

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 392**

51 Int. Cl.:

C08F 6/00 (2006.01)

C08F 36/06 (2006.01)

C08F 36/08 (2006.01)

C08C 1/075 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2013 E 13168566 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2669300**

54 Título: **Polimerización de dienos**

30 Prioridad:

29.05.2012 EP 12169794

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

06.06.2018

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BEIERLEIN, CHRISTINE, DR.;
HABERKORN, NIKO, DR.;
KORELL, MICHAEL, DR.;
GRÜNFELDER, THOMAS, DR.;
RICHTER, NORBERT, DR.;
OLDENKOTT, MICHAEL;
POSPIECH, JÜRGEN;
HANEKE, MARTIN;
BERLINEANU, ANDREAS, DR.;
DENKINGER, PETER, DR. y
HELLWIG, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 671 392 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

Polimerización de dienos

- La invención se refiere, conforme a la reivindicación 1, a un procedimiento para la polimerización de un dieno, que comprende las etapas reacción del dieno con dióxido de hidrógeno en un disolvente orgánico hidrofílico en presencia de agua bajo formación de una mezcla de reacción a temperaturas de 50 a 150 °C y valores de presión de 0 – 50 bares, puesta en contacto de la mezcla de reacción con agua, ascendiendo la temperatura del agua a 20 hasta 80 °C, preferiblemente a 50 hasta 65 °C, separación de dieno gaseoso que no ha reaccionado de la mezcla de reacción puesta en contacto con agua de la etapa b), seguido de condensación, destilación y reutilización del dieno gaseoso que no ha reaccionado, separación de la mezcla de reacción de la fase acuosa que comprende el disolvente hidrofílico, seguido de la reutilización del disolvente hidrofílico en la etapa a) y purificación por destilación del producto de polimerización, así como a una instalación concebida para ello, así como al uso de esta instalación para la polimerización de un dieno, tratándose en el caso del dieno preferiblemente de 1,3-butadieno o isopreno.
- Los dienos representan una clase de compuestos orgánicos industrialmente muy relevantes. Representantes importantes tales como 1,3-butadieno, isopreno, ciclopentadieno y similares son materiales de partida interesantes e importantes para síntesis químicas, tanto a escala de laboratorio como a gran escala. Productos finales preparados a partir de dienos comprenden caucho de síntesis, acrilonitrilo-butadieno-estireno y poliamidas.
- Los dienos se pueden obtener en grandes cantidades a partir del craqueo del petróleo, en donde pueden obtenerse a partir de la fase gaseosa de los productos del craqueador a vapor. Los elementos monoméricos de dieno obtenidos en este caso deben ser polimerizados para muchas aplicaciones.
- A partir de la bibliografía se conocen diferentes procedimientos adecuados para ello, por ejemplo aquellos que describen la polimerización de 1,3-butadieno. Así, el documento DE 2215748 da a conocer un procedimiento para la preparación de polímeros de bajo peso molecular a partir de dienos conjugados. El sistema de reacción en el que se basa comprende éster de trihidrocarbiloortofosfato o alcoholes monocíclicos alicíclicos, alternativamente saturados, o cetonas.
- Los procedimientos descritos en el estado de la técnica son dignos de mejora en relación con el rendimiento de producto con respecto a la cantidad de dieno empleado. En particular, en el caso de aquellos procedimientos que hacen uso de reactivos con contenido en oxígeno existe, además de ello, la necesidad de reducir el riesgo de explosiones por parte de una realización adecuada de la reacción y purificación del monómero de dieno.
- Ante estos antecedentes, una misión en la que se basa la invención consistía en proporcionar un procedimiento para la polimerización de dienos con un rendimiento lo más elevado posible de dieno polimerizado en relación con el monómero de dieno empleado.
- Otra misión en la que se basa la invención consistía en proporcionar un procedimiento para la polimerización de dienos que satisfaga elevados requisitos de seguridad, particularmente con relación al riesgo de explosiones.
- Otra misión en la que se basa la invención consistía en proporcionar un procedimiento para la polimerización de dienos con un consumo neto menor de disolventes orgánicos, preferiblemente referido a la cantidad del polímero de dieno obtenido.
- Otra misión en la que se basa la invención consistía en proporcionar un procedimiento para la polimerización de dienos en el que se incrementa el rendimiento de dieno polimerizado en el caso de una viscosidad constante lo más baja posible.
- Estos y otros problemas se resuelven mediante el objeto de la presente solicitud y, en particular, también mediante el objeto de las reivindicaciones independientes adjuntas, resultando formas de realización a partir de las reivindicaciones subordinadas.
- En un primer aspecto, el problema en el que se basa la invención se resuelve mediante un procedimiento conforme a la reivindicación 1 para la polimerización de un dieno, que comprende las etapas
- a) reacción del dieno con peróxido de hidrógeno en un disolvente orgánico hidrofílico en presencia de agua, bajo formación de una mezcla de reacción, a temperaturas de 50 – 150 °C y valores de presión de 0 a 50 bares,

- b) puesta en contacto de la mezcla de reacción con agua, ascendiendo la temperatura del agua a 20 hasta 80 °C, preferiblemente a 30 hasta 70 °C, todavía más preferiblemente a 50 hasta 65 °C,
 - c) separación de dieno gaseoso que no ha reaccionado de la mezcla de reacción puesta en contacto con agua de la etapa b), seguido de condensación, destilación y reutilización del dieno gaseoso que no ha reaccionado,
 - d) separación de la fase acuosa que comprende el disolvente hidrofílico de la mezcla de reacción, seguido de la reutilización del disolvente hidrofílico en la etapa a), y
 - e) purificación destilativa del producto de polimerización.
- 5
- 10 En una primera forma de realización del primer aspecto, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que en el caso del disolvente hidrofílico se trata de un alcohol líquido a temperatura ambiente, preferiblemente isopropanol o etanol.
- 15 En una segunda forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la proporción en la etapa a) del disolvente hidrofílico asciende a 15 hasta 30% en peso, preferiblemente a 20 hasta 30 o a 22 hasta 30% en peso, la del dieno a 60 hasta 80% en peso, la del agua a menos de 10% en peso, preferiblemente a 2 hasta 8,1% en peso y la del peróxido de hidrógeno a 1 hasta 5% en peso.
- 20 En una tercera forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a la segunda forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura de 90 a 130 °C, preferiblemente de 110 a 130 °C.
- 25 En una cuarta forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a la tercera forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la etapa a) se lleva a cabo a valores de presión de 12 a 30 bares.
- 30 En una quinta forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a cuarta forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la mezcla de reacción de la etapa a) presenta, al comienzo de la etapa b), una temperatura no menor que 20, preferiblemente 15, todavía más preferiblemente 10 °C que en la etapa a). En otra forma de realización preferida, la mezcla de reacción de la etapa a) se enfría antes del comienzo de la etapa b), preferiblemente en al menos 10, 15, 20, 25, 30 o 40 °C.
- 35 En una sexta forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a quinta forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento en el que la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa a) asciende a 110 hasta 130 °C, y la temperatura de la mezcla de reacción al comienzo de la etapa b) no es menor que 100 °C.
- 40 En una séptima forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a sexta forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que en el caso del dieno se trata de 1,3-butadieno o isopreno.
- 45 En una octava forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a séptima forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que el agua en la etapa b) presenta una temperatura de al menos 40 °C, preferiblemente de 40 a 80 °C, todavía más preferiblemente de 50 a 65 °C.
- En una novena forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a octava forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento en el que en la etapa c) el dieno condensado se pone en contacto con un agente desoxidante.
- En una décima forma de realización, que representa también una forma de realización de la novena forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento en el que el agente desoxidante se elige preferiblemente del grupo que comprende ditionita, pirogallol, ácido ascórbico y una mezcla que comprende bisulfito y sulfito.
- En una undécima forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a décima forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento en el que como agente desoxidante se añade al dieno condensado una mezcla que comprende bisulfito y sulfito en una concentración final de 0,1 a 1,5% en peso, preferiblemente de 0,2 a 1% en peso.

En una duodécima forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a undécima forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la etapa d) se lleva a cabo utilizando un decantador.

- 5 En una decimotercera forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a duodécima forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que la mezcla de reacción de la etapa a) se pone en contacto con agua sin previo enfriamiento en la etapa b).

- 10 En una decimocuarta forma de realización, que representa también una forma de realización de la primera a decimotercera forma de realización, el problema se resuelve mediante un procedimiento, en el que al menos una parte del dieno gaseoso que no ha reaccionado se separa de la mezcla de reacción antes de la puesta en contacto con agua en la etapa b), seguido de condensación, destilación y reutilización del dieno gaseoso que no ha reaccionado.

En un segundo aspecto, el problema en el que se basa la misión se resuelve mediante una instalación conforma a la reivindicación 12 para la polimerización de un dieno gaseoso a temperatura ambiente,

que comprende un recipiente de reacción (1) para la polimerización del dieno,

- 15 concebido para la reacción de un dieno con peróxido de hidrógeno en un disolvente orgánico hidrofílico, bajo formación de una mezcla de reacción,

que comprende una instalación de evaporación instantánea (2),

concebida para que la mezcla de reacción procedente del recipiente de reacción (1) pueda ser descargada en la misma,

- 20 concebida para que dieno gaseoso que no ha reaccionado, procedente de la instalación de evaporación instantánea, pueda ser separado de la mezcla de reacción y transferido a un dispositivo para la condensación (5), a continuación a un dispositivo para la destilación (6) y finalmente de nuevo al recipiente de reacción (1),

concebida para que en ella se disponga agua y pueda ponerse en contacto con la mezcla de reacción procedente del recipiente de reacción (1) bajo formación de una fase acuosa que comprende el disolvente orgánico hidrofílico,

- 25 que comprende, además, una instalación para la separación de fases (3) dispuesta a continuación de la instalación de evaporación instantánea,

concebida para que la mezcla de reacción procedente de la instalación de evaporación instantánea (2), separada del dieno gaseoso que no ha reaccionado, pueda ser transferida a la misma,

- 30 concebida para que la fase acuosa, que comprende el disolvente orgánico hidrofílico, pueda ser separada de la mezcla de reacción y transferida primeramente a un dispositivo para la destilación (7) y finalmente de nuevo al recipiente de reacción (1),

que comprende, además, un dispositivo para la destilación (4) dispuesto a continuación de la instalación para la separación de fases (3),

- 35 concebida para que la mezcla de reacción separada de la fase acuosa, que comprende el disolvente orgánico hidrofílico, procedente la instalación para la separación de fases (3) pueda ser transferida a la misma,

concebida para que el producto de la mezcla de reacción separada de la fase acuosa, que comprende el disolvente orgánico hidrofílico, pueda ser purificado por destilación.

En una primera forma de realización del segundo aspecto, el problema se resuelve mediante una instalación, en donde en el caso del recipiente de reacción (1) se trata de un recipiente de acero noble pasivado.

- 40 En una segunda forma de realización, que también representa una forma de realización de la primera forma de realización, el problema se resuelve mediante una instalación en que se da la propiedad de que puedan ser transferidos la mezcla de reacción o la fase que comprende el disolvente orgánico hidrofílico o el dieno gaseoso que no ha reaccionado entre el recipiente de reacción (1), la instalación de evaporación instantánea (2), el dispositivo para la condensación (5), el dispositivo para la destilación (6), la instalación para la separación de fases (3), el
45 dispositivo para la destilación (7), a través de conductos tubulares de unión adecuados.

En una tercera forma de realización, que también representa una forma de realización de la primera a segunda forma de realización, el problema se resuelve mediante una instalación en donde el dispositivo para la condensación (5) comprende un agente desoxidante que se elige preferiblemente del grupo que comprende ditionita, pirogalol, ácido ascórbico y una mezcla que comprende bisulfito y sulfito.

- 5 En una cuarta forma de realización, que también representa una forma de realización de la primera a tercera forma de realización, el problema se resuelve mediante una instalación, en donde en el caso de la instalación para la separación de fases (3) se trata de un decantador.

- 10 En una quinta forma de realización, que también representa una forma de realización de la primera a cuarta forma de realización, el problema se resuelve mediante una instalación, en donde el recipiente de reacción (1) está concebido para que el dieno gaseoso que no ha reaccionado pueda ser transferido desde el recipiente de reacción a un dispositivo para la condensación (5), a continuación a un dispositivo para la destilación (6) y, finalmente, de nuevo al recipiente de reacción (1).

El problema en el que se basa la invención se resuelve en un tercer aspecto mediante el uso de la instalación según una de las reivindicaciones 12 a 15 para la polimerización de un dieno, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno.

- 15 La presente invención se basa en el reconocimiento sorprendente de los autores de la misma de que el rendimiento de una polimerización de dienos y la pureza del producto de polimerización de dienos se incrementan utilizando el procedimiento de acuerdo con la invención frente a procedimientos habituales para la polimerización de dienos.

- 20 La presente invención se basa, además, en el reconocimiento sorprendente de los autores de la misma de que la cantidad de disolvente requerido se reduce utilizando el procedimiento de acuerdo con la invención frente a procedimientos habituales para la polimerización de dienos.

La presente invención se basa, además, en el reconocimiento sorprendente de los autores de la misma de que un procedimiento adecuado para la polimerización en los radicales satisface requisitos de seguridad elevados cuando especies de oxígeno reactivas, que se manifiestan después de la separación de la reacción de polimerización, son eliminadas rápidamente mediante el contacto con al menos un agente desoxidante.

- 25 La presente invención se basa, además, en el reconocimiento sorprendente de los autores de la misma de que una limitación de la porción de agua en la mezcla de reacción en la que discurre la polimerización, con una proporción simultáneamente elevada de un disolvente orgánico hidrofílico, aumenta el rendimiento de polimerización de dienos.

- 30 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden polimerizarse dienos de manera ventajosa. En una forma de realización preferida, por el término "dieno", tal como se utiliza en esta memoria, se entiende una molécula orgánica, alifática, ramificada o no ramificada, con dos dobles enlaces, de manera particularmente preferida una molécula de la fórmula sumatoria C_nH_{2n-2} . Es decisiva la presencia de dos dobles enlaces, preferiblemente dobles enlaces conjugados, que permiten la polimerización después de la adición de peróxido de hidrógeno como iniciador. Dienos particularmente preferidos comprenden 1,3-butadieno e isopreno. También es posible de acuerdo con la invención, la polimerización de mezclas de diferentes dienos.

- 35 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la polimerización discurre en la etapa a). La polimerización del dieno después de la adición de peróxido de hidrógeno discurre en este caso según un mecanismo en los radicales, en el que un radical hidroxilo ataca a un doble enlace $C=C$ del dieno bajo formación de un radical carbono y un grupo hidroxilo en el átomo de carbono. El radical carbono puede prolongar también la reacción de polimerización mediante el ataque de otro doble enlace $C=C$. La reacción se paraliza, entre otros, mediante la reacción de dos radicales. Como producto de reacción entra en consideración, de manera correspondiente, un polímero diénico con al menos dos grupos hidroxilo. También pueden emplearse captadores de radicales especiales, cuyo uso conduce a la formación de polímeros de dieno con otros grupos extremos. El peso molecular puede controlarse, entre otros, a través de la concentración y la relación de monómeros, iniciadores y, eventualmente, captadores de radicales.

- 45 La polimerización de dieno iniciada mediante peróxido de hidrógeno discurre de acuerdo con la invención en presencia de un disolvente orgánico hidrofílico y en presencia de agua. En una forma de realización preferida, por la expresión "disolvente orgánico hidrofílico" se entiende un disolvente orgánico que es miscible a 25 °C con agua, sin que se produzca la formación de una fase orgánica separada de la fase acuosa. En una forma de realización preferida, en el caso del disolvente orgánico hidrofílico se trata de un alcohol no ramificado o ramificado, líquido a la temperatura ambiente, todavía más preferiblemente de un 1-alcohol no ramificado o ramificado, lo más preferiblemente de isopropanol o etanol. La proporción del disolvente orgánico hidrofílico, preferiblemente de etanol, asciende a 15 hasta 30% en peso, preferiblemente a 17,5 hasta 30% en peso, todavía más preferiblemente a 20 hasta 30 o a 22 hasta 30% en peso. Decisiva para conseguir un rendimiento óptimo es la proporción de agua en la

etapa a), que no debe ser demasiado elevada y en la secuencia de una preferencia creciente asciende a menos de 10, 9, 8, 7, 6, 5 o 4 por ciento, de manera particularmente preferida asciende a 2 hasta 8,1% en peso.

El tiempo de reacción medido a partir de la adición del iniciador en la etapa a) asciende al menos a 0,5, más preferiblemente a 1, 1,5, 2 o 3 horas.

- 5 Una parte del monómero de dieno que no ha reaccionado, que se presenta a valores de presión de hasta 50 bares, se separa mediante el alivio de presión inmediatamente después de finalizada la reacción.

En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción de la etapa a) se pone en contacto con agua. En una forma de realización preferida, para ello se dispone agua atemperada hasta 20 a 80, preferiblemente a 50 hasta 65 °C en un recipiente adecuado, preferiblemente en una instalación de evaporación instantánea, y en el mismo se introduce la mezcla de reacción de la etapa a).

En el caso del agua empleada de acuerdo con la invención, se trata, en una forma de realización particularmente preferida, de agua totalmente desalada.

En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención dieno gaseoso adicional que no ha reaccionado se separa de la mezcla de reacción de la etapa b) puesta en contacto con agua, preferiblemente de modo que con relación a la presión atmosférica se aplica una depresión. En una forma de realización particularmente preferida, esta etapa se lleva a cabo en una instalación de evaporación instantánea. En una forma de realización preferida, por la expresión "instalación de evaporación instantánea", tal como se utiliza en esta memoria, se entiende un recipiente adecuado como recipiente para la reducción de la presión, por ejemplo un recipiente mezclador agitador de acero noble pasivado que es regulable en temperatura y está dotado de aptitud para el vacío. Las etapas a) y b) pueden llevarse a cabo en una forma de realización preferida en el mismo recipiente, en la medida en que éste esté dotado de una instalación de evaporación instantánea. La separación de un gas mediante una instalación de evaporación instantánea se describe Fluidverfahrenstechnik, editado por R. Goedecke, pág. 693 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim.

El dieno de la etapa a) y de la etapa c) separado, que no ha reaccionado, se recupera mediante condensación y destilación y se utiliza de nuevo para la reacción de polimerización en la etapa a).

Ventajosamente, el procedimiento se realiza de modo que el dieno condensado en la etapa c) se pone en contacto con un agente desoxidante. En una forma de realización preferida, por la expresión "agente desoxidante", tal como se utiliza en esta memoria, se entiende un compuesto que reduce la concentración de compuestos de oxígeno reactivos. Ejemplos de captadores de radicales adecuados comprenden bisulfito, sulfito y ditionita, o mezclas de los mismos. El agente desoxidante, en la medida en que se trate de una mezcla que comprenda bisulfito y sulfito, se añade al dieno condensado preferiblemente en una concentración final de 0,1 a 1,5, preferiblemente de 0,2 a 1% en peso. En una forma de realización preferida, la concentración del agente desoxidante durante el contacto con el dieno condensado asciende a 0,1 hasta 5, preferiblemente a 0,5 a 5 moléculas de agente desoxidante por molécula de compuesto de oxígeno activo en la solución que comprende el dieno condensado, comprendiendo la expresión "compuesto de oxígeno activo", en una forma de realización preferida, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos y oxígeno. En otra forma de realización preferida, la concentración durante el contacto con el dieno asciende al menos a 0,5, 1, 2, 2,5 o 5 moléculas de agente desoxidante por molécula de peróxido de hidrógeno empleada en la polimerización en los radicales.

En la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención, la fase acuosa con el disolvente orgánico hidrofílico se separa de la mezcla de reacción que después comprende predominantemente el producto de polimerización. La separación tiene lugar, en una forma de realización preferida, mediante un decantador, que también puede ser parte de la instalación de acuerdo con la invención. A partir de la fase acuosa, el disolvente orgánico hidrofílico puede ser recuperado por destilación y empleado de nuevo para la reacción de polimerización en la etapa a). Procedimientos de destilación se describen en R. Goedecke, pág. 689 y siguientes (Capítulo 8, Rectificación) 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim.

En otra forma de realización preferida, la mezcla de reacción puede ser conducida a través de un recipiente de tamponamiento antes de la etapa d) como parte del procedimiento de acuerdo con la invención o de la instalación de acuerdo con la invención.

En la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención, el producto de polimerización se purifica por destilación de productos secundarios orgánicos, por ejemplo dímeros de dieno, preferiblemente a través de un evaporador de capa fina. Procedimientos adecuados se describen en R. Goedecke, pág. 637 y siguientes 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim.

El procedimiento de acuerdo con la invención se adecuaba para la realización a cualquier escala, de igual manera a escala de laboratorio o a escala industrial. Para este último caso, se adecúa particularmente la instalación de acuerdo con la invención representada en la **Fig. 1**. Ésta abarca primeramente un recipiente de reacción (1) para la polimerización del dieno, concebido para la reacción de un dieno con peróxido de hidrógeno en un disolvente orgánico hidrofílico, bajo la formación de una mezcla de reacción. En el caso del recipiente de reacción se trata preferiblemente de un recipiente de reacción de acero noble pasivado.

Además, la instalación de acuerdo con la invención comprende un recipiente de evaporación instantánea (2), concebido para que pueda ser transferida al mismo la mezcla de reacción procedente del recipiente de reacción (1), concebido para que el dieno gaseoso que no ha reaccionado procedente del recipiente de evaporación instantánea pueda ser separado de la mezcla de reacción y transferido a un dispositivo para la condensación (5), a continuación a un dispositivo para la destilación (6) y finalmente de nuevo al recipiente de reacción (1), concebido para que en el mismo pueda disponerse agua y ponerse en contacto con la mezcla de reacción procedente del recipiente de reacción (1) bajo formación de una fase acuosa que comprende el disolvente orgánico hidrofílico. El recipiente de reacción (1) está unido a través de una tubería (1L2) con la siguiente instalación de evaporación instantánea (2).

Además, la instalación de acuerdo con la invención comprende una instalación para la separación de fases (3) dispuesta a continuación de la instalación de evaporación instantánea (2), concebida para que la mezcla de reacción, procedente de la instalación de evaporación instantánea (2), separada del dieno gaseoso que no ha reaccionado, pueda ser transferida a la misma, concebida para que la fase acuosa que comprende el disolvente orgánico hidrofílico pueda ser separada de la mezcla de reacción y pueda ser transferida primeramente a un dispositivo para la destilación (7) y finalmente de nuevo al recipiente de reacción (1). La instalación para la separación de fases (3) está unida a través de una tubería (2L3) con la instalación de evaporación instantánea.

Además, la instalación de acuerdo con la invención comprende un dispositivo para la destilación (4) dispuesto a continuación de la instalación de separación de fases (3), concebido para que la mezcla de reacción separada de la fase acuosa que comprende el disolvente orgánico hidrofílico, procedente de la instalación para la separación de fases (3) pueda ser transferida a la misma y concebido para que el producto procedente de la mezcla de reacción separada de la fase acuosa, que comprende el disolvente orgánico hidrofílico, pueda ser purificada por destilación. La instalación para la separación de fases está unida a través de una tubería (3L4) con el dispositivo para la destilación.

Conforme a la invención, existe la posibilidad de introducir dieno gaseoso procedente del recipiente de reacción directamente en el dispositivo para la condensación (5) o a través de una tubería (2L5) que une la instalación de evaporación instantánea (2) con el dispositivo para la condensación (2), por ejemplo a través de una tubería (1L5) concebida para ello.

En una forma de realización preferida, el dispositivo para la condensación contiene al menos un agente desoxidante.

La presente invención se explica, además, mediante las siguientes Figuras y Ejemplos no limitantes, de los cuales pueden tomarse características, formas de realización, aspectos y ventajas adicionales de la presente invención.

La **Fig. 1** muestra una instalación de acuerdo con la invención para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, que comprende un recipiente de reacción (1) para la polimerización del dieno, una instalación de evaporación instantánea (2), una instalación para la separación de fases (3) con un dispositivo dispuesto a continuación para la destilación (4), un dispositivo para la condensación (5), un dispositivo para la destilación (6) y otro dispositivo para la destilación (7). Las abreviaturas representan monómero de dieno (M), producto de polidieno (P), iniciador peróxido de hidrógeno (I), disolvente (L), aguas residuales (A) y agente desoxidante (H). Las tuberías para la transferencia de sustancias entre los recipientes se denominan en el formato "XLY", designando X el número del recipiente del que sale la sustancia e Y el número del recipiente en el que se introduce la sustancia que sale del recipiente X.

La **Fig. 2** muestra las viscosidades relativas de la mezcla de reacción al llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en el Ejemplo 2 (rombo) y el Ejemplo 12 (cuadrado) después de 135 minutos. Los tres pares de puntos representan tres experimentos llevados a cabo independientemente uno de otro.

Ejemplo 1:

En un autoclave de acero noble de 5 L pasivado de la razón social Büchi (tipo 4; acero noble: 1.4571; resistencia a la presión: -1 a 40 bares) se dispusieron primeramente 491 mL de etanol (al 92%) desnaturalizado con tolueno. A continuación, se añadieron dosificadamente 1214 g de 1,3-butadieno. Después de alcanzar al menos 90 °C, se aportaron dosificadamente, a través de un sumidero a al menos 14 bares, 74 ml de peróxido de hidrógeno (al 50%).

El sumidero se aclaró a continuación con agua totalmente desalada. Después, el contenido del reactor se continuó calentando hasta 120 °C. A partir del momento de la aportación dosificada del peróxido de hidrógeno, la reacción se llevó durante 2 h a 120 °C y luego se mantuvo a esta temperatura. Los valores de presión durante la reacción tenían un transcurso de 14 – 28 bares.

- 5 Después de transcurrido el tiempo de reacción, el contenido del reactor se enfrió a menor que o igual a 78 °C. Después de alcanzar los 78 °C, el contenido del reactor se alivió de presión en el recipiente previsto para ello (instalación de evaporación instantánea) y, con ello, se separó el butadieno en exceso. En este recipiente se habían depositado 650 g de agua a 40 hasta 80 °C. El contenido del recipiente de evaporación instantánea se agitó durante una hora a 60 °C bajo una presión reducida en 0,2 a 0,4 con respecto a la presión atmosférica, con el fin de separar el resto del monómero de butadieno. Después de un tiempo de deposición de 8 min hasta una hora, se obtuvieron dos fases. La fase orgánica superior contenía el polímero deseado, la fase acuosa inferior el peróxido de hidrógeno que no había reaccionado.

- 15 La fase orgánica se separó de la fase acuosa en un embudo de separación usual en el comercio. Los componentes orgánicos volátiles se separaron en vacío de la fase orgánica, quedaban 595 g del producto deseado, lo cual corresponde a un rendimiento de 49% referido a la cantidad del butadieno empleado.

Ejemplo 2:

- 20 En un autoclave de acero noble de 5 L pasivado de la razón social Büchi (tipo 4; acero noble: 1.4571; resistencia a la presión: -1 a 40 bares) se dispusieron primeramente 491 mL de etanol (al 92%) desnaturalizado con tolueno. A continuación, se añadieron dosificadamente 1214 g de butadieno. Durante la aportación dosificada del butadieno se comenzó ya a calentar el contenido del reactor hasta 90 °C a 100 °C. Después de alcanzar al menos 90 °C, se aportaron dosificadamente, a través de un sumidero (a al menos 14 bares) 74 ml de peróxido de hidrógeno (al 35%). El sumidero se aclaró a continuación con agua totalmente desalada. Después, el contenido del reactor se continuó calentando hasta 120 °C y se mantuvo durante el tiempo de reacción a esta temperatura y a valores de presión de 14 a 29 bares. A partir del momento de la aportación dosificada del peróxido de hidrógeno, se midió el tiempo de reacción de 2 horas. Después de finalizado el tiempo de reacción, el contenido del reactor se alivió de presión directamente a partir de la caldera de polimerización hasta 3 bares a 1 bar (evaporación instantánea de presión), esto duró aprox. 15 min. El contenido del reactor se transfirió al recipiente de evaporación instantánea/lavado después de la separación de la parte principal del 1,3-butadieno con ayuda de la presión residual (3 a 1 bar) en el reactor o bajo la aplicación de una presión de nitrógeno, y se separó el butadieno en exceso.

- 30 En este recipiente de evaporación instantánea/lavado se habían depositado 650 g de agua 60 °C. El contenido del recipiente de evaporación instantánea/lavado se agitó durante una hora a 60 °C y bajo un vacío de 0,6 a 0,8 bares con el fin de separar el resto del monómero de butadieno. Después de un tiempo de deposición de 8 minutos hasta una hora, se obtuvieron dos fases. La fase orgánica superior contenía el polímero deseado, la fase acuosa inferior el peróxido de hidrógeno que no había reaccionado.

- 35 La fase orgánica se separó de la fase acuosa en un embudo de goteo usual en el comercio. Los componentes orgánicos volátiles se separaron en vacío de la fase orgánica, quedaban 575 g del producto deseado lo cual corresponde a un rendimiento de 47% referido a la cantidad del butadieno empleado.

Ejemplo 3

- 40 En un autoclave de acero noble de 5 L pasivado de la razón social Büchi (tipo 4; acero noble: 1.4571; resistencia a la presión: -1 a 40 bares) se dispusieron primeramente 560 mL de etanol (al 92%). A continuación, se añadieron dosificadamente 1214 g de butadieno. Después de alcanzar al menos 90 °C, se aportaron dosificadamente, a través de un sumidero (a al menos 14 bares) 74,0 ml de peróxido de hidrógeno (al 50%). El sumidero se aclaró a continuación con agua totalmente desalada. Después, el contenido del reactor se continuó calentando hasta 120 °C y se mantuvo durante el tiempo de reacción a esta temperatura y a valores de presión de 14 a 29 bares. A partir del momento de la aportación dosificada del peróxido de hidrógeno, se midió el tiempo de reacción de 2 horas. Después de finalizado el tiempo de reacción, el contenido del reactor se alivió de presión directamente a partir de la caldera de polimerización hasta 3 bares (evaporación instantánea de presión), este proceso de evaporación instantánea duró aprox. 15 min. El contenido del reactor se transfirió al recipiente de evaporación instantánea/lavado después de la separación de la parte principal del 1,3-butadieno con ayuda de la presión residual (3 bares) en el reactor y/o, alternativamente, bajo la aplicación de una presión de nitrógeno, y se separó el butadieno en exceso.

En este recipiente de evaporación instantánea/lavado se habían depositado 650 g de agua 60 °C. El contenido del recipiente de evaporación instantánea/lavado se agitó durante una hora a 60 °C y bajo un vacío de 0,6 a 0,8 bares con el fin de separar el resto del monómero de butadieno. Después de un tiempo de deposición a partir de 8

minutos, se obtuvieron dos fases. La fase orgánica superior contenía el polímero deseado, la fase acuosa inferior el peróxido de hidrógeno que no había reaccionado.

La fase orgánica se separó de la fase acuosa en un embudo de goteo usual en el comercio. Los componentes orgánicos volátiles se separaron en vacío de la fase orgánica, quedaban 633,8 g del producto deseado lo cual corresponde a un rendimiento de 47% referido a la cantidad del butadieno empleado.

Ejemplo 4:

La realización tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 2. Apartándose del mismo, el tiempo de reacción ascendió a 1 hora. Se obtuvo un rendimiento de 20%, referido al monómero empleado. Esta variación de la duración de la reacción va acompañada de una reducción de la viscosidad.

Ejemplo 5:

La realización tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 2. Apartándose del mismo, el tiempo de reacción ascendió a 3 horas.

Se obtuvo un rendimiento de 55%, referido al monómero empleado. Esta variación de la duración de la reacción va acompañada de un aumento de la viscosidad.

Ejemplo 6:

La realización tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 2. Apartándose del mismo, el tiempo de reacción ascendió a 4 horas.

Se obtuvo un rendimiento de 62%, referido al monómero empleado. Esta variación de la duración de la reacción va acompañada de un aumento de la viscosidad.

Ejemplo 7:

La realización tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 1, la cantidad de peróxido de hidrógeno se redujo a 80% de la cantidad mencionada en el Ej. 1. Se obtuvo un rendimiento de 43% referido al monómero empleado.

Ejemplo 8:

La realización tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 2, la cantidad de peróxido de hidrógeno se aumentó a 120% de la cantidad mencionada en el Ej. 1. Se obtuvo un rendimiento de 54,5% referido al monómero empleado.

Ejemplo 9:

La realización tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 1, en lugar de etanol se utilizó isopropanol. Se obtuvo un rendimiento de 46% referido al monómero empleado.

Ejemplo 10:

La realización tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 2, la cantidad de etanol se estableció en 20% en peso de la tanda. Se obtuvo un rendimiento de 47% referido al monómero empleado.

Ejemplo 11:

La realización del ensayo tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 2, la cantidad de etanol se estableció en 30% en peso de la tanda. Se obtuvo un rendimiento de 43% referido al monómero empleado.

Ejemplo 12:

La realización tuvo lugar tal como en el Ejemplo 2, pero el contenido del reactor se alivió de presión sin una reducción previa de la presión del monómero de la caldera de reacción en el recipiente previsto para ello (instalación de evaporación instantánea), separándose el butadieno en exceso. La viscosidad de la mezcla de reacción después de 135 minutos está recogida en la Fig. 2 en comparación con la viscosidad tal como se obtuvo en la realización del ensayo según el Ejemplo 2.

Se demuestra que una separación temprana del monómero después de transcurrida la reacción conduce a una disminución de la viscosidad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la polimerización de un dieno, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno, que comprende las etapas
 - a) reacción del dieno con peróxido de hidrógeno en un disolvente orgánico hidrofílico en presencia de agua, bajo formación de una mezcla de reacción, a temperaturas de 50 a 150 °C y valores de presión de 0 a 50 bares,
 - b) puesta en contacto de la mezcla de reacción con agua, ascendiendo la temperatura del agua a 20 hasta 80 °C, preferiblemente a 50 hasta 65 °C,
 - c) separación de dieno gaseoso que no ha reaccionado de la mezcla de reacción puesta en contacto con agua de la etapa b), seguido de condensación, destilación y reutilización del dieno gaseoso que no ha reaccionado,
 - d) separación de la fase acuosa que comprende el disolvente hidrofílico de la mezcla de reacción, seguido de la reutilización del disolvente hidrofílico en la etapa a), y
 - e) purificación destilativa del producto de polimerización,en donde al menos una parte del dieno gaseoso que no ha reaccionado se separa de la mezcla de reacción antes de la puesta en contacto con agua en la etapa b), seguido de condensación, destilación y reutilización del dieno gaseoso que no ha reaccionado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el caso del disolvente hidrofílico se trata de un alcohol líquido a temperatura ambiente, preferiblemente isopropanol o etanol.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la proporción en la etapa a) del disolvente hidrofílico asciende a 15 hasta 30% en peso, preferiblemente a 22 hasta 30% en peso, la del dieno a 60 hasta 80% en peso, la del agua a menos de 10% en peso, preferiblemente a 2 hasta 8,1% en peso y la del peróxido de hidrógeno a 1 hasta 5% en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa a) se lleva a cabo a una tempera de 90 a 130 °C, preferiblemente de 110 a 130 °C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa a) se lleva a cabo a valores de presión de 12 a 30 bares.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mezcla de reacción de la etapa a) presenta, al comienzo de la etapa b), una temperatura no menor que 20, preferiblemente 15, todavía más preferiblemente 10 °C que en la etapa a).
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa a) asciendo a 110 hasta 130 °C, y la temperatura de la mezcla de reacción al comienzo de la etapa b) no es menor que 100 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el agua en la etapa b) presenta una temperatura de al menos 40 °C, preferiblemente de 40 a 80 °C, todavía más preferiblemente de 50 a 65 °C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa c) el dieno condensado se pone en contacto con un agente desoxidante, eligiéndose el agente desoxidante preferiblemente del grupo que comprende ditionita, pirogalol, ácido ascórbico y una mezcla que comprende bisulfito y sulfito.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 9, en el que como agente desoxidante se añade al dieno condensado una mezcla que comprende bisulfito y sulfito en una concentración final de 0,1 a 1,5% en peso, preferiblemente de 0,2 a 1% en peso.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la mezcla de reacción de la etapa a) se pone en contacto con agua sin previo enfriamiento en la etapa b).
12. Instalación para la polimerización de un dieno gaseoso a temperatura ambiente,

que comprende un recipiente de reacción (1) para la polimerización del dieno,

concebido para la reacción de un dieno con peróxido de hidrógeno en un disolvente orgánico hidrofílico, bajo formación de una mezcla de reacción,

que comprende una instalación de evaporación instantánea (2),

5 concebida para que la mezcla de reacción procedente del recipiente de reacción (1) pueda ser descargada en la misma,

concebida para que dieno gaseoso que no ha reaccionado, procedente de la instalación de evaporación instantánea, pueda ser separado de la mezcla de reacción y transferido a un dispositivo para la condensación (5), a continuación a un dispositivo para la destilación (6) y finalmente de nuevo al recipiente de reacción (1),

10 concebida para que en ella se disponga agua y pueda ponerse en contacto con la mezcla de reacción procedente del recipiente de reacción (1) bajo formación de una fase acuosa que comprende el disolvente orgánico hidrofílico,

15 que comprende, además, una instalación para la separación de fases (3) dispuesta a continuación de la instalación de evaporación instantánea,

concebida para que la mezcla de reacción procedente de la instalación de evaporación instantánea (2), separada del dieno gaseoso que no ha reaccionado, pueda ser transferida a la misma,

20 concebida para que la fase acuosa, que comprende el disolvente orgánico hidrofílico, pueda ser separada de la mezcla de reacción y transferida primeramente a un dispositivo para la destilación (7) y finalmente de nuevo al recipiente de reacción (1),

que comprende, además, un dispositivo para la destilación (4) dispuesto a continuación de la instalación para la separación de fases (3),

25 concebida para que la mezcla de reacción separada de la fase acuosa, que comprende el disolvente orgánico hidrofílico, procedente la instalación para la separación de fases (3) pueda ser transferida a la misma,

concebida para que el producto de la mezcla de reacción separada de la fase acuosa, que comprende el disolvente orgánico hidrofílico, pueda ser purificado por destilación, en donde el recipiente de reacción (1) está concebido para que el dieno gaseoso que no ha reaccionado sea transferible a partir del recipiente de reacción a un dispositivo para la condensación (5), a continuación a un dispositivo para la destilación (6) y finalmente de nuevo al recipiente de reacción (1).

30 13. Instalación según la reivindicación 12, en donde en el caso del recipiente de reacción (1) se trata de un recipiente de acero noble pasivado.

35 14. Instalación según una de las reivindicaciones 12 a 13, en donde se da la propiedad de que puedan ser transferidos la mezcla de reacción o la fase que comprende el disolvente orgánico hidrofílico o el dieno gaseoso que no ha reaccionado entre el recipiente de reacción (1), la instalación de evaporación instantánea (2), el dispositivo para la condensación (5), el dispositivo para la destilación (6), la instalación para la separación de fases (3), el dispositivo para la destilación (7) a través de conductos tubulares de unión adecuados.

40 15. Instalación según una de las reivindicaciones 12 a 14, en donde el dispositivo para la condensación (5) comprende un agente desoxidante que se elige preferiblemente del grupo que comprende ditionita, pirogallol, ácido ascórbico y una mezcla que comprende bisulfito y sulfito.

16. Uso de la instalación según una de las reivindicaciones 12 a 15 para la polimerización de un dieno, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno.

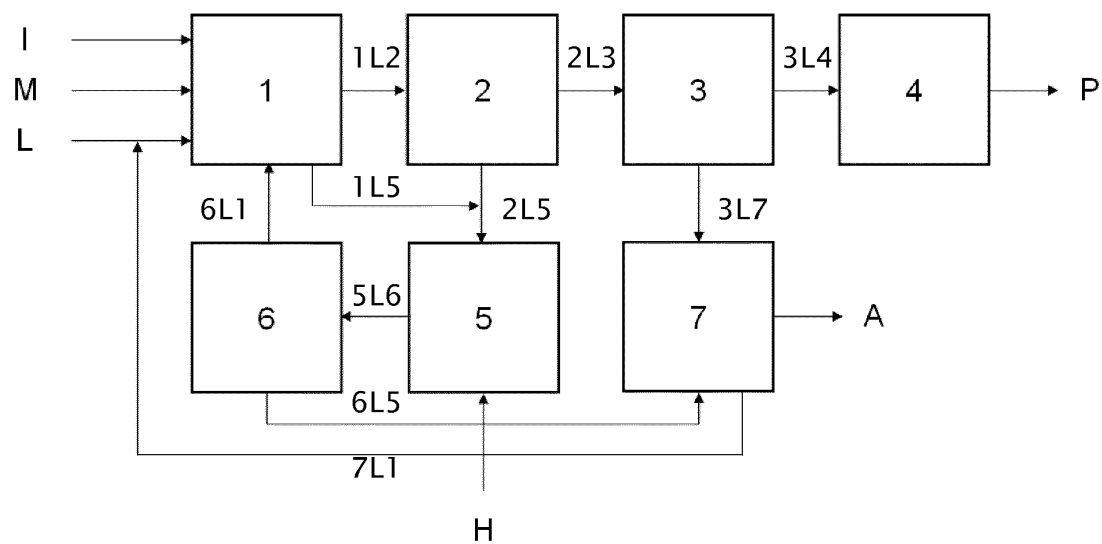


Fig. 1

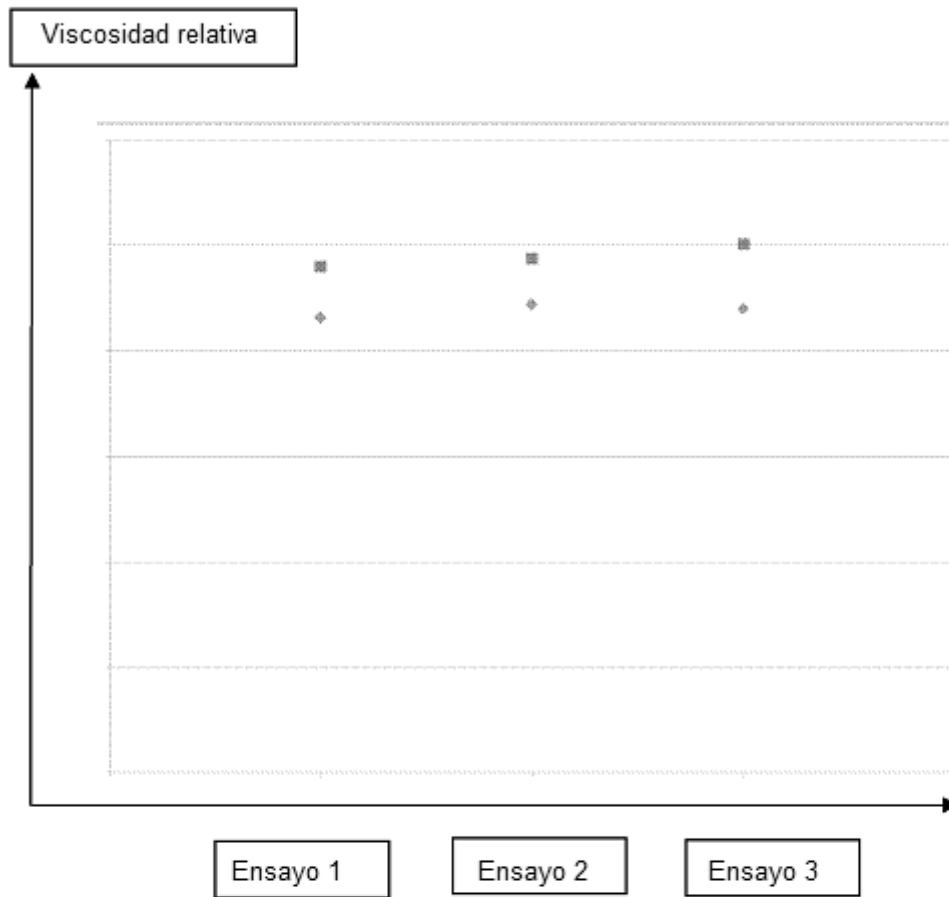


Fig. 2