

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 527**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 36/06 (2006.01)

C08F 36/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07702157 .4**

96 Fecha de presentación: **22.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1980575**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2008**

54

Título: **MÉTODO PARA LA INHIBICIÓN DE GELIFICACIÓN PARA EL PROCESO DE HOMOPOLIMERIZACIÓN O COPOLIMERIZACIÓN DE DIENOS CONJUGADOS.**

30

Prioridad:
26.01.2006 CN 200610002311

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.12.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.12.2011

73

Titular/es:
**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION
6A, HUIXIN EAST STREET, CHAOYANG DISTRICT
BEIJING 100029, CN**

72

Inventor/es:
**LIANG, Aimin;
WANG, Shichao;
LI, Chuanqing;
LI, Wei;
LIU, Huiling;
SUN, Wenjuan;
ZHOU, Weipin;
YU, Guozhu;
LUAN, Guixi;
YAN, Bing;
ZHANG, Jie;
ZHAO, Xia y
WANG, Xue**

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 370 527 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

Método para la inhibición de gelificación para el proceso de homopolimerización o copolimerización de dienos conjugados

5

Referencia cruzada a la solicitud afín

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente CN-101007855 depositada ante la Oficina de Patentes de China con fecha 26 de enero de 2006.

10

Ámbito técnico

La presente invención se refiere un método para inhibir la gelificación en procesos de polimerización de dienos conjugados y en particular a un método para inhibir la gelificación en procesos de polimerización en solución aniónica, basados en litio (Li), para efectuar la homopolimerización y copolimerización de dienos conjugados.

15

Técnica anterior

Actualmente hay dos procesos de homopolimerización y copolimerización de dienos conjugados, es decir, el proceso de polimerización por partidas (por lotes) y el proceso de polimerización en continuo. Si se compara con el proceso de polimerización por partidas, el proceso de polimerización continua presenta muchas ventajas, p.ej., la estructura uniforme del polímero obtenido, mayor eficacia de la producción, proceso de control y ajuste fáciles. Sin embargo, uno de los principales problemas a resolver es la inhibición de la formación de geles dentro de los reactores. La formación de geles es siempre un problema que ralentiza la homopolimerización y copolimerización aniónicas de dienos conjugados, en particular en procesos continuos de polimerización. Debido al nuevo mezclado de los materiales dentro del reactor y a la deposición de las macromoléculas hinchadas sobre las paredes del reactor, sobre el agitador y sobre los dispositivos de transferencia de calor, algunas macromoléculas "activas" permanecen en el reactor durante un largo período de tiempo. Estas macromoléculas activas en contacto permanente con los monómeros se agregan de forma continua, por lo cual siguen aumentando su cadena molecular, llegando a formar macromoléculas de gran tamaño que son insolubles. Este tipo de gel termina por llenar la totalidad del reactor y conducen a la interrupción temprana del funcionamiento período del reactor, debido al atascamiento completo de dicho reactor, también llamado "intoxicación de la polimerización". La limpieza del gel afecta a temas como la nueva puesta en marcha, el ajuste y el nuevo ciclo productivo. Por consiguiente, la formación de geles influye seriamente en la uniformidad del polímero, la calidad del producto y la eficiencia de la producción, ya que retarda la progresión del proceso continuo.

20

25

30

35

En la patente US-4,311,803 se describe un proceso continuo de polimerización empleando un reactor tubular agitado de flujo de tapón. El reactor está dividido en dos zonas: (1) una zona agitada para la polimerización, en la que se mantiene un grado de conversión relativamente elevado; y (2) una zona de flujo de tapón para completar la polimerización o para reacciones de condensación. En esta patente se mencionada además el uso de un agente de transferencia de cadena, el 1,2-butadieno, como inhibidor de gelificación. Este agente de transferencia de cadenas, el 1,2-butadieno (1,2-Bd), empleado en este proceso es de una pureza elevada y por ello su fabricación tiene un coste elevado y se realiza en un proceso complicado, esta es la razón por la que no se utiliza en la producción a escala industrial.

40

45

En la patente US-4,091,198 se describe un proceso para inhibir la gelificación en la copolimerización continua en solución de un dieno conjugado con un compuesto aromático monovinílico, en el que como inhibidor de gelificación se emplea un haluro de silicio, que tiene que utilizarse en coordinación con el tert-amil-potasio. El haluro de silicio es un agente de condensación que se emplea de modo generalizado, por ello su mecanismo de inhibición de la gelificación en realidad está asociado con el primer paso de la reacción para desactivar las macromoléculas "activas" que permanecen dentro del reactor, con lo cual realiza su acción de inhibición de la gelificación. Este método de inhibir la gelificación solamente es adecuado para la fabricación de copolímeros de tipo condensado, lo cual limita el abanico de aplicaciones de este sistema inhibidor de la gelificación.

50

55

En la patente US-4,136,244 se describe un proceso de polimerización en solución de caucho de estireno-butadieno empleando un agente débil de transferencia de cadenas, por ejemplo el tolueno o el clorobenceno, como inhibidor de gelificación, dicho proceso continuo de polimerización se efectúa con un éter cíclico (THF) que actúa como regulador estructural. El uso de este inhibidor de gelificación afecta al tema de la recuperación durante el tratamiento posterior, que aumenta en gran medida el coste de la producción.

60

Descripción detallada de la invención

Tal como se desprende de la descripción de la técnica anterior, aunque el 1,2-butadieno se propuso como inhibidor eficaz de la formación de geles en polimerización en solución basada en Li, el proceso de fabricación del 1,2-butadieno es complicado, de rendimiento bajo y coste elevado. El presente inventor ha realizado investigaciones intensas y amplias principalmente en los campos del caucho de polibutadieno y del caucho de estireno-butadieno,

65

intentando desarrollar un nuevo tipo de inhibidor de gelificación, barato y fácilmente accesible. Los resultados han demostrado de modo inesperado que una mezcla de hidrocarburos que contiene del 5 al 27 % en peso de 1,2-butadieno, porcentaje referido al peso total de la mezcla, podría servir precisamente como nuevo de inhibidor de gelificación barato, prescindiendo del uso del 1,2-butadieno en gran pureza propuesto por la técnica anterior como inhibidor de gelificación. Y lo que es más importante desde el punto de vista de la economía y la disponibilidad, el inhibidor de gelificación se elige con preferencia entre el grupo formado por un refinado C4, un producto hidrogenado de dicho refinado, una mezcla de hidrocarburos que tenga una composición idéntica a la de dicho refinado o producto hidrogenado del mismo, y cualquier combinación de los mismos. El nuevo tipo de inhibidor de gelificación barato puede inhibir eficazmente la formación de geles, sin tener influencia negativa en el producto polimérico obtenido. La presente invención se lleva a cabo precisamente sobre la base de este descubrimiento.

En un aspecto, la presente invención proporciona un nuevo tipo de inhibidor de gelificación barato y fácilmente accesible. Este inhibidor de gelificación no solo puede inhibir eficazmente la formación de geles en los procesos de homopolimerización y copolimerización de dienos conjugados, sino que además está caracterizado por obtenerse con materias primas fácilmente disponibles y por un precio bajo.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para inhibir la gelificación en un proceso de polimerización en solución aniónica basada en Li para obtener cauchos de homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados. Este método es eficaz para inhibir la formación de geles durante la producción de cauchos de homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados ya sea por un proceso de polimerización discontinuo (por partidas) o por un proceso de polimerización continuo.

La pirólisis en fase vapor o el craqueo catalítico de los hidrocarburos del petróleo puede proporcionar como producto secundario grandes cantidades de la fracción C4 mixta. Después de extraer el 1,3-butadieno, la fracción C4 mixta restante se denomina en forma abreviada "refinado C4".

De modo específico, el método de inhibición de la gelificación en el proceso de polimerización de dienos conjugados según la invención se caracteriza porque: como inhibidor de la gelificación en el proceso de polimerización de dienos conjugados se emplea una mezcla de hidrocarburos que contiene del 5 al 27% en peso de 1,2-butadieno, porcentaje referido al peso total de dicha mezcla. Los inventores presentes han descubierto que si el 1,2-butadieno está presente en el inhibidor de gelificación en una cantidad inferior al 5% en peso, raramente podrá ejercer un efecto eficaz de inhibición de la gelificación en el proceso de polimerización de dienos conjugados; si el 1,2-butadieno está presente en el inhibidor de gelificación en una cantidad superior al 27% en peso, entonces no solo se produce un aumento del coste del inhibidor de gelificación, sino que además se produce en que el proceso de polimerización de dienos conjugados difícilmente progresará de una forma estable.

Los refinados C4 y sus productos hidrogenados destinados a actuar como inhibidores de gelificación según la invención normalmente contienen los componentes principales siguientes, referidos al peso total de la mezcla correspondiente:

componente	cantidad, % en peso
cis-, trans-2-buteno	65 - 85
n-, iso-buteno	1 - 5
alcanos C3-C5	2 - 10
1,3-butadieno	5 - 10
1,2-butadieno	5 - 27
alquinos C3-C5	0 - 2 y
olefinas C3 y C5	0 - 2

Debido a las diferencias de los procesos de pirólisis en fase vapor y de craqueo catalítico de los hidrocarburos del petróleo en términos de materias primas, grado de pirólisis o de craqueo y el grado de separación, las cantidades de los diversos componentes hidrocarburos en los refinados C4 son algo diferentes. Sin embargo, puede utilizarse cualquier refinado C4 que contenga más del 5% en peso de 1,2-butadieno, porcentaje referido a su peso total, y son preferidos aquellos refinados C4 que contienen del 5% al 25% en peso de 1,2-butadieno y productos hidrogenados del mismo.

ES 2 370 527 T3

Los refinados C4 preferidos son cadenas C4 enriquecidas con 1,2-butadieno y obtenidas en una segunda columna rectificadora del equipo de extracción del 1,3-butadieno. Un refinado C4 típico contiene principalmente:

componente	cantidad (% en peso)
propeno	0,016
n-, iso-buteno	0,004
trans-2-buteno	1,32
cis-2-buteno	72,85
pentano	2,24
1,3-butadieno	9,22
alileno	0,03
1,2-butadieno	13,33 y
vinilacetileno	0,99

- 5 Con el fin de reducir los efectos negativos de los alquinos de los refinados C4 en la actividad del iniciador basado en litio, los refinados C4 se someten con preferencia a un tratamiento de hidrogenación. Considerados desde el punto de vista económico y práctico, los productos hidrogenados contienen con preferencia menos del 0,1% en peso de alquinos, porcentaje referido a su peso total correspondiente. Los catalizadores empleados para la hidrogenación de alquinos son de varios tipos ya conocidos en la técnica, por ejemplo, catalizadores bimetálicos que contengan paladio, obtenidos por un proceso de impregnación, véase, ejemplo CN-85106117A; CN-1242410A; CN-1143841C; 10 y US-4587369 sobre los catalizadores de hidrogenación y los procesos para obtenerlos.

- 15 Debido a las diferencias de los procesos de pirólisis en fase vapor y de craqueo catalítico de los hidrocarburos del petróleo en términos de materias primas, grado de pirólisis o de craqueo y el grado de separación, las cantidades de los diversos componentes hidrocarburos en los refinados C4 son algo diferentes. Los productos hidrogenados preferidos de los refinados C4 son los que contienen menos del 0,1% en peso de alquinos, porcentaje referido a su peso total. Un producto hidrogenado típico del refinado C4 contiene principalmente:

componente	cantidad (% en peso)
propano	0,07
n-butano	3,34
n-, iso-buteno	2,58
trans-2-buteno	1,83
cis-2-buteno	74,53
pentano	5,48
1,3-butadieno	3,69
alileno	0,04
1,2-butadieno	8,11
etilacetileno	0,011
vinilacetileno	0,022 y
olefinas C3 y C5	0,297

No hay ningún requisito especial sobre la manera de añadir el inhibidor de gelificación en la presente invención. El inhibidor de gelificación puede añadirse al proceso de polimerización de dienos conjugados de modo convencional

con el que se añade un inhibidor de gelificación. Por ejemplo, puede introducirse en el reactor junto con las materias primas relevantes para la polimerización antes de que se inicie dicha polimerización.

5 En una forma de ejecución de la invención, el proceso de polimerización del dieno conjugado es una polimerización en solución aniónica basada en Li, que consta de los pasos siguientes: en atmósfera inerte, se añade un compuesto orgánico de litio como iniciador, una base de Lewis como aditivo, dicho inhibidor de gelificación y un monómero de reacción y después se polimeriza el dieno conjugado en un disolvente.

10 La polimerización del dieno conjugado es una homopolimerización de dieno conjugado o una copolimerización de dieno conjugado con un compuesto aromático monovinílico.

15 Además, el proceso de polimerización de dieno conjugado es proceso de polimerización discontinuo (por partidas) o un proceso de polimerización continuo, con preferencia un proceso de polimerización continuo. El proceso de polimerización continuo puede realizarse en reactores conectados en serie o en un reactor de tipo torre (o columna).

20 No hay ningún requisito especial en lo que respecta a la adición de la cantidad del inhibidor de gelificación, únicamente, como es obvio, que no tenga efectos negativos en la polimerización. Con preferencia, la cantidad añadida del inhibidor de gelificación se sitúa entre 0,10 y 0,50 g/100 g de disolvente en la homopolimerización y entre 0,02 y 0,15 g/100 g de disolvente en la copolimerización. Con mayor preferencia, la cantidad añadida del inhibidor de gelificación se sitúa entre 0,20 y 0,35 g/100 g de disolvente en la homopolimerización y entre 0,03 y 0,12 g/100 g de disolvente en la copolimerización.

25 El disolvente útil para la polimerización en solución puede ser cualquier disolvente que sea indicado para el proceso de polimerización aniónica basada en Li de dienos conjugados. Es preferida una mezcla de ciclohexano y n-hexano en una proporción ponderal situada con preferencia entre 80:20 y 90:10.

30 Los dienos conjugados útiles para la invención son cualquier dieno monómero que tenga en su molécula un doble enlace conjugado, por ejemplo, monómeros de dieno conjugado C₄-C₁₂, con preferencia monómeros de dieno conjugado C₄-C₈. Los ejemplos incluyen al 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-pentadieno sustituido o 1,3-butadieno sustituido, por ejemplo el 2,3-dimetil-1,3-butadieno y el 1-fenil-1,3-butadieno. Los monómeros de dieno conjugado pueden emplearse solos o en forma de mezclas. El más preferido es el 1,3-butadieno. La cantidad de dienos conjugados para la homopolimerización se sitúa con preferencia entre 2 y 70 g/100 ml de disolvente, con mayor preferencia entre 5 y 50 g/100 ml de disolvente y con preferencia especial entre 10 y 25 g/100 ml de disolvente; y para la copolimerización se sitúa con preferencia entre 1 y 60 g/100 ml de disolvente, con mayor preferencia entre 3 y 30 g/100 ml de disolvente y con preferencia especial entre 6 y 15 g/100 ml de disolvente.

40 Los compuestos aromáticos monovinílicos útiles para la invención son los compuestos aromáticos que tienen un sustituyente vinílico en su anillo aromático, por ejemplo, los compuestos aromáticos C₈-C₂₀ monovinílicos, con preferencia compuestos aromáticos C₈-C₁₂ monovinílicos. Los ejemplos incluyen al estireno, estireno sustituido por metilo, estireno sustituido por butilo y sus combinaciones, por ejemplo el m-metilestireno, p-metilestireno o p-tert-butilestireno, o un derivado de estireno que tenga un sustituyente sobre el grupo vinilo, por ejemplo el alfa-metilestireno. Los compuestos aromáticos monovinílicos pueden utilizarse solos o en forma de mezclas. Considerando el aspecto de la disponibilidad son preferidos el estireno y el p-metilestireno, siendo especialmente preferido el estireno. La cantidad de los mismos se sitúa entre 0,5 y 20 g/100 ml de disolvente, con preferencia entre 1 y 15 g/100 ml de disolvente y con preferencia especial entre 2 y 5 g/100 ml de disolvente.

50 El aditivo empleado en el proceso de polimerización puede ser una base de Lewis. Existen varios tipos de bases de Lewis que pueden utilizarse en la presente invención. Con preferencia especial se emplean compuestos éter o compuestos amina terciaria como aditivos polares; y como reguladores estructurales, por ejemplo, los compuestos éter cíclicos, por ejemplo el tetrahidrofurano, tetrahidropirano o 1,4-dioxano; compuestos monoéter alifático, por ejemplo el éter de dietilo o el éter de dibutilo; los compuestos poliéter alifático, por ejemplo el dimetiléter del etilenglicol, el dietiléter del etilenglicol, el dibutiléter del etilenglicol, el dimetiléter del dietilenglicol (diglyme), el dietiléter del dietilenglicol o el dibutiléter del dietilenglicol; los compuestos éter aromáticos, por ejemplo el éter de difenilo, el anisol o éteres similares; y compuestos amina terciaria, por ejemplo la trietilamina, tripropilamina, tributilamina u otros compuestos amina terciaria, p.ej., N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, N,N-dietilanilina, piridina o quinolina. El aditivo se emplea con preferencia en una cantidad tal que la proporción ponderal entre dicho aditivo y el iniciador orgánico de litio se sitúe entre 45:1 y 5:1, con preferencia entre 35:1 y 10:1.

60 El iniciador orgánico de litio empleado en el proceso de polimerización incluye a los empleados habitualmente para la polimerización aniónica. Son preferidos los compuestos orgánicos monolitio, por ejemplo los que se ajustan a la fórmula RLi, en la que R es un alquilo C₂-C₆ lineal o ramificado, ciclohexilo o arilo C₆-C₁₀. Los ejemplos de iniciador orgánico de litio incluyen al etil-litio, propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, amil-litio, hexil-litio, ciclohexil-litio, fenil-litio, metilfenil-litio, naftil-litio, siendo preferidos el n-butil-litio y el sec-butil-litio. La cantidad de iniciador en la polimerización dependerá del tamaño del peso molecular que se desee. En general, la cantidad empleada de iniciador se sitúa entre 0,3 y 2,5 mmoles por 100 g de monómero.

65

El gas inerte aquí empleado incluye a los empleados habitualmente en la técnica, por ejemplo nitrógeno, argón y helio.

5 El agente de condensación útil para la invención incluye a los compuestos de polivinilo, haluros, éteres, aldehídos, cetonas, ésteres, por ejemplo el divinilbenceno, tetravinilsilano, tetraclorometano, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño y tereftalato de dimetilo. Los agentes de condensación preferidos incluyen al divinilbenceno, tetracloruro de silicio y tetracloruro de estaño. El agente de condensación se emplea con preferencia en una cantidad tal que la proporción molar entre dicho agente de condensación y el iniciador orgánico de litio se sitúe entre 0,1 y 2.

10 En el presente proceso de obtención de un caucho copolímero de dieno conjugado/compuesto aromático monovinílico, el agente apropiado para terminar la reacción puede ser el agua o los alcoholes, por ejemplo el metanol, etanol, isopropanol, y con preferencia especial el isopropanol. El agente terminador puede emplearse en una cantidad tal que la proporción molar entre dicho agente terminador y el iniciador orgánico de litio se sitúe entre 0,1 y 1.

15 El antioxidante útil para la invención puede ser uno de los fenoles o aminas empleados habitualmente, con preferencia el 2,6-di-tert-butil-p-cresol (abreviado por antioxidante 264), tert-butil-pirocatecol, 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-tert-butil-fenol) (abreviado por antioxidante 2246). La cantidad empleada de antioxidante se situará en general entre el 0,5 y el 2% en peso, porcentaje referido al peso del polímero.

20 La temperatura aplicada para la polimerización presente se situará en general entre 0 y 150°C, con preferencia entre 20 y 110°C y con preferencia especial entre 30 y 90°C.

25 La presión de polimerización aplicada en esta invención se situará en general entre 0,1 y 0,8 MPa, con preferencia entre 0,1 y 0,4 MPa y con preferencia especial entre 0,1 y 0,25 MPa. La presión mencionada en la invención es presión calibrada.

30 El método de inhibición de gelificación según la invención no tiene efectos negativos en el producto polimérico obtenido, pudiendo fabricarse por este método un producto de caucho con un peso molecular numérico medio de 50.000-600.000, y un índice de distribución de pesos moleculares de 1,3-2,5.

35 El proceso de polimerización de dienos conjugados en solución aniónica basada en litio es perfectamente conocido en la técnica; véase, por ejemplo, las patentes US-4,311,803 y 4,091,198. En lo que respecta a los parámetros de fabricación y los pasos del proceso de polimerización no mencionados previamente, se puede remitir a los procesos convencionales de polimerización de dienos conjugados en solución basada en Li.

40 Empleando el nuevo inhibidor de gelificación de la presente invención, puede inhibirse eficazmente la formación de geles. Además, el presente inhibidor de gelificación se obtiene a partir de materias primas muy asequibles y de bajo coste, lo cual lo convierte en muy indicado para la producción a escala industrial. El presente inhibidor de gelificación y el método de inhibición de gelificación son especialmente indicados para un proceso continuo de polimerización, ya sea de homopolimerización, ya sea de copolimerización, de dienos conjugados en solución aniónica basada en Li.

45 A menos que se indique otra cosa, los porcentajes y las proporciones aquí empleados se refieren todos al peso.

Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos sirven para seguir ilustrando la presente invención con mayor detalle, sin embargo, estos ejemplos no deben considerarse como limitadores de la presente invención.

En los ejemplos, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de los polímeros se determinan en un cromatógrafo de infiltración a través de gel (tipo LC-10Atvp, Shimadzu Co., Japón, a temperatura ambiente, empleando THF como fase móvil).

55 En los ejemplos, el contenido de gel se determina por un método de disolución-pesada-filtración, el método consiste en: pesar exactamente 10 g de una muestra de caucho seco; disolverlos por completo en tolueno para formar una solución que tenga una concentración del 5 % en peso; filtrar con vacío la solución sobre una tela metálica de acero inoxidable de malla 360; después secar y pesar para determinar el contenido de gel que había en la muestra.

Ejemplo 1

60 El ensayo se lleva a cabo en un reactor de polimerización de 10 l realizando un proceso de polimerización discontinuo (por partidas). En una atmósfera inerte de N₂ muy puro se introducen en el reactor de polimerización 4810 g de una mezcla de disolventes (mezcla de ciclohexano y n-hexano en proporción ponderal de 88:12) y después 18 g de THF. Después de reemplazar el oxígeno del sistema de polimerización por N₂ muy puro se añaden 732 g de 1,3-butadieno, 12,40 g de inhibidor de gelificación nº 1 descrito con detalle a continuación y 0,73 g de n-

butil-litio para realizar la polimerización. Se inicia la polimerización a una temperatura de 60°C y una presión de reacción de 0,1-0,3 MPa. Una vez la temperatura de polimerización alcanza 70°C, se agregan otros 0,32 g de n-butil-litio. Cuando la conversión se sitúa en el 100% se añaden 0,5 g de tetracloruro de estaño al reactor de polimerización para efectuar la reacción de condensación. Una vez finalizada la reacción de condensación se añaden 0,5 g de isopropanol como agente terminador y 10 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para finalizar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho de polibutadieno. El contenido de gel en el producto se indica en la tabla 1.

Ejemplo 2

El ensayo se lleva a cabo en un reactor de polimerización de 10 l realizando un proceso de polimerización discontinuo (por partidas). En una atmósfera inerte de N₂ muy puro se introducen en el reactor de polimerización 4810 g de una mezcla de disolventes (mezcla de ciclohexano y n-hexano en proporción ponderal de 88:12) y después 18 g de THF. Después de reemplazar el oxígeno del sistema de polimerización por N₂ muy puro se añaden 732 g de 1,3-butadieno, 7,56 g de inhibidor de gelificación nº 2 descrito con detalle a continuación y 0,73 g de n-butil-litio para realizar la polimerización. Se inicia la polimerización a una temperatura de 60°C y una presión de reacción de 0,1-0,3 MPa. Una vez la temperatura de polimerización alcanza 70°C, se agregan otros 0,32 g de n-butil-litio. Cuando la conversión se sitúa en el 100% se añaden 0,5 g de tetracloruro de estaño al reactor de polimerización para efectuar la reacción de condensación. Una vez finalizada la reacción de condensación se añaden 0,5 g de isopropanol como agente terminador y 10 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para finalizar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho de polibutadieno. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el contenido de gel en el producto se indican en la tabla 1.

Ejemplo 3

El ensayo se lleva a cabo en una planta experimental de acero inoxidable formada por tres reactores de 5 l, conectados en serie, efectuando un proceso de polimerización continuo. Todo el equipo se halla protegido por una atmósfera inerte de N₂ muy puro. Los diversos materiales se formulan por separado, se alimentan de forma continua mediante bombas de transporte y se introducen en los reactores después de haberlos calentado y mezclado previamente. Los diversos materiales se alimentan con las bombas de acarreo en las cantidades siguientes: 3572 g/h de una mezcla de disolvente (mezcla de ciclohexano y n-hexano en una proporción ponderal de 88:12), 504,55 g/h de 1,3-butadieno, 6,73 g/h de THF como aditivo, 10,06 g/h del inhibidor de gelificación nº 1 y 0,237 g/h de n-butil-litio. El n-butil-litio se añade junto con la mezcla de materiales recién nombrada al primer reactor. La presión de reacción es de 0,1-0,3 MPa, la temperatura de polimerización es de 85-95°C, el tiempo total de residencia en los tres reactores es de 150 min y la conversión final que se consigue es del 100%. La temperatura del sistema de reacción en su conjunto se controla mediante un encamisado por el que circula agua. A la solución de caucho que sale del tercer reactor se le añaden en continuo 1 g/h de agua como agente terminador y 4 g/h de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para terminar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho de polibutadieno. El ensayo de polimerización se lleva a cabo de modo estable durante 200 h. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el contenido de gel en el producto se indican en la tabla 1.

Ejemplo 4

El ensayo se lleva a cabo en un reactor de polimerización de 10 l realizando un proceso de polimerización discontinuo (por partidas). En una atmósfera inerte de N₂ muy puro se introducen en el reactor de polimerización 4810 g de una mezcla de disolventes (mezcla de ciclohexano y n-hexano en proporción ponderal de 88:12), 184 g de estireno y 18 g de THF como aditivo. Después de reemplazar el oxígeno del sistema de polimerización por N₂ muy puro se añaden 548 g de 1,3-butadieno, 3,4 g de inhibidor de gelificación nº 1 y 0,73 g de n-butil-litio para realizar la polimerización. Se inicia la polimerización a una temperatura de 60°C y una presión de reacción de 0,1-0,3 MPa. Una vez la temperatura de polimerización alcanza 70°C, se agregan otros 0,32 g de n-butil-litio. Cuando la conversión se sitúa en el 100% se añaden 0,5 g de tetracloruro de estaño al reactor de polimerización para efectuar la reacción de condensación. Una vez finalizada la reacción de condensación se añaden 0,5 g de isopropanol como agente terminador y 10 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para finalizar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho S-SBR (caucho de estireno-butadieno en solución). El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el contenido de gel en el producto se indican en la tabla 1.

Ejemplo 5

El ensayo se lleva a cabo en una planta experimental de acero inoxidable formada por tres reactores de 5 l, conectados en serie, efectuando un proceso de polimerización continuo. Todo el equipo se halla protegido por una atmósfera inerte de N₂ muy puro. Los diversos materiales se formulan por separado, se alimentan de forma continua mediante bombas de transporte y se introducen en los reactores después de haberlos calentado y mezclado previamente. Los diversos materiales se alimentan con las bombas de acarreo en las cantidades siguientes: 3572 g/h de una mezcla de disolvente (mezcla de ciclohexano y n-hexano en una proporción ponderal de 88:12), 141,27 g/h de estireno, 363,28 g/h de 1,3-butadieno, 6,73 g/h de THF como aditivo, 2,52 g/h del inhibidor de gelificación nº 1 y 0,237 g/h de n-butil-litio. El n-butil-litio se añade junto con la mezcla de materiales recién nombrada al primer reactor. La presión de reacción es de 0,1-0,3 MPa, la temperatura de polimerización es de 85-95°C, el tiempo total de residencia en los tres reactores es de 150 min y la conversión final que se consigue es del 100%. La temperatura del sistema de reacción en su conjunto se controla mediante un encamisado por el que circula agua. A la solución de caucho que sale del tercer reactor se le añaden en continuo 1 g/h de agua como agente terminador y 4 g/h de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para terminar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho S-SBR. El ensayo de polimerización se lleva a cabo de modo estable durante 200 h. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el contenido de gel en el producto se indican en la tabla 1.

Ejemplo 6

El ensayo se lleva a cabo en una planta experimental de acero inoxidable formada por tres reactores de 200 l, conectados en serie, efectuando un proceso de polimerización continuo. Todo el equipo se halla protegido por una atmósfera inerte de N₂ muy puro. Los diversos materiales se formulan por separado, se alimentan de forma continua mediante bombas de transporte y se introducen en los reactores después de haberlos calentado y mezclado previamente. Los diversos materiales se alimentan con las bombas de acarreo en las cantidades siguientes: 283 kg/h de una mezcla de disolvente (mezcla de ciclohexano y n-hexano en una proporción ponderal de 88:12), 10,53 kg/h de estireno, 28,40 kg/h de 1,3-butadieno, 482,99 g/h de THF como aditivo, 318,06 g/h del inhibidor de gelificación nº 1, 62,20 g/h de n-butil-litio y 63,50 g/h de tetracloruro de estaño como agente de condensación. El n-butil-litio se añade junto con la mezcla de materiales recién nombrada al primer reactor y el tetracloruro de estaño se añade al tercer reactor. La copolimerización se efectúa en los dos reactores primeros y la reacción de condensación se lleva a cabo en el tercer reactor. La presión de reacción es de 0,1-0,3 MPa, la temperatura de polimerización es de 85-95°C, el tiempo total de residencia en los tres reactores es de 60 min y la conversión final que se consigue es del 100%. La temperatura del sistema de reacción en su conjunto se controla mediante un encamisado por el que circula agua. A la solución de caucho que sale del tercer reactor se le añaden en continuo 7,2 g/h de agua como agente terminador y 0,32 kg/h de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para terminar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho S-SBR. El ensayo de polimerización se lleva a cabo de modo estable durante 256 h. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el contenido de gel en el producto se indican en la tabla 1.

Ejemplo 7

El ensayo se lleva a cabo en una planta piloto provista de un reactor de acero inoxidable de 330 l de tipo torre, realizando un proceso continuo de polimerización. El reactor de tipo torre dispone de cinco capas. El reactor en su conjunto está protegido con una atmósfera de gas inerte N₂ muy puro. Los diversos materiales se formulan por separado, se alimentan de forma continua mediante bombas de transporte y se introducen en los reactores después de haberlos calentado y mezclado previamente. Los diversos materiales se alimentan con las bombas de acarreo en las cantidades siguientes: 119 kg/h de una mezcla de disolvente (mezcla de ciclohexano y n-hexano en una proporción ponderal de 88:12), 4,97 kg/h de estireno, 14,49 kg/h de 1,3-butadieno, 207,69 g/h de THF como aditivo, 83,28 g/h del inhibidor de gelificación nº 2, 31,14 g/h de n-butil-litio y 31,74 g/h de tetracloruro de estaño como agente de condensación. El n-butil-litio se introduce junto con la mezcla de materiales recién nombrada en la parte superior de la torre y el tetracloruro de estaño se introduce en la cuarta capa de la torre. La copolimerización se lleva a cabo en las tres primeras capas y la reacción de condensación se efectúa en las capas cuarta y quinta. La presión de reacción es de 0,1-0,3 MPa, la temperatura de polimerización es de 85-95°C, el tiempo de residencia es de 60 min y la conversión final que se consigue es del 100%. La temperatura del sistema de reacción en su conjunto se controla mediante un encamisado por el que circula agua. La solución de caucho sale del fondo de la torre y se trasvasa a un tanque regulador de la solución de caucho. Al tanque regulador de la solución de caucho se le añaden en continuo 3,6 g/h de agua como agente terminador y 0,16 kg/h de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para terminar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho S-SBR. El ensayo de polimerización se lleva a cabo de modo estable durante 256 h. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el contenido de gel en el producto se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

El ensayo se lleva a cabo en un reactor de polimerización de 10 l realizando un proceso de polimerización discontinuo (por partidas). En una atmósfera inerte de N₂ muy puro se introducen sucesivamente en el reactor de polimerización 4810 g de una mezcla de disolventes (mezcla de ciclohexano y n-hexano en proporción ponderal de 88:12), 184 g de estireno y 18 g de THF como aditivo. Después de reemplazar el oxígeno del sistema de polimerización por N₂ muy puro se añaden 548 g de 1,3-butadieno y 0,73 g de n-butil-litio para realizar la polimerización. Se inicia la polimerización a una temperatura de 60°C y una presión de reacción de 0,1-0,3 MPa. Una vez la temperatura de polimerización alcanza 70°C, se agregan otros 0,32 g de n-butil-litio. Cuando la conversión se sitúa en el 100% se añaden 0,5 g de tetracloruro de estaño al reactor de polimerización para efectuar la reacción de condensación. Una vez finalizada la reacción de condensación se añaden 0,5 g de isopropanol como agente terminador y 10 g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para finalizar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho S-SBR. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el contenido de gel en el producto se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

El ensayo se lleva a cabo en una planta experimental de acero inoxidable formada por tres reactores de 5 l, conectados en serie, efectuando un proceso de polimerización continuo. Todo el equipo se halla protegido por una atmósfera inerte de N₂ muy puro. Los diversos materiales se formulan por separado, se alimentan de forma continua mediante bombas de transporte y se introducen en los reactores después de haberlos calentado y mezclado previamente. Los diversos materiales se alimentan con las bombas de acarreo en las cantidades siguientes: 3572 g/h de una mezcla de disolvente (mezcla de ciclohexano y n-hexano en una proporción ponderal de 88:12), 504,55 g/h de 1,3-butadieno, 6,73 g/h de THF como aditivo y 0,237 g/h de n-butil-litio. El n-butil-litio se añade junto con la mezcla de materiales recién nombrada al primer reactor. La presión de reacción es de 0,1-0,3 MPa, la temperatura de polimerización es de 85-95°C, el tiempo total de residencia en los tres reactores es de 150 min y la conversión final que se consigue es del 100%. La temperatura del sistema de reacción en su conjunto se controla mediante un encamisado por el que circula agua. A la solución de caucho que sale del tercer reactor se le añaden en continuo 1 g/h de agua como agente terminador y 4 g/h de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para terminar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho de polibutadieno. El ensayo de polimerización se lleva cabo de modo estable durante 200 h. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el contenido de gel en el producto se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

El ensayo se lleva a cabo en una planta experimental de acero inoxidable formada por tres reactores de 5 l, conectados en serie, efectuando un proceso de polimerización continuo. Todo el equipo se halla protegido por una atmósfera inerte de N₂ muy puro. Los diversos materiales se formulan por separado, se alimentan de forma continua mediante bombas de transporte y se introducen en los reactores después de haberlos calentado y mezclado previamente. Los diversos materiales se alimentan con las bombas de acarreo en las cantidades siguientes: 3572 g/h de una mezcla de disolvente (mezcla de ciclohexano y n-hexano en una proporción ponderal de 88:12), 141,27 g/h de estireno, 363,28 g/h de 1,3-butadieno, 6,73 g/h de THF como aditivo y 0,237 g/h de n-butil-litio. El n-butil-litio se añade junto con la mezcla de materiales recién nombrada al primer reactor. La presión de reacción es de 0,1-0,3 MPa, la temperatura de polimerización es de 85-95°C, el tiempo total de residencia en los tres reactores es de 150 min y la conversión final que se consigue es del 100%. La temperatura del sistema de reacción en su conjunto se controla mediante un encamisado por el que circula agua. A la solución de caucho que sale del tercer reactor se le añaden en continuo 1 g/h de agua como agente terminador y 4 g/h de 2,6-di-tert-butil-p-cresol como antioxidante para terminar la reacción. Se coagula la solución de caucho con vapor de agua; y después se seca en máquinas de doble acción (es decir, una máquina de deshidratación-extrusión y desecación y una máquina de expansión-extrusión y desecación), obteniéndose como producto un caucho S-SBR. El ensayo de polimerización se lleva cabo de modo estable durante 200 h. El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el contenido de gel en el producto se indican en la tabla 1.

Tabla 1

nº	Mn ($\times 10^4$)	Mw/Mn	gel (ppm)	morfología del gel
ej. 1	12,0	1,50	25	micropartículas dispersas
ej. 2	12,5	1,60	28	micropartículas dispersas
ej. 3	13,6	1,85	35	micropartículas dispersas
ej. 4	12,0	1,52	30	micropartículas dispersas
ej. 5	13,0	1,80	20	micropartículas dispersas
ej. 6	12,9	1,90	33	micropartículas dispersas
ej. 7	13,8	1,99	40	micropartículas dispersas
ej. comp. 1	12,2	1,55	8500	gel de masa
ej. comp. 2	13,5	1,88	21000	gel en masa
ej. comp. 3	13,6	1,92	17000	gel en masa

Notas: Mn ($\times 10^4$) es el peso molecular numérico medio; Mw/Mn es el índice de distribución de pesos moleculares; gel (ppm) indica el contenido de gel en peso dentro de la muestra de ensayo; la morfología del gel se obtiene por observación visual.

El inhibidor de gelificación nº 1 (un producto hidrogenado del refinado C4) que se emplea en los ejemplos anteriores consta de:

componente	cantidad (% en peso)
propano	0,07
n-butano	3,34
n-, iso-buteno	2,58
trans-2-buteno	1,83
cis-2-buteno	74,53
pentano	5,48
1,3-butadieno	3,69
alileno	0,04
1,2-butadieno	8,11
etilacetileno	0,011
vinilacetileno	0,022 y
olefinas C3 y C5	0,297

5

El inhibidor de gelificación nº 2 (un refinado C4) empleado en los ejemplos anteriores consta de:

ES 2 370 527 T3

componente	cantidad (% en peso)
propeno	0,016
n-, iso-buteno	0,004
trans-2-buteno	1,32
cis-2-buteno	72,85
pentano	2,24
1,3-butadieno	9,22
alileno	0,03
1,2-butadieno	13,33 y
vinilacetileno	0,99

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la formación de gel en un proceso de polimerización de dienos conjugados, caracterizado porque: se emplea un inhibidor de gelificación en el proceso de polimerización de dienos conjugados, dicho inhibidor de gelificación es una mezcla de hidrocarburos que contiene del 5 al 27 % en peso de 1,2-butadieno, porcentaje referido al peso total de la mezcla.
2. El método según la reivindicación 1, en el que el inhibidor de gelificación se elige entre el grupo formado por los refinados C4, los productos hidrogenados de los refinados C4, las mezclas de hidrocarburos que tengan una composición idéntica a la de los refinados C4 y de los productos hidrogenados de refinados C4, y combinaciones de los mismos.
3. El método según la reivindicación 2, en el que el inhibidor de gelificación contiene del 5% al 25% en peso de 1,2-butadieno, porcentaje referido a su peso total; y en el que los productos hidrogenados contienen menos del 0,1 % en peso de alquinos, porcentaje referido a su peso total.
4. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que el inhibidor de gelificación contiene (porcentajes referidos a su peso total):

componente	cantidad, % en peso
cis-, trans-2-buteno	65 - 85
n-, iso-buteno	1 - 5
alcanos C3-C5	2 - 10
1,3-butadieno	5 - 10
1,2-butadieno	5 - 27
alquinos C3-C5	0 - 2 y
olefinas C3 y C5	0 - 2

5. El método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el proceso de polimerización de dieno conjugado es una polimerización en solución aniónica basada en Li, que consta con preferencia de los pasos siguientes: en atmósfera inerte, se añade un compuesto orgánico de litio como iniciador, una base de Lewis como aditivo, dicho inhibidor de gelificación y un monómero de reacción, y se polimeriza el dieno conjugado en un disolvente.
6. El método según la reivindicación 1 ó 2, en el que la polimerización del dieno conjugado es una homopolimerización de un dieno conjugado o una copolimerización de un dieno conjugado y un compuesto aromático monovinílico.
7. El método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el proceso de polimerización de un dieno conjugado es un proceso de polimerización discontinuo (por lotes) o un proceso de polimerización continuo.
8. El método según la reivindicación 5, en el que la cantidad añadida del inhibidor de gelificación es de 0,10-0,50 g/100 g de disolvente, y con preferencia 0,20-0,35 g/100 g de disolvente, en la homopolimerización; y de 0,02-0,15 g/100 g de disolvente, y con preferencia 0,03-0,12 g/100 g de disolvente, en la copolimerización.
9. El método según la reivindicación 5, en el que el disolvente es una mezcla de ciclohexano y n-hexano en una proporción ponderal comprendida entre de 80:20 y 90:10.
10. El método según la reivindicación 5, en el que el iniciador orgánico de litio es un compuesto orgánico de monolitio que se ajusta a la fórmula RLi, en la que R es un alquilo C2-C6 lineal o ramificado, ciclohexilo o un arilo C6-C10; el iniciador orgánico de litio es con preferencia el etil-litio, propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, amil-litio, hexil-litio, ciclohexil-litio, fenil-litio, metilfenil-litio, naftil-litio; con mayor preferencia, el iniciador orgánico de litio es el n-butil-litio o el sec-butil-litio; la cantidad empleada del iniciador orgánico de litio es de 0,3-2,5 mmoles por 100 g de monómero.

11. El método según la reivindicación 5, en el que la base de Lewis se elige entre el grupo formado por los compuestos éter cíclico; los compuestos monoéter alifático; los compuestos poliéter alifático; los compuestos éter aromático; los compuestos aminas; la piridina, la quinolina y cualquier combinación de los mismos; la base de Lewis se elige con preferencia entre el grupo formado por el tetrahidrofurano, tetrahidropirano, 1,4-dioxano, éter de dietilo, éter de dibutilo, dimetiléter del etilenglicol, dietiléter del etilenglicol, dibutiléter del etilenglicol, dimetiléter del dietilenglicol (diglyme), dietiléter del dietilenglicol, dibutiléter del dietilenglicol, éter de difenilo, anisol, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N,N',N'-tetrametiletlenodiamina, N,N-dietilanilina, y cualquier combinación de los mismos; la base de Lewis se emplea en una cantidad tal que la proporción ponderal entre dicha base y el iniciador orgánico de litio se sitúe entre 45:1 y 5:1.
12. El método según la reivindicación 5, en el que el dieno conjugado es un dieno conjugado C₄-C₁₂; el dieno conjugado se elige con preferencia entre el 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y mezclas de los mismos; con mayor preferencia, el dieno conjugado es el 1,3-butadieno; la cantidad de dieno conjugado es de 2-70 g/100 ml de disolvente en la homopolimerización y de 1-60 g/100 ml de disolvente en la copolimerización.
13. El método según la reivindicación 6, en el que el compuesto aromático monovinílico es un compuesto aromático C₈-C₂₀ monovinílico; el compuesto aromático monovinílico se elige con preferencia entre el estireno, estireno sustituido por metilo, estireno sustituido por butilo y sus combinaciones; el compuesto aromático monovinílico se elige con mayor preferencia entre el m-metilestireno, p-metilestireno, p-tert-butilestireno, alfa-metilestireno y combinaciones de los mismos; la cantidad del compuesto aromático monovinílico es de 0,5-20 g/100 ml del disolvente de la copolimerización del dieno conjugado con el compuesto aromático monovinílico.
14. El método según la reivindicación 5, en el que la polimerización se lleva a cabo a una temperatura entre 0 y 150°C y con una presión entre 0,1 y 0,8 MPa de calibre.
15. Uso de una mezcla de hidrocarburos que contenga del 5 al 27% en peso de 1,2-butadieno, porcentaje referido a su peso total, como inhibidor de gelificación en procesos de polimerización de dienos conjugados.