

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 680**

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 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2002 E 08075716 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 1997836**

54 Título: **Poliisobutileno con contenido medio de vinilideno y producción del mismo**

30 Prioridad:

28.03.2001 US 279305 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.04.2017

73 Titular/es:

**TPC GROUP LLC (100.0%)
5151 SAN FELIPE, SUITE 800
HOUSTON, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

BAXTER, JR. EDWARD C.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 608 680 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 medio de vinilideno y producción del mismo.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a la preparación de una composición de PIB con contenido medio de vinilideno. En relación con esto, la invención proporciona un procedimiento en fase líquida nuevo para la polimerización de isobutileno para preparar una composición de PIB con contenido medio de vinilideno usando un catalizador de BF_3 modificado.

Antecedentes de la técnica anterior

- 10 La polimerización del isobutileno usando catalizadores de Friedel-Crafts, que incluyen BF_3 , es un procedimiento conocido en general que se describe, por ejemplo, en "HIGH POLYMERS", Vol. XXIV (J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1971), pág. 713 y siguientes. El grado de polimerización de los productos obtenidos varía de acuerdo con cual de una serie de técnicas de polimerización conocidas se usa. En relación con esto último, debe entenderse que, en general, el peso molecular del producto polimérico está directamente relacionado con el grado de polimerización.
- 15 También se sabe que el PIB se puede fabricar en al menos dos calidades principales diferentes, es decir, con contenido normal y alto de vinilideno. Convencionalmente, estas dos calidades de productos se han usado para diferentes procedimientos, pero ambos a menudo y habitualmente usan una alimentación de isobutileno diluida en la que la concentración de isobutileno está en el intervalo de 40-60% en peso. Más recientemente, se ha observado que se puede producir al menos el PIB de alto contenido de vinilideno usando una alimentación concentrada que
- 20 tiene un contenido de isobutileno de 90% en peso o más. Pueden estar incluidas también en la alimentación como diluyentes hidrocarburos no reactivos, tales como isobutano, n-butano y/u otros alcanos habitualmente presentes en fracciones del petróleo. La alimentación también puede contener a menudo pequeñas cantidades de otros hidrocarburos insaturados tales como 1-buteno y 2-buteno.

- 25 El PIB de calidad normal puede estar en el intervalo de peso molecular de 500 a 1.000.000 o superior, y en general se prepara en un procedimiento discontinuo a baja temperatura, a veces tan baja como de -50 a -70°C . El AlCl_3 , RAlCl_2 o R_2AlCl se usan como catalizadores. El catalizador en general no se elimina totalmente del producto de PIB final debido a peculiaridades del procesamiento. El peso molecular se puede controlar mediante la temperatura puesto que el peso molecular del producto varía inversamente con la temperatura. Es decir, temperaturas más altas dan menores pesos moleculares. Los tiempos de reacción con frecuencia son del orden de horas. El producto
- 30 polimérico deseado tiene un solo doble enlace por molécula y los dobles enlaces son principalmente internos. Por lo general, al menos 90% de los dobles enlaces son internos y menos de 10% de los dobles enlaces están en una posición terminal. Incluso aunque se cree que la formación de dobles enlaces terminales está favorecida cinéticamente, los tiempos de reacción largos y el hecho de que el catalizador no se elimina totalmente, favorecen ambos el reordenamiento de las moléculas de modo que se forman isómeros con dobles enlaces internos
- 35 termodinámicamente favorecidos. El PIB normal se puede usar como modificador de la viscosidad, en particular en aceites lubricantes, como un espesante, y como un agente de pegajosidad para películas plásticas y adhesivos. El PIB también se puede funcionalizar para la fabricación de detergentes y dispersantes para combustibles y aceites lubricantes.

- 40 Los PIB de alto contenido de vinilideno, un producto relativamente nuevo en el mercado, se caracterizan por un porcentaje grande de dobles enlaces terminales, típicamente mayor de 70% y preferiblemente mayor de 80%. Esto proporciona un producto mucho más reactivo, comparado con el PIB normal, y por lo tanto este producto también se denomina PIB altamente reactivo. Las expresiones altamente reactivo (HR-PIB) y alto contenido de vinilideno (HV-PIB) son sinónimas. Los procedimientos básicos para producir HV-PIB incluyen todos un sistema reactor, que usa catalizadores de BF_3 y/o BF_3 modificado, de modo que el tiempo de reacción se puede controlar estrechamente y el
- 45 catalizador se puede neutralizar inmediatamente una vez que se ha formado el producto deseado. Puesto que la formación del doble enlace terminal está cinéticamente favorecida, tiempos de reacción cortos favorecen niveles altos de vinilideno. La reacción normalmente se inactiva con una solución acuosa de base tal como, por ejemplo, NH_4OH , antes de que se pueda producir isomerización significativa a los dobles enlaces internos. Los pesos moleculares son relativamente bajos. Como se usa en esta solicitud, la expresión "relativamente bajo" se refiere a un
- 50 peso molecular medio numérico (M_N) que es menor de aproximadamente 10.000. El HV-PIB que tiene un M_N de aproximadamente 950-1050 es el producto más común. Las conversiones, basadas en isobutileno, se mantienen al 75-85%, puesto que intentar llevar la reacción a conversiones superiores reduce el contenido de vinilideno por la isomerización. Las patentes de EE.UU. anteriores n° 4.152.499 de fecha 1 de mayo, 1979, 4.605.808 de fecha 12 de agosto, 1986, 5.068.490 de fecha 26 de noviembre, 1991, 5.191.044 de fecha 2 de marzo, 1993, 5.286.823 de fecha
- 55 22 de junio, 1992, 5.408.018 de fecha 18 de abril, 1995 y 5.962.604 de fecha 5 de octubre, 1999, se dirigen a un tema relacionado.

El documento de EE.UU. 4.152.499 describe un procedimiento para preparar PIB a partir de isobutileno bajo una capa de BF_3 gaseoso como un catalizador de polimerización. El procedimiento da lugar a la producción de un PIB en

donde 60 a 90% de los dobles enlaces están en una posición terminal (vinilideno).

El documento de EE.UU. 4.605.808 describe un procedimiento para preparar PIB en donde se usa un catalizador que consiste en un complejo de BF_3 y un alcohol. Se sugiere que el uso de dicho complejo catalítico permite el control más eficaz de los parámetros de reacción. Se requieren tiempos de contacto de la reacción de al menos 8 minutos para obtener un producto de PIB en donde al menos aproximadamente 70% de los dobles enlaces están en una posición terminal.

El documento de EE.UU. 5.191.044 describe un procedimiento de producción de PIB que requiere el pretratamiento con cuidado de un complejo de BF_3 /alcohol para asegurar que todo el BF_3 libre está ausente del reactor. El complejo debe contener un exceso de agente de complejante del alcohol, con el fin de obtener un producto en donde al menos aproximadamente 70% de los dobles enlaces están en una posición terminal. El único tiempo de reacción ilustrado es 10 minutos, y la reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 0°C .

Además del control estrecho del tiempo de reacción, la clave para obtener niveles altos de vinilideno parece que es el control de la reactividad del catalizador. Esto se ha hecho en el pasado formando complejo del BF_3 con diferentes compuestos oxigenados que incluyen sec-butanol y MTBE. Una teoría es que estos complejos son realmente menos reactivos que el propio BF_3 , ralentizando desproporcionadamente la reacción de isomerización y permitiendo así la mayor diferenciación entre las velocidades de la reacción que forma vinilideno (polimerización) y de la reacción de isomerización. También se han propuesto mecanismos que sugieren que los complejos de BF_3 no están protonados y por lo tanto no son capaces de isomerizar el doble enlace terminal. Esto sugiere además que el agua (que puede protonar con preferencia el BF_3) en general debe excluirse de estos sistemas de reacción. De hecho, publicaciones previas que describen la preparación de PIB usando complejos de BF_3 enseñan que la alimentación con bajo contenido de agua (menos de 20 ppm) es crítica para la formación del producto con alto contenido de vinilideno.

El HV-PIB está sustituyendo cada vez más al PIB de calidad normal para la fabricación de productos intermedios, no solo debido a la mayor reactividad, sino también debido a los requisitos que se desarrollan de materiales "exentos de cloro" en las aplicaciones del producto final. Derivados del PIB importantes son PIB-aminas, alquilatos de PIB y aductos de PIB-anhídrido maleico.

Las PIB-aminas se pueden producir usando una variedad de procedimientos que implican diferentes compuestos intermedios de PIB que proporcionan un sitio reactivo para la posterior aminación. Estos compuestos intermedios pueden incluir, por ejemplo, epóxidos, haluros, aductos de anhídrido maleico y derivados carbonílicos.

La referencia al HV-PIB como "altamente reactivo" es respecto al PIB de calidad normal. El HV-PIB en términos absolutos todavía no es altamente reactivo frente a la formación de algunos de estos compuestos intermedios. Otras clases de compuestos, los poliéteres por ejemplo, pueden ser mucho más reactivos en la formación de aminas y compuestos intermedios de aminas. Las aminas derivadas de poliéteres se conocen como poliéter-aminas (PEA) y son productos competitivos con las PIB-aminas.

El uso de HV-PIB como un agente alquilante para compuestos fenólicos, se produce por la mayor reactividad y mayores rendimientos que se pueden obtener con el HV-PIB. Los alquilfenoles de cadena muy larga son buenos hidrófobos para tensioactivos y productos similares.

Los derivados de PIB de mayor volumen son los productos de reacción de PIB y anhídrido maleico. El HV-PIB se hace reaccionar con anhídrido maleico por el doble enlace dando un producto con grupo funcional anhídrido. Este grupo funcional proporciona reactividad para la formación de amidas y otros derivados de carboxilato. Estos productos son la base para la mayoría de los aceites lubricantes, detergentes y dispersantes fabricados hoy en día. Como se ha mencionado antes, los productos de PIB-anhídrido maleico se pueden usar también como compuestos intermedios en la fabricación de aditivos para combustibles de PIB-aminas.

Más recientemente, se ha desarrollado un nuevo procedimiento más valioso para la producción eficaz y económica del HV-PIB. Este nuevo procedimiento se describe en la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 09/515.790 (en lo sucesivo la "solicitud 790"), que se presentó el 29 de enero, 2000, y es propiedad común con la presente solicitud.

La solicitud 790 se refiere a un procedimiento de producción de HV-PIB en donde la reacción de polimerización tiene lugar a mayores temperaturas y en tiempos de reacción menores de lo que previamente se había pensado que era posible. En particular, la solicitud 790 describe un procedimiento de polimerización en fase líquida para preparar poliisobutileno altamente reactivo, de bajo peso molecular. Por lo general, el procedimiento de la solicitud 790 puede implicar la polimerización catiónica. Sin embargo, en algunas condiciones la reacción de polimerización puede ser covalente. En particular, esto último puede ser verdad cuando se usa éter como un agente complejante. De acuerdo con la descripción de la solicitud 790, el procedimiento incluye el suministro de una alimentación que comprende isobutileno y una composición de catalizador que comprende un complejo de BF_3 y un agente complejante. La alimentación y la composición del catalizador se introducen bien por separado o como una sola corriente mezclada en una mezcla de reacción residual en una zona de reacción. La mezcla de reacción residual, la alimentación y la composición del catalizador, después se entremezclan íntimamente para presentar una mezcla de reacción íntimamente entremezclada en la zona de reacción. La mezcla de reacción se mantiene en su estado íntimamente entremezclado y se mantiene a una temperatura de al menos aproximadamente 0°C , mientras se hace lo mismo en

- dicha zona de reacción, de modo que se hace que el isobutileno en la mezcla de reacción sufra polimerización para formar un producto de poliisobutileno. Después se extrae una corriente de producto que comprende un poliisobutileno altamente reactivo, de bajo peso molecular de la zona de reacción. La introducción de la alimentación en dicha zona de reacción y la extracción de la corriente de producto de la zona de reacción se controlan de modo
- 5 que el tiempo de permanencia del isobutileno que sufre polimerización en la zona de reacción no es mayor que aproximadamente 4 minutos. De acuerdo con la solicitud 790, se puede llevar a cabo la reacción de modo que el tiempo de permanencia no es superior a aproximadamente 3 minutos, no es superior a aproximadamente 2 minutos, no es superior a aproximadamente 1 minuto, e idealmente, incluso menos de 1 minuto.
- De acuerdo con los conceptos y principios descritos en la solicitud 790, el procedimiento se puede llevar a cabo de
- 10 una forma tal que el poliisobutileno así producido tiene un M_N en el intervalo de aproximadamente 350 a aproximadamente 5000, en el intervalo de aproximadamente 600 a aproximadamente 4000, en el intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 3000, en el intervalo de aproximadamente 800 a aproximadamente 2000, e idealmente en el intervalo de aproximadamente 950 a aproximadamente 1050. Además, se puede así controlar el procedimiento de modo que se obtenga un M_N particular, tal como por ejemplo un M_N de aproximadamente 1000.
- 15 Por lo tanto, la solicitud 790 describe un procedimiento que se puede controlar suficientemente para asegurar la producción de un producto de poliisobutileno que tiene un contenido de vinilideno de al menos aproximadamente 70%. Más preferiblemente, el producto de PIB puede tener un contenido de vinilideno de al menos aproximadamente 80%. De hecho, un contenido de vinilideno de al menos aproximadamente 90% se puede lograr fácilmente usando las enseñanzas de la solicitud 790.
- 20 Como se expone en la solicitud 790, el agente complejante usado para formar complejo con el catalizador de BF_3 puede ser convenientemente un alcohol, y preferiblemente puede ser un alcohol primario. Más preferiblemente, el agente complejante puede comprender un alcohol primario C_1-C_8 e idealmente puede ser metanol.
- Para lograr los resultados más deseables de acuerdo con las enseñanzas de la solicitud 790, la relación molar del BF_3 al agente complejante en el complejo puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente
- 25 5:1. aproximadamente. Preferiblemente, la relación molar del BF_3 al agente complejante en el complejo puede estar en el intervalo de 0,5:1 a aproximadamente 2:1. Incluso más preferiblemente la relación molar del BF_3 al agente complejante en el complejo puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1:1, e idealmente la relación molar del BF_3 al agente complejante en el complejo puede ser aproximadamente 1:1.
- De acuerdo además con las enseñanzas de la solicitud 790, se prefiere que se pueda introducir de
- 30 aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 milimoles de BF_3 en la mezcla de reacción con la composición del catalizador por cada mol de isobutileno introducido en la mezcla en la alimentación. Incluso más preferiblemente, se pueden 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 introducido en la mezcla en la alimentación.
- Cuando se aplican las enseñanzas de la solicitud 790, se proporciona un procedimiento por el cual la polidispersidad del poliisobutileno producido puede ser como máximo aproximadamente 2,0, y convenientemente puede ser como
- 35 máximo aproximadamente 1,65. Idealmente, la polidispersidad puede estar en el intervalo de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,5.
- De acuerdo con una realización preferida enseñada en la solicitud 790, la zona de reacción puede comprender un reactor de bucle en donde la mezcla de reacción se hace recircular continuamente a un primer caudal volumétrico, y
- 40 la alimentación y la composición de catalizador se pueden introducir continuamente a un segundo caudal volumétrico combinado. La relación del primer caudal volumétrico al segundo caudal volumétrico puede estar convenientemente en el intervalo de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 50:1, puede estar preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 25:1 a aproximadamente 40:1 e idealmente puede estar en el intervalo de aproximadamente 28:1 a aproximadamente 35:1. Con el fin de lograr los beneficios preferidos del reactor de bucle,
- 45 la relación del primer caudal volumétrico al segundo caudal volumétrico preferiblemente puede ser tal que la concentración de los ingredientes en la mezcla de reacción permanezca esencialmente constante y/o de modo que se establezcan y mantengan condiciones esencialmente isotérmicas en la mezcla de reacción.
- Como se describe en la solicitud 790, la alimentación y la composición de catalizador se puede mezclar previamente e introducir en la zona de reacción juntos como una sola corriente al segundo caudal volumétrico. Alternativamente,
- 50 la alimentación y la composición de catalizador se pueden introducir en la zona de reacción por separado como dos corrientes respectivas, cuyos caudales volumétricos juntos dan el segundo caudal volumétrico.
- Para lograr los resultados ideales descritos en la solicitud 790, la configuración del reactor, las propiedades de la mezcla de reacción y el primer caudal volumétrico pueden ser tales que se mantenga flujo turbulento en la zona de
- 55 reacción. En particular, el sistema puede ser tal que se logre y mantenga un número de Reynolds (Re) de al menos aproximadamente 2000 en la zona de reacción. El sistema también puede ser tal que se logre y mantenga un coeficiente de transferencia de calor (U) de al menos aproximadamente $17 \text{ kW/m}^2 \text{ K}$ ($50 \text{ Btu/min ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$) en la zona de reacción. Para este fin, el reactor puede ser convenientemente el tubo lateral de un intercambiador de calor de carcasa y tubos.

De acuerdo además con los conceptos y principios del nuevo procedimiento descrito en la solicitud 790, la alimentación puede comprender en general al menos aproximadamente 30% en peso de isobutileno, siendo el resto diluyentes hidrocarbonados no reactivos.

5 Como se ha mencionado antes, el PIB de alto contenido de vinilideno contiene solo un doble enlace en cada molécula, y la mayoría de estos están en la posición terminal (alfa). Típicamente, más de 70%, y preferiblemente más de 80%, de los dobles enlaces están en la posición terminal (alfa). Por lo general, en los productos de PIB de alto contenido de vinilideno conocidos, el 20 a 30% restante de los dobles enlaces están en la posición beta (entre el segundo y tercer átomos de carbono de la cadena principal polimérica). Estos dobles enlaces en posición beta pueden estar 1,1,2-trisustituidos o 1,2,2-trisustituidos. Prácticamente no hay isómeros tetrasustituidos en el PIB de alto contenido de vinilideno hecho de acuerdo con las enseñanzas de la solicitud 790, de modo que el total de isómeros alfa y beta es esencialmente aproximadamente 100%.

10 Por otra parte, aunque el PIB normal (convencional) también tiene solo un doble enlace por molécula, solo aproximadamente 5-10% de estos dobles enlaces están en la posición alfa y solo aproximadamente 50% están en una posición beta. El resto de los isómeros de PIB incluyen dobles enlaces que están tetrasustituidos y son internos respecto al polímero como resultado de reacciones de isomerización que se producen durante la preparación. Debido al alto nivel del contenido de olefina tetrasustituida relativamente no reactiva, estos productos a menudo se denominan PIB de baja reactividad.

15 En el pasado, las únicas composiciones de PIB conocidas han sido (1) el PIB altamente reactivo que contiene esencialmente 100% de isómeros de olefina alfa más beta, siendo el contenido de isómero vinilideno (alfa) mayor de 70%, y (2) el PIB de baja reactividad en el que el contenido de isómeros alfa más beta es solo aproximadamente 60% y el contenido de vinilideno (alfa) es menor de aproximadamente 10%.

También se describe un procedimiento para preparar HV-PIB en el documento WO 01/19873 A1.

Resumen de la invención

25 La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de polímero de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo de acuerdo con la reivindicación 1. Los isómeros de PIB en posición alfa (vinilideno) más los isómeros de PIB en posición beta presentes en el producto de polímero de PIB de contenido medio de vinilideno comprenden al menos 90% de las moléculas totales presentes en el producto. Convenientemente, los isómeros alfa más beta pueden comprender al menos 95% de las moléculas totales presentes en el producto, e idealmente los isómeros alfa más beta pueden comprender esencialmente 100% de las moléculas totales presentes en el producto. El contenido de vinilideno (alfa) del producto es menor de 70% del mismo y puede ser tan bajo como 20%. A la inversa, el contenido de isómero beta está en el intervalo de 30% a 80% de las moléculas totales presentes en el producto. En una composición de PIB de contenido medio de vinilideno de la invención, el contenido de dobles enlaces internos tetrasustituidos es convenientemente muy bajo, preferiblemente menor de 5% e idealmente menor de 1-2% de los dobles enlaces. La ventaja de estos productos es que su reactividad global, para algunas aplicaciones, es todavía muy alta sin necesidad del alto contenido de vinilideno.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura 1 es una ilustración esquemática de un reactor en forma de un intercambiador de calor de carcasa y tubos de cuatro pasos que es útil para llevar a cabo el procedimiento mejorado para producir el polímero de contenido medio de vinilideno mejorado de acuerdo con la invención; y

La figura 2 es una ilustración esquemática de un reactor en forma de un intercambiador de calor de carcasa y tubos de dos pasos que es útil para llevar a cabo el procedimiento mejorado para producir el polímero de contenido medio de vinilideno mejorado de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

45 Como se ha mencionado antes, en la solicitud 790 se describe una nueva metodología para preparar polímeros de PIB de alto contenido de vinilideno (>70% de dobles enlaces en posición alfa). Ahora se ha encontrado que las variables del procedimiento descritas en la solicitud 790 se pueden manipular y/o ajustar para así proporcionar las condiciones necesarias para producir una composición de PIB de contenido medio de vinilideno. En la preparación del PIB de contenido medio de vinilideno deseado de acuerdo con la invención, en donde el contenido de isómero de vinilideno (doble enlace en la posición alfa) está en el intervalo de 20% a 70%, las variables del procedimiento, del procedimiento descrito en la solicitud 790 se pueden manipular como sigue:

50 (1) se usa convenientemente una relación de agente complejante de catalizador (preferiblemente metanol) a BF_3 de 1,3:1 o menos, en el complejo de catalizador, dando como resultado un consumo reducido de catalizador porque hay una mayor cantidad de BF_3 y una cantidad correspondientemente menor de agente complejante de catalizador en el complejo de catalizador;

(2) para cualquier M_N dado, se puede usar una mayor temperatura de reacción. Para un M_N de aproximadamente 1050 o similar, la temperatura puede corresponder de forma conveniente más o menos a aproximadamente 32°C (90°F), mientras que una temperatura de reacción típica de 16°C (60°F) o similar es conveniente para producir productos de alto contenido de vinilideno;

5 (3) el tiempo de reacción se puede mantener convenientemente a un mínimo de menos de 4 minutos, e idealmente menos de un minuto; y

(4) la relación de alimentación de BF_3 a isobutileno, configuración del reactor, tiempo de permanencia, concentración de catalizador, número de Reynolds, factor U, intervalo de caudal volumétrico, concentración de alimentación, e intervalo de M_N , pueden ser de forma conveniente esencialmente los mismos descritos en la solicitud 790.

10 La polidispersidad del producto de PIB de contenido medio de vinilideno resultante producido como se ha descrito antes, tenderá a ser más estrecha que la polidispersidad del PIB altamente reactivo producido de acuerdo con el procedimiento de la solicitud 790 debido al menor consumo de catalizador. Además, cuando el producto de PIB de contenido medio de vinilideno se prepara usando las condiciones descritas antes, la cantidad total de isómeros de olefina beta (1,1,2-trisustituidos o 1,2,2-trisustituidos) presentes en la composición de polímero de PIB resultante
15 más la cantidad de isómeros alfa presentes en la composición de polímero de PIB resultante suman casi 100% de la composición.

Los productos de PIB de contenido medio de vinilideno producidos usando los conceptos y principios de la presente invención se pueden usar en general en lugar de los productos de PIB altamente reactivos descritos en la solicitud 790 en muchas aplicaciones de uso final. Aunque las velocidades de reacción pueden ser de ligeramente a moderadamente inferiores que cuando se usan los productos de alto contenido de vinilideno, las tasas de conversión
20 generales son similares porque la composición de polímero de PIB de contenido medio de vinilideno comprende esencialmente 100% de isómeros de olefina alfa más isómeros de olefina beta, de modo que se minimiza la presencia de isómeros de doble enlace interno.

Se ha observado que las composiciones de olefinas de PIB de contenido medio de vinilideno preparadas de acuerdo con la presente invención son eficazmente reactivas en aplicaciones de uso final tales como alquilación con PIB de anillos aromáticos, en particular compuestos fenólicos, así como derivados de PIB-aminas y productos de reacción de PIB-anhídrido maleico. Los dobles enlaces internos tetrasustituidos no son reactivos en la formación de los derivados de PIB mencionados antes, mientras que los dobles enlaces de la posición beta si lo son.
25

Convenientemente, el contenido de isómero de doble enlace interno tetrasustituido de los productos de PIB de contenido medio de vinilideno del procedimiento de la invención en general debería ser muy bajo, típicamente no más de aproximadamente 1-2%, para así optimizar el rendimiento del producto. Sin embargo, debe indicarse que la cantidad de isómero de doble enlace interno tetrasustituido que puede ser tolerado en un producto comercial valioso puede ser como mucho 5%.
30

Como se ha expuesto antes, la presente invención proporciona un procedimiento en fase líquida mejorado para la producción eficaz y económica de productos de PIB de contenido medio de vinilideno. Con el procedimiento de la invención, se obtienen productos de PIB de contenido medio de vinilideno nuevos. De acuerdo con la invención, se pone en contacto una corriente de alimentación que contiene isobutileno en una zona de reacción con un catalizador que facilita la reacción de polimerización. Se proporcionan condiciones de reacción adecuadas, como se han descrito antes, en la zona de reacción. Después de un tiempo de permanencia adecuado, se extrae una corriente de producto que contiene PIB de la zona de reacción. Con lo anterior en mente, la presente invención proporciona un procedimiento de producción de PIB mejorado que se puede controlar y manipular fácilmente como se ha descrito antes, para proporcionar de forma eficaz y económica un producto de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo.
35 40

El procedimiento mejorado de la presente invención presenta el uso de un catalizador de BF_3 que forma complejo con un agente complejante que altera adecuadamente el funcionamiento del catalizador. El agente complejante para el catalizador de BF_3 puede ser cualquier compuesto que contenga un par de electrones solitarios, tales como, por ejemplo, un alcohol, un éster o una amina. Sin embargo, para los fines de la presente invención, el agente complejante puede ser preferiblemente un alcohol, convenientemente un alcohol primario, incluso más convenientemente un alcohol primario C_1-C_8 , e idealmente metanol.
45

Como se ha descrito antes, para los fines de la presente invención, la relación molar del agente complejante a BF_3 en la composición de catalizador es 1,3:1 o menos, por ejemplo, 1,2:1 o menos, 1,1:1 o menos, 1:1 o menos. Al determinar la relación, consideraciones importantes incluyen evitar BF_3 libre en el reactor y minimizar los isómeros de doble enlace interno tetrasustituidos en el producto. La temperatura de la zona de reacción es al menos 16°C (60°F) e idealmente puede ser aproximadamente 32°C (90°F). El tiempo de permanencia en el reactor es 4 minutos o menos e idealmente puede ser menos de un minuto. Con estos parámetros, se puede operar el procedimiento para así lograr eficacias, ahorros y productos de PIB de contenido medio de vinilideno de peso molecular relativamente bajo, que no se pensaba previamente que estuvieran disponibles. De acuerdo con la presente invención, la concentración de catalizador y la relación de BF_3 /agente complejante se pueden manipular según se
50 55

5 requiera para lograr los productos deseados de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo, con una temperatura de reacción mayor de 16°C (60°F) y un tiempo de permanencia en el reactor de menos de 4 minutos. Por lo general, la cantidad de catalizador de BF₃ introducida en la zona de reacción debería estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 milimoles por cada mol de isobutileno introducido en la zona de reacción. Preferiblemente, el catalizador de BF₃ se puede introducir con una tasa de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 milimoles por mol de isobutileno introducido en la alimentación.

10 El propio procedimiento incluye etapas que producen el mezclamiento íntimo de la corriente de reaccionantes que contiene isobutileno y el complejo de catalizador y/o eliminación de calor durante la reacción. El mezclamiento íntimo se puede llevar a cabo convenientemente mediante flujo turbulento. El flujo turbulento también potencia la eliminación de calor. Estas condiciones por separado o juntas permiten las mayores temperaturas de trabajo (>16°C (>60°F)) y los tiempos de permanencia en el reactor más cortos (< 4 minutos) deseados, para producir los productos de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo, de la invención. Estos parámetros importantes se pueden lograr haciendo que la reacción catalizada tenga lugar en los tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos con un caudal que produce flujo turbulento.

15 Los expertos en la técnica a la que pertenece la invención conocen muchos reactores potencialmente valiosos. Sin embargo, para los fines de una realización preferida de la invención, el reactor puede ser un intercambiador de calor de carcasa y tubos de cuatro pasos como se muestra en la figura 1, donde está identificado por el número 10. El reactor puede tener, por ejemplo, 80 tubos de 0,95 cm (tubos de 3/8 pulgadas) con un espesor de pared de 0,056 cm (0,022 pulgadas), proporcionando así cada uno un diámetro de tubo interno de 0,841 cm (0,331 pulgadas). El reactor puede ser de 91,4 (3 pies) de largo y puede tener deflectores y particiones internas para proporcionar 4 pasos con 20 tubos por paso. Dicha construcción es bien conocida en el campo de los intercambiadores de calor y reactores, y no se cree que sea necesaria explicación adicional.

25 En la operación, la alimentación que contiene isobutileno entra en el sistema reactor por el conducto 15 que preferiblemente está situada adyacente a la cabeza inferior 11 del reactor 10. El conducto 15 dirige la alimentación a la tubería de aspiración 20 de una bomba de recirculación 25. El complejo de catalizador se puede inyectar en el sistema de circulación del reactor por el conducto 30 situado adyacente a la cabeza inferior 11 del reactor 10. Debe observarse aquí, que de acuerdo con los principios y conceptos de la invención, el complejo de catalizador podría ser inyectado también por separado en el reactor, en cuyo caso puede requerirse una bomba de catalizador separada.

30 Se puede añadir un modificador del catalizador a la alimentación mediante un conducto antes de que la alimentación entre en el sistema del reactor. El fin conveniente del modificador es ayudar a controlar el contenido de vinilideno en el producto de PIB. El modificador del catalizador puede ser potencialmente cualquier compuesto que contenga un par de electrones solitario tal como un alcohol, un éster o una amina. Sin embargo, en relación con esto hay que señalar que si la cantidad de modificador es demasiado grande, este puede matar el catalizador. La alimentación que contiene el modificador entra en el sistema reactor en la tubería de aspiración 20 de la bomba de circulación 25. La composición del complejo de catalizador entra al sistema del reactor por el conducto 30 en una posición corriente abajo de la bomba 25 y adyacente al primer paso como se muestra en la figura 1. El complejo de catalizador preferiblemente es un complejo de metanol/BF₃ con una relación molar de metanol a BF₃ de aproximadamente 1,3:1 o menor. La cantidad del modificador añadida por el conducto 16 puede variar de 0 a aproximadamente 1 mol por cada mol de BF₃ añadido como complejo por el conducto 30.

45 La bomba de circulación 25 empuja la mezcla de reacción por el conducto 35, la válvula de control 40 y la tubería 45 a la cabeza inferior 11 del reactor 10. Se puede colocar un caudalímetro 46 en la tubería 45 como se muestra. La mezcla de reacción viaja hacia arriba por el paso 50, hacia abajo por el paso 51, hacia arriba por el paso 52 y hacia abajo por el paso 53. Como se ha explicado previamente, cada paso 50, 51, 52 y 53 puede incluir preferiblemente 20 tubos separados. Por claridad solo se ilustra una parte del respectivo tubo individual esquemáticamente en cada paso en la figura 1. Estos tubos están identificados con los números de referencia 50a, 51a, 52a y 53a. Sin embargo, como se ha discutido ante, cada paso consistirá en una pluralidad, por ejemplo 20, de esos tubos individuales, cada uno de los cuales se extiende entre la cabeza superior 11 y la cabeza inferior 12 y están en comunicación fluida los fluidos en las cabezas 11 y 12.

50 Debe indicarse aquí, que la mezcla de reacción debería hacerse circular preferiblemente por los tubos 50a, 51a, 52a y 53a del reactor con un caudal suficiente para obtener flujo turbulento, para lograr así el entremezclamiento íntimo entre el complejo de catalizador y los reaccionantes y un coeficiente de transferencia de calor adecuado para proporcionar enfriamiento adecuado. En relación con esto, el caudal, las propiedades de la mezcla de reacción, las condiciones de reacción y la configuración del reactor, deberían ser adecuados para producir un número de Reynolds (Re) en el intervalo de aproximadamente 2000 a aproximadamente 3000 y un coeficiente de transferencia de calor (U) en el intervalo de aproximadamente 17 a aproximadamente 51 kW/m²K (de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 Btu/min ft² °F) en los tubos del reactor. Dichos parámetros en general se pueden obtener cuando el caudal lineal de una mezcla de reacción típica a través de un tubo que tiene un diámetro interno de 0,841 cm (0,331 pulgadas) está en el intervalo de aproximadamente 1,8 a 2,8 m por segundo (de 6 a 9 pies por segundo).

60 La mezcla de reacción que circula sale del reactor 10 por la tubería de aspiración 20. La mezcla de reacción que

circula se mantiene preferiblemente en condiciones de equilibrio estacionario de modo que el reactor, en esencia, es un reactor continuo de tanque agitado (CSTR). El reactor también puede ser del tipo que se denomina a veces un reactor de bucle. Con este sistema, que es solo un sistema preferido, puesto que hay muchas otras disposiciones que serían evidentes para los expertos en la técnica, el caudal de la mezcla de reaccionantes en el reactor se puede
5 ajustar y optimizar independientemente de la introducción de alimentación y las velocidades de separación del producto, para así lograr el entremezclamiento completo del complejo de catalizador y los reaccionantes y el control de temperatura adecuado.

Se puede proporcionar preferiblemente una tubería de salida del producto 55 en la cabeza superior 12 en un punto que está aproximadamente adyacente a la zona de transición entre el tercer y el cuarto paso. Dicha posición puede
10 ser conveniente para evitar cualquier potencial de pérdida de isobutileno sin reaccionar. Además, la posición de la tubería de salida 55 debería ser adecuada para facilitar la purga de gas del reactor durante el inicio. Se puede hacer circular convenientemente un fluido refrigerante en la carcasa lateral del reactor a una velocidad para eliminar el calor de la reacción y mantener la temperatura deseada en el reactor.

El producto que sale del sistema por la tubería 55 debería inactivarse inmediatamente con un material capaz de
15 matar el catalizador, tal como por ejemplo, hidróxido amónico. Por lo tanto, se minimiza cualquier potencial reordenación de la molécula de polímero que desplazaría el doble enlace fuera de las posiciones terminal y beta deseadas. Los productos de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo de la invención después se pueden dirigir a un sistema de tratamiento (no se muestra) donde se separan las sales del catalizador y el producto de PIB se separa del isobutileno sin reaccionar y otros contaminantes indeseables tales
20 como diluyentes, etc. Estos últimos materiales después se pueden reciclar o desviar para otros usos usando metodología conocida.

Con el sistema de recirculación descrito, la velocidad de introducción de la alimentación en la mezcla de reacción y la velocidad de separación del producto son cada una independientes de la velocidad de circulación. Como
25 apreciarán los expertos en la técnica, el número de pasos a través del reactor y el tamaño y configuración de este último son simplemente asuntos de elección. Los caudales de la alimentación y de extracción de producto se eligen de modo que el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción dentro del reactor es 4 minutos o menos, convenientemente 3 minutos o menos, preferiblemente 2 minutos o menos, incluso más preferiblemente 1 minuto o menos, e idealmente menos de 1 minuto. Desde un punto de vista de operación comercial, el caudal debería ser tal que el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el reactor esté dentro del intervalo de aproximadamente
30 45 a aproximadamente 90 segundos. En relación con lo anterior, el tiempo de permanencia se define como el volumen del sistema de reactor total dividido entre el caudal volumétrico.

El caudal de recirculación, es decir el caudal de la mezcla de reacción en el sistema inducido por la bomba de recirculación 25 se controla, como se ha descrito antes, para lograr la turbulencia y/o características de transferencia de calor adecuadas. El caudal de recirculación a menudo es una función del propio sistema y de otras condiciones
35 del procedimiento deseadas. Para el sistema descrito antes, la relación del caudal de recirculación al caudal de la alimentación que entra (relación de reciclado) debería mantenerse en general en el intervalo de 20:1 a 50:1, convenientemente en el intervalo de 25:1 a 40:1, e idealmente en el intervalo de 28:1 a 35:1. En particular, además de causar turbulencia y proporcionar un coeficiente de transferencia de calor adecuado, el caudal de recirculación de la mezcla de reacción debería ser suficiente para mantener las concentraciones de los ingredientes en la misma
40 esencialmente constantes y/o minimizar los gradientes de temperatura dentro de la mezcla de la reacción de circulación de modo que se establecen y mantienen condiciones esencialmente isotérmicas en el reactor.

Como se ha mencionado antes, las relaciones de reciclado en general deberían estar en el intervalo de 20:1 a 50:1. Relaciones de reciclado superiores aumentan el grado de mezclamiento y el reactor se acerca a la operación
45 isotérmica conduciendo a distribuciones de polímero más estrechas. Relaciones de reciclado inferiores disminuyen la cantidad de mezclamiento en el reactor, y como resultado, hay una mayor discrepancia en los perfiles de temperatura. Cuando la relación de reciclado se acerca a cero, las ecuaciones de diseño para el reactor se reducen a las de un modelo de reactor de flujo pistón. Por otra parte, cuando la relación de reciclado se acerca a infinito, las ecuaciones de modelado se reducen a las de un CSTR. Cuando se alcanzan condiciones de un CSTR, tanto la temperatura como la composición permanecen constantes y la composición de la corriente de producto que sale del
50 reactor es idéntica a la composición de la mezcla de reacción que recircula en el reactor.

No es necesario decir, que después de haberse establecido el equilibrio, cuando la alimentación entra en el sistema, se empuja hacia fuera un volumen igual de producto del bucle del reactor. En las condiciones de CSTR, el punto en el que la corriente de producto se extrae es independiente de la geometría del reactor. Sin embargo, la parte superior del tercer paso se eligió de modo que ningún aire o especie no condensable en el reactor en el inicio pueda
55 ser purgada convenientemente. Además, también se prefiere que el punto de extracción esté tan lejos como sea posible del punto donde se introduce alimentación nueva en el sistema para asegurarse de que las condiciones dentro del reactor han alcanzado la operación en estado estacionario y por lo tanto son tan estables como sea posible.

La alimentación que entra en el sistema por la tubería 15 puede ser cualquier corriente que contiene isobutileno tal como, pero no limitado a concentrado de isobutileno, efluente deshidro, o una corriente típica raff-1. Estos materiales
60

se describen respectivamente en las siguientes 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

Tabla 2- Efluente deshidro

Ingrediente	% en peso
C ₃ S	0,38
I-butano	43,01
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

5

Tabla 3 - Raff-1

Ingrediente	% en 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

10 Para ahorros comerciales y de procedimiento, el contenido de isobutileno de la alimentación en general debería ser al menos 30% en peso, comprendiendo el resto uno o más hidrocarburos no reactivos, preferiblemente alcano, diluyentes.

15 El producto deseado es un producto de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo. Por lo tanto, el poliisobutileno que sale del reactor por la tubería 55 tiene un M_N en el intervalo de 350 a 5000, preferiblemente en el intervalo de 500 a 5000, convenientemente de 600 a 4000, preferiblemente de 700 a 3000, incluso más preferiblemente de 800 a 2000, e idealmente de 900 a 1050. Mediante el control cuidadoso de diferentes parámetros del procedimiento, se puede producir un producto en donde el M_N es relativamente uniforme en un número deseado, por ejemplo, 950 o 1000.

20 La polidispersidad del PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo también puede ser importante. El término polidispersidad se refiere a la distribución de pesos moleculares en un producto polimérico dado y en general se define como la relación del peso molecular de la molécula de mayor peso molecular al peso molecular de la molécula de menor peso molecular. La polidispersidad se puede controlar manteniendo constante con cuidado concentraciones de monómero y condiciones isotérmicas dentro de la mezcla de reacción. Por lo general, es conveniente que la polidispersidad sea tan baja como sea posible con el fin de disminuir el contenido de poliisobutilenos de peso molecular relativamente bajo o alto no deseados en el producto y mejorar así la calidad de este último. Siguiendo los conceptos y principios de la presente invención, se ha encontrado que la polidispersidad del producto se puede controlar a no más de 2,0. Preferiblemente, mediante el uso de la invención, se puede lograr una polidispersidad no mayor de 1,65. Incluso más convenientemente, la polidispersidad se puede controlar de modo que esté dentro del intervalo de 1,3 a 1,5.

30 Los productos de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo obtenidos mediante el uso de la presente invención, tienen un contenido de insaturación terminal (vinilideno) menor de 70%. Es decir, menos de 70% de los dobles enlaces que quedan en el producto polimerizado están en una posición terminal.

Convenientemente, el contenido de vinilideno del producto de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo de la invención puede ser menos de 60%, menos de 50%, menos de 40%, menos de 30% y quizás incluso tan bajo como 20%, dependiendo de las necesidades de la aplicación de uso final. A la inversa, el contenido de doble enlace beta del producto de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo de la invención es de 30% a 80%, preferiblemente mayor de 30%, mayor de 40%, mayor de 50%, mayor de 60%, mayor de 70%, o incluso tan alto como 80%, de nuevo dependiendo de las necesidades de la aplicación de uso final. En relación con esto debe reconocerse que el contenido de vinilideno puede estar indirectamente relacionado con las tasas de conversión. Es decir, cuanto mayor es la tasa de conversión, menor es el contenido de vinilideno. Además, el contenido de vinilideno está directamente relacionado de la misma forma con el peso molecular. Por consiguiente, en cada procedimiento, puede ser necesario un equilibrio entre el peso molecular, tasa de conversión, contenido de vinilideno y contenido de dobles enlaces beta.

Ejemplo 1

Usando los principios y conceptos de la invención, se puede usar un reactor tal como el reactor ilustrado en la figura 1, para producir el producto de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo de la invención. La alimentación puede ser esencialmente la misma que la mostrada antes en la tabla 1, y el fluido refrigerante que circula en la carcasa lateral del reactor puede ser una mezcla de metanol al 50% en peso y agua al 50% en peso. La temperatura del fluido refrigerante de entrada puede ser aproximadamente 0°C (32°F). Se puede usar una catalizador de complejo de BF₃/metanol 1:1,3 para lograr los resultados expuestos a continuación en la tabla 4.

Tabla 4

Caudal de la alimentación	78,9 cm ³ /s (1,25 gpm)
Caudal de recirculación	2,2 x 10 ⁻³ m ³ /s (35 gpm)
Densidad de la alimentación	0,6 kg/l (5 lb/gal)
Temperatura de reacción	16°C (60°F)
Conversión	35% en peso
Concentración de isobutileno en la alimentación	92% en peso
ΔH _{reacción}	698 kJ/kg (300 Btu/lb)
μ de la mezcla de reacción	4 mPa·s (4,0 centipoise = 0,0027 lb/ft sec)
Cp de la mezcla de reacción	1,93 kJ/kg K (0,46 Btu/lb °F),
Densidad efectiva de la reacción	719 kg/m ³ (44,9 lb/ft ³)
Conductividad térmica	0,12 W/m K (0,07 Btu/hr ft °F.)
Volumen total del sistema de recirculación del reactor	6,394 m ³ (390,2 in ³)
Tiempo de permanencia	79,82 segundos
Velocidad lineal dentro de los tubos	1,99 cm/s (6,52 ft/sec)
Número de Reynolds	2504,4
Área superficial de los tubos	2,18 m ² (23,5 ft ²)
Calor generado	10,62 kW (603,8 Btu/min)
ΔT _{lm}	19°C (66,5°F)
Flujo de calor	4,85 kW/m ² (25,6 Btu/min ft ²)
U	32,7 kW/m ² K (96,1 Btu/min ft ² °F.)

Ejemplo 2

Usando los principios y conceptos de la invención, también se puede usar un reactor a escala completa, tal como el reactor 100 ilustrado en la figura 2, para producir el producto de PIB de contenido medio de vinilideno, de peso molecular relativamente bajo de acuerdo con la invención. En este caso, el reactor 100 es un intercambiador de calor de carcasa y tubos de dos pasos. El reactor 100 puede tener, por ejemplo, 388 tubos de 0,0952 cm (0,0375 pulgadas) con un espesor de pared de 0,089 cm (0,035 pulgadas), proporcionando así cada uno un diámetro interno del tubo de 0,775 cm (0,305 pulgadas). El reactor 100 puede tener 365,7 cm (12 pies) de longitud y tener deflatores internos y particiones para proporcionar 2 pasos con 194 tubos cada uno. Los pasos están identificados con los números de referencia 150 y 151 en la figura 2, y los 194 tubos de cada paso están representados por las partes de tubos individuales 150a y 151a mostradas esquemáticamente en la figura 2. Convenientemente, la tubería de salida del producto 155 se puede proporcionar en la cabeza inferior 111 del reactor 100. Lo demás distinto del número de pasos, el número de tubos por paso y la posición de la tubería de salida 155, en el reactor 100 de la figura 2, funciona esencialmente de la misma forma que en el reactor 10 de la figura 1.

Como en el ejemplo 1, la alimentación de nuevo puede ser esencialmente la misma que la mostrada antes en la tabla 1, y el fluido refrigerante que circula en la carcasa lateral del reactor puede ser una mezcla de metanol al 50% en peso y agua al 50% en peso. La temperatura del fluido refrigerante de entrada puede ser aproximadamente 0°C (32°F). Se puede usar una catalizador de complejo de BF₃/metanol 1:1,3 para lograr los resultados expuestos a continuación en la tabla 5.

Tabla 5

Caudal de la alimentación	1,39 x 10 ⁻³ m ³ /s (22 gpm)
Caudal de la recirculación	0,19 m ³ /s (300 gpm)
Densidad de la alimentación	0,6 kg/l (5 lb/gal)
Temperatura de la reacción	16°C (60°F,)
Conversión	70% en peso
Concentración de isobutileno en la alimentación	89% en peso
ΔH mmm	698 kJ/kg (300 Btu/lb)
μ de la mezcla de reacción	4 mPa·s (4,0 centipoise = 0,0027 lb/ft·sec)
Cp de la mezcla de reacción	1,93 kJ/kg K (0,46 Btu/lb °F,)
Densidad efectiva de la reacción	719 kg/m ³ (44,9 lb/ft ³)
Conductividad térmica	0,12 W/m K (0,07 Btu/hr ft °F,)
Volumen total del sistema de recirculación del reactor	0,1277 m ³ (7794,9 in ³)
Tiempo de permanencia	92,03 segundos
Velocidad lineal dentro de los tubos	2,07 cm/s (6,79 ft/sec)
Número de Reynolds	2401,7
Área superficial de los tubos	42,47 m ² (457,1 ft ²)
Calor generado	361,55 kW (20559,0 Btu/min)
ΔT _m	-3°C (26°F)
Flujo de calor	8,52 kW/m ² K (45 Btu/min ft ²)
U	35,53 kW/m ² (104,3 Btu/min ft ² °F)
Cp del fluido refrigerante	3,60 kJ/kg K (0,86 Btu/lb °F)
Densidad del fluido refrigerante	0,92 kg/l (7,70 lb/gal)
Caudal del fluido refrigerante	412,0 gpm
ΔT del fluido refrigerante	-13°C (8,0°F)

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

Tabla 6 - Producto de poliisobutileno 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

5

Como se ha mencionado antes, el M_N del producto en general varía inversamente con la temperatura de la reacción. Es decir, mayores temperaturas en general producen productos que tienen menor M_N. Para ilustrar este fenómeno, la temperatura de reacción en el reactor 100 se varió mientras se mantenían otras variables constantes, con los resultados expuestos a continuación en la tabla 7.

		Tabla 7 Composición del polímero bruto						
		(que incluye isobuteno e isobutileno sin reaccionar)						
Peso molecular	Temperatura de reacción	Composición de PIB bruto (% en peso)						
	°C(°F)	C4	C8	C12	C16	C20	C24	PIB
350	28 (83)	19,9	5,0	16,2	11,6	5,2	1,6	40,6
550	24 (75)	24,4	0,4	6,2	6,4	3,5	1,6	57,5
750	22 (72)	27,9	0,2	2,8	3,2	2,0	0,9	63,1
950	16 (60)	31,5	0,07	0,7	0,9	0,7	0,3	65,9
2300	-7 (20)	64,4	0,004	0,08	0,1	0,1	0,04	35,3

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización en fase líquida para preparar la composición de polímero de PIB, comprendiendo dicho procedimiento:
 - proporcionar una alimentación que comprende isobutileno;
- 5 proporcionar una composición de catalizador que comprende un complejo de BF_3 y un agente complejante de catalizador del mismo;
 - introducir dicha alimentación y dicha composición de catalizador bien por separado o como una sola corriente mezclada en una mezcla de reacción residual en una zona de reacción del reactor de bucle;
- 10 entremezclar íntimamente dicha mezcla de reacción residual, dicha alimentación y dicha composición de catalizador para presentar una mezcla de reacción íntimamente entremezclada en dicha zona de reacción;
 - mantener la mezcla de reacción íntimamente entremezclada en su estado íntimamente entremezclado y mantenerla a una temperatura de reacción de al menos 16°C (60°F) mientras que la misma está en dicha zona de reacción; para así hacer que el isobutileno de la misma sufra polimerización para dar dicho poliisobutileno;
 - mantener una relación del agente complejante a BF_3 en dicha mezcla de reacción que no sea mayor de 1,3:1;
- 15 extraer una corriente de producto que comprende dicha composición de polímero de PIB de dicha zona de reacción;
 - controlar la introducción de dicha alimentación en dicha zona de reacción y la extracción de dicha corriente de producto de la zona de reacción de modo que el tiempo de permanencia de los componentes de isobutileno que sufren la polimerización en la zona de reacción no sea mayor de 4 minutos;
- 20 caracterizado porque la relación del agente complejante a BF_3 , la temperatura de reacción y el tiempo de permanencia se ajustan de modo que la composición de polímero de PIB extraída de la zona de reacción es una composición de polímero de PIB de contenido medio de vinilideno que comprende moléculas de PIB, en donde una primera porción de dichas moléculas de PIB tienen dobles enlaces en posición alfa y una segunda porción de dichas moléculas de PIB tienen dobles enlaces en posición beta, en donde dichas primera y segunda porciones juntas incluyen al menos 90% de las moléculas de PIB de la composición, en donde dicha primera porción incluye de 20% a menos de 70% de las moléculas de PIB de la composición, en donde dicha segunda porción incluye de 30% a 80% de las moléculas totales presentes en el producto, y en donde dicha composición de polímero de PIB de contenido medio de vinilideno tiene un peso molecular en el intervalo de 350 a 5000.
- 25
2. Un procedimiento como se expone en la reivindicación 1, en donde dicha alimentación comprende al menos 30% en peso de isobutileno.
- 30
3. Un procedimiento como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde no más de 5% de las moléculas de PIB de la composición tienen dobles enlaces internos tetrasustituídos.
4. Un procedimiento como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde no más de 2% de las moléculas de PIB de la composición tienen dobles enlaces internos tetrasustituídos.
- 35
5. Un procedimiento como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho tiempo de permanencia no es de más de aproximadamente 1 minuto.
6. Un procedimiento como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho agente complejante es metanol.
7. Un procedimiento como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición de polímero de PIB tiene un peso molecular en el intervalo de 500 a 1050.
- 40
8. Un procedimiento como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se introducen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 milimoles de BF_3 en dicha mezcla de reacción por cada mol de isobutileno introducido en dicha mezcla con dicha alimentación.
9. Un procedimiento como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la polidispersidad de dicha composición de polímero de PIB no es mayor de 2,0.
- 45
10. Un procedimiento como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la polidispersidad de dicha composición de polímero de PIB no es mayor de 1,65.

FIG. 1.

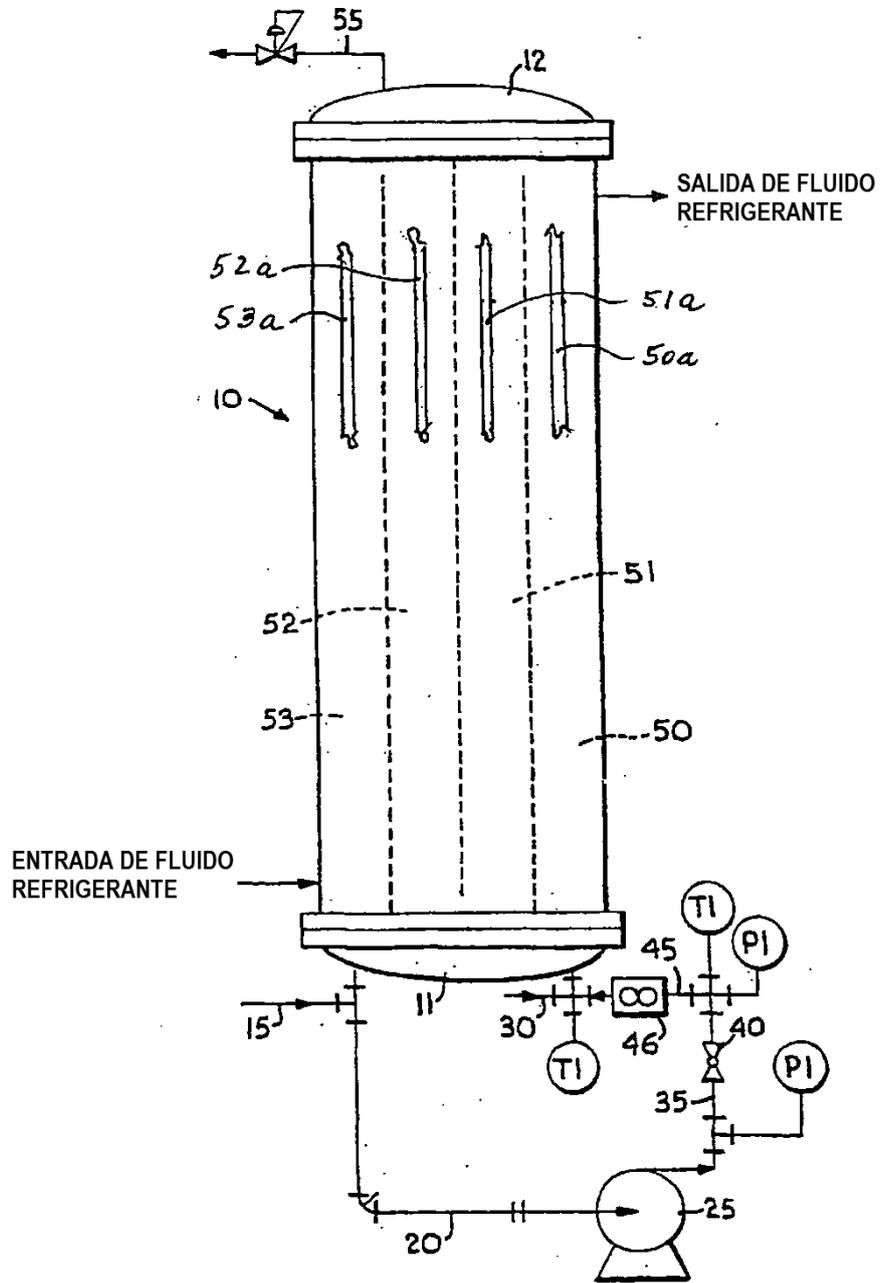


FIG. 2

