 2
Efluente dehidro

Ingrediente	% peso
C ₃ S	0,38
I-butano	43,07
n-butano	1,29
1-buteno	0,81
I-buteno	52,58
trans-2-buteno	0,98
cis-2-buteno	0,69
1,3-butadieno	0,20

TABLA 3
RAF-1

Ingrediente	% peso
C ₃ S	0,57
I-butano	4,42
n-butano	16,15
1-buteno	37,22
I-buteno	30,01
trans-2-buteno	8,38
cis-2-buteno	2,27
1,3-butadieno	0,37
MTBE	0,61

Desde un punto de vista comercial y de rentabilidad del proceso, el contenido en isobutileno del material de alimentación deberá ser generalmente al menos un 30% en peso estando constituido el resto por uno o más hidrocarburos no reactivos, preferiblemente alcano, diluyentes.

El producto deseado es un producto PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo. Por lo tanto, el poliisobutileno que sale del reactor a través del conducto 55 deberá tener un M_N que es inferior a aproximadamente 10.000. En términos generales, el isobutileno producido deberá tener un M_N dentro del intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000, deseablemente de aproximadamente 600 a aproximadamente 4000, preferiblemente de aproximadamente 700 a aproximadamente 3000, siendo aún más preferible de aproximadamente 800 a aproximadamente 2000, e idealmente de aproximadamente 900 a aproximadamente 1050. Al controlar cuidadosamente los diversos parámetros del proceso, es posible producir un producto en el que el M_N es relativamente consistente en un número deseado como por ejemplo 950 o 1000.

La polidispersidad del producto PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo también es también importante. El término polidispersidad se refiere a la distribución del peso molecular en un producto de polímero deseado y, generalmente, se define como la relación entre el peso molecular de la molécula de peso molecular más alta y el peso molecular de la molécula de peso molecular más bajo. La polidispersidad se puede controlar manteniendo cuidadosamente constantes las concentraciones de monómero y las condiciones isotérmicas

ES 2 316 562 T3

dentro de la mezcla de reacción. En términos generales, es deseable que la polidispersidad sea lo más baja posible con el fin de disminuir el contenido de poliisobutilenos de peso molecular alto o relativamente bajo en el producto y mejorar así la calidad de éste último. Al seguir los conceptos y principios de la presente invención, se ha observado que es posible controlar la polidispersidad del producto en no más de aproximadamente 2,0. Preferiblemente, a lo largo del uso de la invención, se puede conseguir una polidispersidad de no más de aproximadamente 1,65. Es incluso más deseable, poder controlar la polidispersidad para que se encuentre dentro del intervalo comprendido entre aproximadamente 1,3 y aproximadamente 1,5.

Los productos PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo obtenidos a través del uso de la presente invención deberán tener un contenido de insaturación terminal (vinilideno) inferior a aproximadamente 70%. Es decir, deberán quedar menos de aproximadamente un 70% de enlaces dobles que quedan en el producto polimerizado en la posición terminal. Deseablemente, el contenido en vinilideno del producto PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo de la invención deberá ser menos de aproximadamente 60%, menos de aproximadamente 50%, menos de aproximadamente 40%, menos de aproximadamente 30% y quizá incluso menos de hasta 20%, dependiendo de las necesidades de la aplicación de uso final. Por el contrario, el contenido en enlaces dobles beta del producto PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo de la invención deberá ser deseablemente superior a 30%, superior a 40%, superior a 50%, superior a 60%, superior a 70%, o incluso hasta 80%, también dependiendo en este caso de las necesidades de la aplicación de uso final. Debe reconocerse a este respecto que el contenido en vinilideno puede estar relacionado indirectamente con las velocidades de conversión. Es decir, cuanto más alta es la velocidad de conversión, más bajo es el contenido en vinilideno. Por otra parte, el contenido en vinilideno está directamente relacionado del mismo modo con el peso molecular. Por consiguiente, en cada uno de los procesos puede ser necesario un equilibrio entre el peso molecular, la velocidad de conversión, el contenido en vinilideno y el contenido en enlaces doble beta.

Ejemplo 1

Aplicando los principios y los conceptos de la invención, se puede utilizar un reactor como el reactor que se ilustra en la figura 1 para producir un producto PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo según la invención. El material de alimentación puede ser esencialmente el mismo que el que se ha indicado anteriormente en la tabla 1, y el agente de refrigeración que se hace circular en el lado de la carcasa del reactor puede consistir en una mezcla de 50% en peso de metanol y 50% en peso de agua. La temperatura del agente de refrigeración de entrada puede ser de aproximadamente 0,0°C (32°F). Se puede utilizar un catalizador complejo BF₃/metanol 1:1,3 para conseguir los resultados que se exponen en la tabla 4.

TABLA 4

Velocidad flujo material de alimentación	78,9 cm ³ /s (1,25 gpm)
Velocidad de flujo de recirculación	2,2 x 10 ⁻³ /s (35 gpm)
Densidad de material de alimentación	0,6 g/ml (5 lb/gal)
Temperatura de reacción	16°C (60°F)
Conversión	35% en peso
Concentración isobutileno en material alimentación	92% en peso
Reacción ΔH	698 kJ/kg (300 Btu/lb)
Mezcla reacción μ	0,004 kg/ms (4,0 centipoises = 0,0027 lb/pie)
Cp de mezcla de reacción	1,9 kJ/kg (0,46 Btu/lb °F)
Densidad efectiva de reacción	719 kg/m ³ (44,9 lb/pie ³)
Conductividad térmica	0,12 Wm ⁻¹ /K ⁻¹ (0,07 Btu/h pie °F)
Volumen total sistema recirculación del reactor	6,394 cm ³ (390,2 pulgadas ³)
Tiempo de residencia	72,82 segundos

ES 2 316 562 T3

Tubos interiores de velocidad lineal	1,90 m/s (6,52 pie/seg)
Índice Reynolds	2504,4
Área superficial de tubos	2,18 m ² (23,5 pie ²)
Calor generado	10,61 kw (603,8 Btu/min)
ΔT tm	36,9°C (66,5°F)
Flujo de calor	4,84 Kw/m ² (25,6 Btu/min pie ²)
U	32,7 kWm ⁻² K ⁻¹ (96,1 Btu/min pie ² °F)

15

Ejemplo 2

20 Aplicando los principios y conceptos de la invención, se puede utilizar también un reactor a escala total, como por ejemplo el reactor 100 que se ilustra en la figura 2 para producir el producto PIB con contenido en vinilideno de medio alcance de peso molecular relativamente bajo de la invención. En este caso, el reactor 100 es un intercambiador de calor de carcasa y tubo de doble paso. El reactor 100 puede tener por ejemplo 388 tubos de 0,0953 cm (0,0375 pulgadas) con un grosor de pared de 0,089 cm (0,035 pulgadas, proporcionando así un diámetro de tubo interno de 0,7747 cm (0,305 pulgadas). El reactor 100 puede tener una largura de 3,7 m (doce pies) y puede tener divisiones o tabiques internos para proporcionar dos pasos con 194 tubos cada uno. Los pasos se identifican con los números de referencia 150 y 151 de la figura 2, y los tubos 194 de cada paso quedan representados por porciones de un solo tubo 25 150a y 151a que se representan esquemáticamente en la figura 2. Deseablemente, se puede proporcionar el conducto de salida del producto 155 puede en el cabezal de colas 111 del reactor 100. Aparte del número de pasos, el número de tubos por paso y la posición del conducto de salida 155, el reactor 100 de la figura 2 funciona esencialmente del mismo modo que el reactor 10 de la figura 1.

30

35 Al igual que en el ejemplo 1, el material de alimentación puede ser esencialmente el mismo que el se ha mostrado en la tabla 1, y el agente de refrigeración que se hace circular por el lado de la carcasa del reactor puede consistir en una mezcla de 50% en peso de metanol y 50% en peso de agua. La temperatura del agente de refrigeración de entrada puede ser aproximadamente 0,0°C (32°F). Se puede utilizar un catalizador complejo de BF₃/metanol 1:1,3 para conseguir los resultados que se exponen en la tabla 5 a continuación.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 316 562 T3

TABLA 5

5	Velocidad flujo material de alimentación	$1,39 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ (22 gpm)
	Velocidad de flujo de recirculación	$0,019 \text{ m}^3/\text{s}$ (300 gpm)
	Densidad de material de alimentación	0,6 g/ml (5 lb/gal)
10	Temperatura de reacción	16°C (60°F)
	Conversión	70% en peso
	Concentración isobutileno en material alimentación	89% en peso
15	Reacción ΔH	698 kJ/kg (300 Btu/lb)
	Mezcla reacción μ segundos	0,004 kg/ms (4,0 centipoisis = 0,0027 lb/pie)
20	Cp de mezcla de reacción	1,9 kJ/kg (0,46 Btu/lb °F)
	Densidad efectiva de reacción	719 kg/m ³ (44,9 lb/pi ³)
	Conductividad térmica	0,12 Wm ⁻¹ /K ⁻¹ (0,07 Btu/h pie °F)
25	Volumen total sistema recirculación del reactor	0,1277 m ³ (7794,9 pulgadas ³)
	Tiempo de residencia	92,03 segundos
	Tubos interiores de velocidad lineal	2,06 m/s (6,79 pie/seg)
30	Índice Reynolds	2401,7
	Área superficial de tubos	42,47 m ² (457,1 pie ²)
	Calor generado	361,3 kw (205590,0 Btu/min)
35	ΔT_{tm}	14,4°C (26°F)
	Flujo de calor	8,5 Kw/m ² (45 Btu/min pie ²)
	U	35 kWm ⁻² K ⁻¹ (104,3 Btu/min pie ² °F)
40	Agente refrigeración Cp	3,60 J/KgK (0,86 Btu/libras°F)
	Agente refrigeración densidad	0,92 g/ml (7,70 libras/gal)
45	Velocidad flujo agente refrigeración	0,026 m ³ /s (412,0 gpm)
	Agente refrigeración Δ	4,4°C (8,0°F)

50

55

60

65

ES 2 316 562 T3

En la tabla 6 a continuación se expone la composición del producto así obtenido.

TABLA 6

Producto de poliisobutileno en bruto

Ingrediente	% en peso
C ₄	31,5
C ₈	0,07
C ₁₂	0,7
C ₁₆	0,9
C ₂₀	0,7
C ₂₄	0,3
Poliisobutileno (PIB)	56,19

Tal como se ha mencionado anteriormente, el M_N del producto varía generalmente inversamente a la temperatura de reacción. Es decir, las temperaturas más altas tienen como resultado generalmente productos con un M_N más bajo. Para ilustrar este fenómeno, la temperatura de reacción en el reactor 100 se varió al mismo tiempo que se mantenían constantes las otras variables, obteniéndose los resultados que se indican en la tabla 7.

TABLA 7

*Composición de polímero en bruto
(incluye isobutano e isobutileno sin reaccionar)*

Peso molecular	Temp. reacción	Composición PIB en bruto (% en peso)						
		C ₄	C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀	C ₂₄	PIB
350	28°C (83°F)	19,9	5,0	16,2	11,6	5,2	1,6	40,6
550	24°C (75°F)	24,4	0,4	6,2	6,4	3,5	1,6	57,5
750	22°C (72°F)	27,9	0,2	2,8	3,2	2,0	0,9	63,1
950	16°C (60°F)	31,5	0,07	0,7	0,9	0,7	0,3	65,9
2300	-7°C (20°F)	64,4	0,004	0,08	0,1	0,1	0,04	35,3

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance que comprende moléculas PIB, teniendo la primera porción de dichas moléculas PIB enlaces dobles en la posición alfa y teniendo una segunda porción de dichas moléculas PIB enlaces dobles en la posición beta, incluyendo dichas primera y segunda porciones en conjunto al menos un 90% de moléculas PIB de la composición, incluyendo dicha primera porción menos de 70% de moléculas PIB de la composición, y teniendo como máximo un 10% de las moléculas PIB de la composición enlaces dobles internos tetra-sustituídos, teniendo dicha composición una polidispersidad no superior a 2,0.

10 2. Una composición de polímero de PIB con contenido en vinilideno de medio alcance tal como se ha expuesto en la reivindicación 1, incluyendo dicha primera porción al menos un 20% de las moléculas de la composición.

15 3. Una composición de polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance, tal como se ha expuesto en las reivindicaciones 1 ó 2, teniendo como máximo un 5% de las moléculas PIB de la composición enlaces dobles internos tetra-sustituídos.

20 4. Una composición de polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance, tal como se ha expuesto en la reivindicación 1 ó 2, teniendo un 2% como máximo de las moléculas PIB de la composición enlaces dobles internos tetra-sustituídos.

5. Una composición de polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance tal como se ha expuesto en la reivindicación 1 ó 2 que tiene un M_N en el intervalo comprendido entre 350 y 5000.

25 6. Una composición de polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance tal como se ha expuesto en la reivindicación 5 que tiene un M_N en el intervalo comprendido entre 950 y 1050.

7. Una composición de polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance tal como se ha expuesto en la reivindicación 1 ó 2, que tiene una polidispersidad no superior a 1,65.

30 8. Una composición de polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance tal como se ha expuesto en la reivindicación 1 ó 2, incluyendo dicha primera porción menos de un 60% de moléculas de la composición.

35 9. Una composición de polímero PIB con contenido en vinilideno de medio alcance tal como se ha expuesto en la reivindicación 1 ó 2, incluyendo la primera porción menos de 50% de las moléculas de la composición.

40

45

50

55

60

65

FIG. 1.

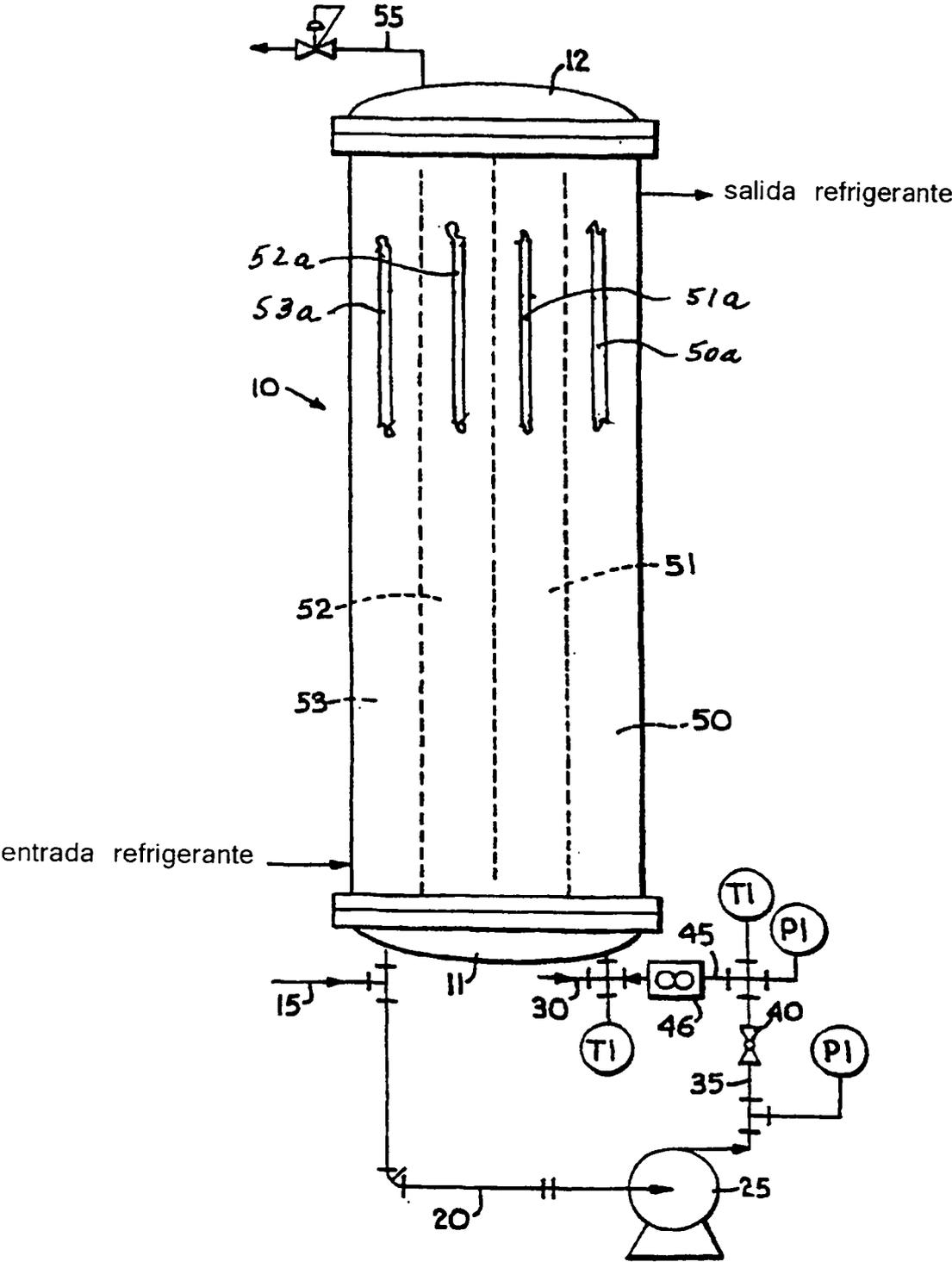


FIG. 2

