

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 120**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/00** (2006.01)

**C08F 236/06** (2006.01)

**C08F 236/08** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02774542 .1**

96 Fecha de presentación: **27.08.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1425343**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

54 Título: **Copolímeros aleatorios de butadieno-isopreno con una estructura trans-1,4**

30 Prioridad:  
**12.09.2001 IT MI20011901**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.11.2012**

73 Titular/es:  
**ENI S.P.A. (50.0%)**  
**Piazzale E. Mattei, 1**  
**00144 Rome , IT y**  
**VERSALIS S.P.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:  
**RICCI, GIOVANNI;**  
**MASI, FRANCESCO;**  
**BATTISTELLA, MARCO;**  
**SANTI, ROBERTO y**  
**SOMMAZZI, ANNA**

74 Agente/Representante:  
**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 390 120 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

Copolímeros aleatorios de butadieno-isopreno con una estructura trans-1,4.

5 La presente invención se refiere a copolímeros aleatorios de butadieno-isopreno con una estructura trans-1,4 y al procedimiento para su preparación.

10 El polibutadieno 1,4-trans puede prepararse utilizando catalizadores a base de metales de transición o con sistemas catalíticos a base de metales del grupo I y II. Los metales de transición incluyen titanio, vanadio, cromo, rodio, iridio, cobalto y níquel.

El polibutadieno 1,4-trans obtenido con catálisis basada en metales de transición es un material con características de resina con dos puntos de fusión de 50°C y 150°C.

15 Los catalizadores a base de vanadio son con mucho los más importantes para la preparación de polibutadieno de alto peso molecular con un alto contenido en 1,4-trans. El sistema  $AlEt_3/VCl_3$  da lugar a la formación de polímeros cuyo contenido de unidad 1,4-trans por lo menos 99%.

20 Un polibutadieno con un alto contenido en 1,4-trans puede obtenerse utilizando catalizadores de vanadio soluble. Los sistemas  $AlEt_3$ ,  $VCl_3 \times 3 THF$  y  $AlEt_2Cl-V(acac)_3$  utilizados en benceno o tolueno proporcionan un polímero que contiene más del 99% de unidades 1,4-trans. Se utilizan catalizadores de vanadio solubles a temperaturas inferiores a 20°C ya que su actividad se deteriora considerablemente a temperaturas más altas. La utilización de donantes de cloro sin embargo (por ejemplo  $CCl_3COOH$ ) que reoxida V (II) a V (III), permite también que puedan utilizarse a 80°C.

25 Los copolímeros de butadieno-isopreno con una estructura 1,4-trans se describen en el documento US-A-5.844.044. Éstos se utilizan como componentes elastoméricos mezclados con otros elastómeros para la preparación de neumáticos. Tienen el inconveniente sin embargo de no ser completamente aleatorios, ya que tienen temperaturas de ablandamiento (véanse las tablas 1 y 3 del documento US-A-5.844.044). La estructura estos copolímeros, además, no es totalmente 1,4-trans.

30 Ricci *et al.* (Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 195, nº 4, 1389-1397) describen un procedimiento para polimerizar butadieno e isopreno en presencia de un sistema de catalizador derivado de tri-acetilacetato de vanadio y metilaluminoxano (MAO) en tolueno. El procedimiento lleva a la preparación de homopolímeros de butadieno o isopreno con la cantidad de unidades 1,4-trans superiores al 99% de homopolímero de butadieno o 94% de homopolímero de isopreno.

35 El documento US-A-3.268.500 se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros que tiene una configuración trans-1,4 alta a partir de homopolimerizable de diolefinas conjugadas. El polibutadieno trans-1,4 caracterizado por un contenido de unidades trans-1,4 de 95 a 100% se prepara en presencia de un sistema catalítico que comprende un haluro de diorganoaluminio o triorganoaluminio y triacetilacetato de vanadio.

40 El documento GB-A-0 968 899 se refiere a un procedimiento para la copolimerización de butadieno y un dieno conjugado tal como 1,3-pentadieno. Los copolímeros se caracterizan por un producto muy cristalino y una microestructura trans-1,4 para unidades de butadieno y se preparan en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de vanadio y un compuesto de organoaluminio.

45 Se han descubierto copolímeros de butadieno-isopreno con una estructura 1,4-trans, que son completamente aleatorios y por lo tanto, no tienen los inconvenientes descritos anteriormente.

50 De acuerdo con esto, un primer objeto de la presente invención se refiere a copolímeros aleatorios de butadieno-isopreno con una estructura 1,4-trans, que tiene una composición molar de butadieno/isopreno de 98/2 a 32/68, siendo los copolímeros anteriores cristalinos o amorfos dependiendo del contenido de isopreno en el que dichos copolímeros se caracterizan porque tienen un valor de  $M_w$  comprendido entre  $200 \times 10^3$  y  $500 \times 10^3$  y un valor de  $M_w/M_n$  comprendido entre 1,7 a 4.

55 Más concretamente, la presente invención se refiere a copolímeros de butadieno-isopreno amorfos aleatorios con una estructura trans-1,4, que tiene una composición molar de butadieno/isopreno comprendida entre 80/20 y 32/68 y una temperatura de transición al vidrio comprendida entre -75°C a -67°C en la que las estructuras 1,4- cis y de vinilo no se detectan por las técnicas analíticas habituales y en la que dichos copolímeros se caracterizan porque tienen un valor  $M_w$  comprendido entre  $200 \times 10^3$  y  $500 \times 10^3$  y un valor  $M_w/M_n$  comprendido entre 1,7 y 4.

60 La presente invención también se refiere a copolímeros de butadieno-isopreno cristalinos aleatorios con una estructura trans-1,4, que tiene una composición molar de butadieno/isopreno, comprendida entre 85/15 y 98/2 y un punto de fusión comprendido entre 100°C a 50°C en la que las estructuras 1,4-cis y de vinilo no se detectan por las técnicas analíticas habituales y en la que dichos copolímeros se caracterizan porque tienen un valor  $M_w$  que oscila

entre  $200 \times 10^3$  y  $500 \times 10^3$  y un valor  $M_w/M_n$  comprendido entre 1,7 y 4.

La expresión «estructura trans-1,4» significa que las estructuras 1,4 -cis y vinilo (1,2 de butadieno o 3,4 de isopreno) no pueden detectarse por las técnicas analíticas habituales, en particular  $^{13}\text{C}$  RMN.

5 El término "aleatorio" significa que los dos monómeros (isopreno y butadieno) se distribuyen estadísticamente a lo largo de la cadena polimérica. La ausencia de bloques puede ponerse de manifiesto por análisis térmico y  $^{13}\text{C}$  RMN de los copolímeros.

10 Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros aleatorios de butadieno-isopreno con una estructura trans-1,4 como se describió anteriormente, por la copolimerización de 1,3 butadieno e isopreno, llevada a cabo en presencia de uno o más disolventes y un sistema catalítico, caracterizado porque el sistema catalítico anterior comprende:

15 (a) un primer componente que consiste en un compuesto de vanadio seleccionado de entre:

(a1) compuestos de fórmula general (Ia)  $\text{VO}(\text{L})_n(\text{X})_m$ , en la que n es un número entero de 1 a 3 y m oscila entre cero y 2, siendo  $n + m$  igual a 2 ó 3;

20 (a2) compuestos de fórmula general (Ib)  $\text{V}(\text{L})_p(\text{X})_q$  en la que p es un número entero de 1 a 4, q oscila entre cero y 3, siendo la suma de  $p + q$  igual a 3 ó 4;

en la que L es un ligando bidentado y X es un halógeno, preferentemente cloro;

25 (b) un segundo componente seleccionado de entre aluminóxanos y derivados relacionados.

El término "ligando bidentado" se refiere a ligandos seleccionados de entre (i) ácidos carboxílicos y (ii) compuestos de fórmula general  $\text{R}^a\text{-CO-R}^b$ , en la que:

30  $\text{R}^a$  se selecciona de entre H, un radical alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ,  $-\text{OR}^c$  en la que  $\text{R}^c$  es un radical alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , preferentemente de  $-\text{H}$  y  $-\text{CH}_3$ ;

$\text{R}^b$  es igual a  $-\text{CH}_2\text{-CO-}(\text{O})_n\text{-R}^d$ , en la que  $\text{R}^d$  se selecciona de entre los radicales alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , n es cero o 1.

35 Los ligandos bidentados (ii) por lo tanto comprenden compuestos de las fórmulas siguientes en las que "alk" representa radical alquilo:  $\text{H-CO-CH}_2\text{-CO-alk}$ ,  $\text{alk-CO-CH}_2\text{-CO-alk}$ ,  $\text{alk-O-CO-CH}_2\text{-CO-alk}$ ,  $\text{H-CO-CH}_2\text{-CO-O-alk}$ ,  $\text{alk-CO-CH}_2\text{-CO-O-alk}$ ,  $\text{alk-O-CO-CH}_2\text{-CO-O-alk}$ .

40 Los ejemplos típicos de ligandos L son por lo tanto 1,3-dicetonas (por ejemplo 2,4-pentandiona, o acetilacetona),  $\beta$ -ceto ésteres (por ejemplo éster etílico del ácido 3-oxo-butanoico  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$ ),  $\beta$ -cetoaldehídos (por ejemplo 3-oxo-butanal  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CHO}$ ),  $\beta$ -diésteres (por ejemplo éster dietílico del ácido propanodioico  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-CO-CH}_2\text{-CO-OCH}_2\text{CH}_3$ ), ácidos monocarboxílicos (por ejemplo ácido acético).

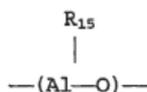
45 Los ejemplos típicos pero no limitativos de compuestos (a1) son acetilacetato de vanadilo  $\text{VO}(\text{acac})_3$ ,  $\text{VOCl}(\text{acac})_2$ ,  $\text{VO}(\text{acetato})_3$ ,  $\text{VOCl}(\text{acetato})_2$ ,  $\text{VO}(\text{3-oxo-butanoato})_3$ ,  $\text{VOCl}(\text{3-oxo-butanoato})_2$ ,  $\text{VO}(\text{3-oxo-butanal})_3$  o  $\text{VOCl}(\text{3-oxo-butanal})_2$ .

50 Los ejemplos típicos pero no limitativos de compuestos (a2) son  $\text{V}(\text{acac})_3$ ,  $\text{VCl}(\text{acac})_2$ ,  $\text{V}(\text{acetato})_3$ ,  $\text{VCl}(\text{acetato})_2$ ,  $\text{V}(\text{3-oxo-butanoato})_3$ ,  $\text{VCl}(\text{3-oxo-butanoato})_2$ ,  $\text{V}(\text{3-oxo-butanal})_3$  o  $\text{VCl}(\text{3-oxo-butanal})_2$ .

En la forma de realización preferida el compuesto de vanadio se selecciona de entre los compuestos (a2). Aún más preferentemente, el compuesto de vanadio es acetilacetato de vanadio (compuestos perteneciente al grupo a2 en el que  $\text{L} = \text{acetilacetona}$ ,  $p = 3$ ,  $q = 0$ ).

55 En lo que se refiere a los aluminóxanos (a2), es conocido que éstos son compuestos que contienen enlaces Al-O-Al, con una relación O/Al variable, que puede obtenerse por la reacción, en condiciones controladas, de un alquil de aluminio, o de haluro de alquilo de aluminio, con agua u otros compuestos que contienen cantidades preestablecidas de agua disponible, como, por ejemplo, en el caso de la reacción de trimetil-aluminio con sulfato de aluminio hexahidratado, sulfato de cobre pentahidratado o sulfato de hierro pentahidratado.

60 Los aluminóxanos preferentemente utilizados para la formación del catalizador de polimerización de la presente invención son compuestos cíclicos y/o lineales, oligoméricos o poliméricos, caracterizados por la presencia de unidades repetitivas que presentan la fórmula siguiente:



en la que  $R_{15}$  es un grupo alquilo  $C_1$ - $C_6$ , preferentemente metilo. Cada molécula de aluminoxano preferentemente contiene de 4 a 70 unidades repetitivas que pueden ser también no todas la misma, sino que contienen diferentes grupos  $R_{15}$ .

5 El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo utilizando una relación molar aluminio/vanadio comprendida entre 10/1 y 10000/1, preferentemente entre 100/1 y 1000/1 y una relación molar monómeros/vanadio comprendida entre  $1 \times 10^3/1$  a  $1 \times 10^5/1$ , preferentemente entre  $20 \times 10^3/1$  y  $50 \times 10^3/1$ .

10 La copolimerización de butadieno-isopreno se lleva a cabo preferentemente en un medio de polimerización que comprende un hidrocarburo inerte que es disolvente de los monómeros y del sistema catalítico. Los hidrocarburos inertes que pueden utilizarse en el proceso de copolimerización comprenden hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y mezclas relacionadas. Más específicamente los hidrocarburos adecuados son los seleccionados de entre el grupo de hidrocarburos alifáticos  $C_4$ - $C_8$ , olefinas incluidas, el grupo de hidrocarburos cicloalifáticos  $C_5$ - $C_{10}$ , el  
15 grupo de hidrocarburos aromáticos (preferentemente tolueno) y mezclas relacionadas.

El proceso de copolimerización de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre  $-50^\circ\text{C}$  y  $+60^\circ\text{C}$ , preferentemente entre  $-20^\circ\text{C}$  y  $+20^\circ\text{C}$ .

20 Se puede interrumpir la reacción de copolimerización mediante la adición de uno o más terminadores adecuados para desactivar el sistema catalítico, seguida de la eliminación de disolventes convencional, lavado y secado de las fases, fases normalmente utilizadas en la producción de polidienos. El terminador que se utiliza normalmente para desactivar el sistema catalítico es un compuesto prótico que incluye, pero no se limita a, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua o una combinación de éstos. Puede agregarse un antioxidante tal como 2,6-di-terc-butil-1,4-metilfenol, antes, después o con la adición del terminador. La cantidad de antioxidante está  
25 generalmente comprendida entre 0,2% y 1% en peso con relación al polímero.

Al final de la copolimerización, el copolímero puede recuperarse utilizando las técnicas convencionales, preferentemente mediante la técnica de coagulación. Cualquier residuo posible de disolvente puede extraerse el  
30 polímero por evaporación, que puede facilitarse por altas temperaturas y la aplicación de vacío.

En los ejemplos experimentales proporcionados a continuación, dado que las pruebas se llevan a cabo en discontinuo, la conversión específicamente se mantiene baja a fin de mantener la proporción entre los monómeros tan constante como sea posible. Es evidentemente también posible operar en las conversiones superiores, como las  
35 requeridas a escala industrial, al operar en procesos continuos, en los que los dos monómeros se alimentan en continuo.

El procedimiento de la presente invención puede también llevarse a cabo en presencia de los activadores normalmente utilizados con catalizadores a base de vanadio (por ejemplo cloro-ésteres).  
40

Cabe señalar que el procedimiento de la presente invención requiere un sistema catalítico mucho más sencillo que el que se describe en el documento US-A-5.844.044. En el procedimiento de la presente invención, de hecho, el sistema catalítico consta simplemente de compuestos de vanadio y aluminoxano. Por el contrario, el procedimiento del documento US-A-5.844.044 comprende la utilización de un sistema catalítico sumamente complejo que incluye  
45 (véase el ejemplo 1 del documento US-A-5.844.044) una suspensión en hexano de triisobutil aluminio, tricloruro de vanadio y tetracloruro de titanio.

Por último, cabe señalar que la actividad catalítica del sistema catalítico del documento US-A-5.844.044 es menor que la actividad catalítica del sistema catalítico de la presente invención. En el documento US-A-5.844.044, de hecho, los tiempos de la polimerización son del orden de unas pocas horas, mientras que en el caso de la presente  
50 invención, son del orden de minutos, obviamente con la misma conversión.

El procedimiento de la presente invención permite obtener copolímeros con características cristalinas o amorfas en relación con el contenido de isopreno en el copolímero. Los productos cristalinos pueden utilizarse para la modificación de materiales plásticos; los productos amorfos pueden utilizarse en el sector de compuestos para neumáticos y en general en el campo de compuestos de caucho.  
55

En cuanto a los pesos moleculares, los copolímeros obtenidos según el procedimiento de la presente invención tienen un valor de  $M_w$  comprendido entre  $200 \times 10^3$  y  $500 \times 10^3$  y un valor  $M_w/M_n$  comprendido entre 1,7 y 4, preferentemente un valor de  $M_w$  comprendido entre  $250 \times 10^3$  y  $400 \times 10^3$  y un valor  $M_w/M_n$  comprendido entre 2,0 y 3,0. Estos valores  $M_w$  y  $M_w/M_n$  hacen a los copolímeros de la presente invención especialmente adecuados para aplicaciones en el sector de compuestos por medio de mezcladores cerrados y extrusores continuos.  
60

Los siguientes ejemplos se proporcionan para una mejor comprensión de la presente invención.

### Ejemplos

- 5 Los siguientes materiales se utilizaron en los ejemplos proporcionados a continuación:
- \*\* Triacetilacetato de vanadio [V(acac)<sub>3</sub>] (Aldrich, pureza > 97%);
  - 10 \*\* Metilalumoxano (Witco, solución al 10% en peso en tolueno);
  - \*\* Tolueno (Baker, pureza > 99% calentado a reflujo en Na durante aproximadamente 8 horas, y luego destilado y conservado en tamices moleculares en un ambiente de nitrógeno anhidro;
  - 15 \*\* Butadieno (Air Liquide, pureza > 99,5%) evaporado del contenedor antes de cada prueba, secado haciéndolo pasar a través de una columna rellena de tamices moleculares y finalmente condensado en el reactor enfriado previamente a -20°C;
  - 20 \*\* Isopreno (Aldrich, 99% de pureza) calentado a reflujo en CaH<sub>2</sub> durante aproximadamente 2 horas, a continuación destilado y conservado bajo nitrógeno anhidro.

### COPOLIMERIZACIÓN

- 25 El butadieno (2 ml) se condensa en un reactor de vidrio deshidratado de 50 ml, mantenido a -20°C. Se cargan posteriormente isopreno y tolueno, en este orden, en el reactor anterior. La solución preparada de este modo se lleva a la temperatura deseada; el MAO y V(acac)<sub>3</sub>, se añaden a continuación como soluciones en tolueno. La polimerización se termina con metanol que contiene pequeñas cantidades de ácido clorhídrico; el polímero se coagula, se lava varias veces con metanol y luego se seca a temperatura ambiente al vacío.
- 30 Los siguientes productos se utilizaron en los ejemplos de la tabla 1: 2 ml de butadieno (excepto en las pruebas 9C y 16C en que no se utilizó); tolueno como disolvente (volumen total 30 ml); V(acac)<sub>3</sub> 5 x 10<sup>-6</sup> moles; MAO/V = 1000 moles/moles.
- 35 Una vez más en la tabla 1, las relaciones de alimentación B/I representan las relaciones molares de butadieno/isopreno en la alimentación, mientras que B/I pol. representa la relación molar de butadieno/isopreno en el copolímero final.

### CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO

- 40 Los análisis por calorimetría diferencial de barrido DSC se efectúen en un instrumento de Perkin-Elmer Pyris. Las muestras, de aproximadamente 10 mg, se calientan entre -150°C y 150°C en una atmósfera de helio (30 ml /min) con una tasa de barrido de 20°C/min.
- 45 El análisis de <sup>13</sup>C RMN se lleva a cabo con un instrumento Bruker AM 270. Los espectros se obtienen en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente utilizando tetrametilsilano (TMS) como patrón interno, o en C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> a 103°C con hexametildisiloxano (HMDS) como patrón interno. La concentración de polímero es de aproximadamente 10% en peso. Algunos espectros de <sup>13</sup>C RMN están incluidos (Figura 1) (zona olefínica; CDCl<sub>3</sub> como disolvente deuterado; TMS como patrón interno; una temperatura de 25°C) de :
- 50 a) 1,4-trans polibutadieno (tabla 1, ejemplo 1c);  
 b) copolímero de butadieno-isopreno con una composición B/I= 86,5/13,5 (tabla 1, ejemplo 4);  
 c) copolímero de butadieno-isopreno con una composición B/I= 55,5/44,5 (tabla 1, ejemplo 7);  
 d) poliisopreno con una estructura mixta de 1,4-cis/1,4-trans 60/40 (tabla 1, ejemplo 9 c).
- 55 La posición de los picos (valor en ppm) con relación a los carbonos olefínicos de las unidades de butadieno e isopreno, basada en lo que se especifica en la bibliografía (en concreto (i) K.F. Elgert, G. Quack, B. Stutzel, *Polymer* 16, 154 (1975), (ii) F. Conti, A. Segre, P. Pini, L. Porri, *Polymer* 15, 5 (1974), (iii) P. Sozzani, G. Di Silvestro, M. Grassi, M. Farina, *Macromolecules* 17, 2532, 1984) indica claramente que todas las unidades monoméricas presentes en los copolímeros de butadieno e isopreno presentan una estructura 1,4-trans.
- 60 La composición de los copolímeros de butadieno-isopreno se evalúa por los espectros de <sup>13</sup>C RMN mediante la relación:

$$B\% = 1/2 A_B / (1/2 A_B + A_r)$$

- 65 en la que A<sub>B</sub> es el área de resonancia integrada de aproximadamente 130 ppm, debido a los carbonos CH olefínicos

de las unidades de butadieno con una estructura 1,4-trans;  $A_r$  es el área de resonancia integrada de aproximadamente 124 ppm debido a los carbonos CH olefínicos de las unidades de isopreno con una estructura 1,4-trans.

5 La multiplicidad mostrada por las señales en relación con los carbonos CH olefínicos de las unidades de butadieno (de aproximadamente 130 ppm), los carbonos cuaternarios (de aproximadamente 135 ppm) y los carbonos CH terciarios (de aproximadamente 124 ppm) de las unidades de isopreno, indica una distribución aleatoria de las unidades monoméricas dentro de la cadena polimérica y la ausencia de bloques, según lo que se describe en la bibliografía (véase por ejemplo P. Sozzani, G. Di Silvestro, M. Grassi, M. Farina *Macromolecules* 17, 2538, 1984).

10 La determinación del peso molecular se lleva a cabo mediante análisis por GPC. Se disuelven todos los polímeros en tolueno y a continuación se eluyen en THF para la determinación de las masas moleculares. El cálculo de estas últimas se llevó a cabo por el método de calibración universal, teniendo en cuenta la composición porcentual del butadieno e isopreno.

15

TABLA 1a

Ej.	Alim. B/l	Tiempo (min.)	Conv.* %	Copol. B/l	p.f. °C	T <sub>g</sub> °C	M <sub>w</sub> x 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1c	100/0	3	25,9	100/0	109			
2	84/16	10	22,4	95,5/4,5	57		400	3,0
3	72/28	10	22,1	95/5	52		410	3,1
4	63,5/36,5	10	18,1	86,5/13,5	50		360	2,4
5	46,5/53,5	10	11,1	82,5/17,5	-5	-72	352	2,5
6	34/66	10	7,5	68,5/31,5	-21	-75	305	2,2
7	24,5/75,5	10	7,7	55,5/44,5		-72	290	2,2
8	13,5/86,5	10	7	46/54		-70	270	2,1
8b	10,5/89,5	10	5	37/63		-69	330	2,1
9c	0/100	1640	4,3	0/100				

\* Las conversiones se mantuvieron bajas (utilizando tiempos de polimerización cortos, es decir, 10 minutos) a fin de mantener la relación molar de los monómeros tan constante como sea posible (igual a la de la carga).

20

Condiciones de polimerización de las pruebas de la tabla 1a:

25 butadieno, 2 ml (en la prueba 9c el butadieno no está presente); tolueno como disolvente (volumen total, 30 ml); V, 5 x 10<sup>-6</sup> moles; MAO/V = 1000; temperatura: + 20°C.

25

Nota: En todos los copolímeros indicados en la tabla, las unidades de isopreno y butadieno presentan una estructura 1,4-trans. Sólo el poliisopreno tiene una estructura mixta cis-1,4/trans-1,4, 60/40.

30

TABLA 1b

Ej.	Alim. B/l	Tiempo (min.)	Conv.* %	Copol. B/l	p.f. °C	T <sub>g</sub> °C	M <sub>w</sub> x 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
10c	100/0	3	16,6	100/0	117			
11	93/7	3	12,4	98/2	101		500	3,0
12	87/13	3	12,0	96/4	75		495	3,0
13	72/28	3	9,6	89,5/10,5	51		480	2,9
14	56,5/43,5	3	7,4	80,5/19,5	9	-73	355	2,5
15	39,5/60,5	4	10,3	75,5/24,5	-21	-70	382	2,2
16	24,5/75,5	4	6,1	50,5/49,5		-72	340	2,3
17	16,5/83,5	4	3,8	46,5/53,5		-71	350	2,0
17a	10/90	4	2,5	35,5/64,5		-69	330	2,1
17b	8,5/91,5	4	2,0	32/68		-67	340	2,2
18c	0/100	4	40,9	0/100	46			

\* Las conversiones se mantuvieron bajas (utilizando tiempos de polimerización cortos, es decir, 3 a 4 minutos) a fin de mantener la relación molar de los monómeros tan constante como sea posible (igual a la de la carga).

35

Condiciones de polimerización de las pruebas de la tabla 1b:

Butadieno, 2 ml (en la prueba 18c el butadieno no está presente); tolueno como disolvente (volumen total, 30 ml); V, 5 x 10<sup>-6</sup> moles; MAO/V = 1000; temperatura: -30°C.

40

Nota: En todos los copolímeros indicados en el tabla 1b, las unidades de isopreno y butadieno tienen una estructura 1,4-trans.

Comentarios sobre tablas 1a y 1b.

- 5
- \*\* A una temperatura de + 20°C, el sistema catalítico V(acac)<sub>3</sub>-MAO produce polibutadieno 1,4-trans cristalino (tabla 1a, ejemplo 1c) e poliisopreno amorfo con una estructura mixta de 1,4-cis y 1,4 trans (fracción molar de aproximadamente 60:40, tabla 1a, ejemplo 9 c).
- 10
- \*\* A una temperatura de -30°C, ambos monómeros producen polímeros cristalinos que presentan una estructura 1,4-trans (tabla 1b, ejemplos 10c y 18c).
- 15
- \*\* Las unidades de isopreno siempre tienen una estructura 1,4-trans en los copolímeros, independientemente de la temperatura de polimerización. Este resultado es particularmente sorprendente para las pruebas efectuadas a + 20°C, ya que la homopolimerización de isopreno a temperatura ambiente da un polímero con una estructura cis/trans mixta (tabla 1, ejemplo 9c).
- 20
- \*\* Cuando el contenido de butadieno en los copolímeros es  $\geq 85\%$ , se obtienen copolímeros 1,4-trans cristalinos, cuyo punto de fusión disminuye al aumentar el contenido de isopreno.
- \*\* Cuando el contenido de butadieno en el copolímero es inferior al 85%, se obtienen copolímeros amorfos, que tienen una T<sub>g</sub> comprendida entre -67°C y -75°C.
- 25
- \*\* Sobre la base de la composición de la alimentación y la composición de los copolímeros determinada por medio de análisis <sup>13</sup>C RMN y aplicando la ecuación de Fineman-Ross, se obtienen los siguientes valores de coeficiente de reactividad (el subíndice 1 se refiere a butadieno, el subíndice 2 a isopreno):
- +20°C  $r_1 = 3,6$ ;  $r_2 = 0,17$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,61$ ;  
 -30°C  $r_1 = 3,0$ ;  $r_2 = 0,16$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,48$ .
- 30
- Los valores anteriores son según una distribución al azar de las comonómeros dentro de la cadena polimérica.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Copolímeros aleatorios de butadieno-isopreno con una estructura 1,4-trans, que presentan una composición molar de butadieno/isopreno comprendida entre 98/2 y 32/68, siendo los copolímeros anteriores cristalinos o amorfos dependiendo del contenido en isopreno en los que las estructuras 1,4-cis y vinilo no se detectan por las técnicas analíticas habituales y en las que dichos copolímeros están caracterizados porque tienen un valor de  $M_w$  comprendido entre  $200 \times 10^3$  y  $500 \times 10^3$  y un valor de  $M_w/M_n$  comprendido entre 1,7 y 4.
- 10 2. Copolímeros según la reivindicación 1, que presentan una composición molar de butadieno/isopreno comprendida entre 80/20 y 32/68, caracterizados porque son amorfos y presentan una temperatura de transición vítrea comprendida entre  $-75^\circ\text{C}$  y  $-67^\circ\text{C}$ .
- 15 3. Copolímeros según la reivindicación 1, que presentan una composición molar de butadieno/isopreno comprendida entre 85/15 y 98/2, caracterizados porque son cristalinos y presentan un punto de fusión comprendido entre  $100^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$ .
- 20 4. Copolímeros según reivindicación 3, caracterizados porque presentan un valor de  $M_w$  comprendido entre  $250 \times 10^3$  y  $400 \times 10^3$  y un valor  $M_w/M_n$  comprendido entre 2,0 y 3,0.
- 25 5. Procedimiento para la preparación de copolímeros aleatorios de butadieno-isopreno según la reivindicación 1 por la copolimerización de 1,3-butadieno e isopreno, llevado a cabo en presencia de uno o más disolventes y un sistema catalítico, caracterizado porque el sistema catalítico anterior comprende:
- (a) un primer componente constituido por un compuesto de vanadio seleccionado de entre:
- (a1) los compuestos que presentan la fórmula general (Ia)  $\text{VO}(\text{L})_n(\text{X})_m$ , en la que n es un número entero de 1 a 3 y m está comprendido entre cero y 2, siendo n + m igual a 2 ó 3;
- (a2) los compuestos que presentan la fórmula general (Ib)  $\text{V}(\text{L})_p(\text{X})_q$  en la que p es un número entero de 1 a 4, q está comprendido entre cero y 3, siendo la suma de p + q igual a 3 ó 4;
- en la que L es un ligando bidentado y x es un halógeno, preferentemente cloro;
- (b) un segundo componente seleccionado de entre aluminoxanos y derivados relacionados.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto de vanadio se selecciona de entre compuestos (a2), o los que presentan la fórmula general (Ib)  $\text{V}(\text{L})_p(\text{X})_q$ .
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en el compuesto que presenta la fórmula (Ib)  $\text{V}(\text{L})_p(\text{X})_q$  es el acetilacetato de vanadio (compuesto perteneciente al grupo a2 en la que L = acetilacetona, p = 3, q = 0).
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la relación molar aluminio/vanadio está comprendida entre 10/1 y 10.000/1.
- 50 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la relación molar aluminio/vanadio está comprendida entre 100/1 y 1.000/1.
10. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la relación molar monómeros/vanadio está comprendida entre  $1 \times 10^3/1$  y  $1 \times 10^5/1$ .
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la relación molar monómeros/vanadio está comprendida entre  $20 \times 10^3/1$  y  $50 \times 10^3/1$ .
12. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el disolvente se selecciona de entre hidrocarburos alifáticos, incluyendo olefinas, hidrocarburos cicloalifáticos, aromáticos y mezclas relacionadas.
- 60 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el disolvente se selecciona de entre el grupo de hidrocarburos alifáticos  $\text{C}_4\text{-C}_8$ , olefinas incluidas, el grupo de hidrocarburos cicloalifáticos  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ , el grupo de hidrocarburos aromáticos (preferentemente tolueno) y mezclas relacionadas.
- 65 14. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre  $-50^\circ\text{C}$  y  $+60^\circ\text{C}$ .
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque se realiza a una temperatura comprendida entre  $-20^\circ\text{C}$  y  $+20^\circ\text{C}$ .

Fig.1

