

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 597**

51 Int. Cl.:

C08F 36/06 (2006.01)

C08F 4/44 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

C08F 16/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2009 E 09727457 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2260063**

54 Título: **Proceso para la preparación de polibutadieno ramificado con alto contenido de unidades 1,4-cis**

30 Prioridad:

02.04.2008 IT MI20080570

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

20.03.2014

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**VIOLA, GIAN TOMMASO y
ZINNA, MARIANNA**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 449 597 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

Proceso para la preparación de polibutadieno ramificado con alto contenido de unidades 1,4-cis

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polibutadieno con alto contenido de unidades 1,4-cis, efectuándose dicho proceso en presencia de un sistema catalítico obtenido mediante la reacción entre (I) un carboxilato de neodimio, y preferiblemente versatato de neodimio, (II) un alquilderivado de aluminio y (III) un compuesto clorado de un aluminioalquilo, aportados directamente al ambiente de reacción en cantidades tales que la cantidad de Nd va de 1 a 3 mmoles/kg de butadieno y la relación molar Al/Nd va desde 4/1 hasta 12/1, y la relación molar Cl/Nd está situada dentro de la gama de valores que va desde 2/1 hasta 6/1.

15 **[0002]** Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polibutadienos con alto contenido de unidades 1,4-cis que permite modular tanto la distribución del peso molecular como el grado de ramificación. En otras palabras, el proceso de la presente invención permite la preparación, en reactores continuos, de polibutadienos ramificados con alto contenido de cis y con una distribución del peso molecular en virtud de la cual el índice de polidispersión indicado mediante la relación Mw/Mn puede variar desde 1,9 hasta 2,5 (en este caso se tratará de una estrecha distribución del peso molecular) hasta llegar a gamas de valores de entre 2,5 y 4 (en este caso se indicará que hay una amplia distribución del peso molecular).

20 **[0003]** En aras de la sencillez y cuando no se indique otra cosa, en la siguiente descripción el vocablo "polibutadieno" se refiere a un polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis de más de un 90%.

25 **[0004]** Puesto que las características reológicas del polibutadieno (como de otros polímeros) son consecuencia directa del peso molecular, de la distribución del peso molecular y del grado de ramificación, la posibilidad de contar con medios para modificar la estructura del polibutadieno en la misma instalación de producción permite obtener una amplia gama de productos cuya aplicación varía desde la modificación de materiales de plástico (del tipo HIPS) (HIPS = poliestireno de alta resistencia al choque) hasta la industria de los neumáticos.

30 **[0005]** Con respecto al uso de polibutadienos en la construcción de bandas de rodadura, éstos son normalmente polibutadienos lineales o ramificados cuyo grado de ramificación está limitado, sin embargo, para evitar la excesiva elasticidad del caucho crudo, que es una característica que hace que resulte difícil la correcta incorporación de las cargas. La EP-A-1.557.433 y la EP-A-1.650.227 describen dos procesos distintos para su producción. Ambos procesos contemplan un primer paso para la preparación de polibutadienos que tengan una estrecha distribución del peso molecular ($M_w/M_n < 2,5$ orientativamente). En un paso subsiguiente, los polibutadienos así obtenidos son sometidos a una reacción de postmodificación, en el caso de la EP-A-1.557.433 por medio de sustancias peroxídicas, y en el caso de la EP-A-1.650.227 por medio de agentes de acoplamiento pertenecientes al grupo de los aceites vegetales epoxidados o las resinas funcionalizadas con grupos polares posiblemente maleinizados. Las estructuras ramificadas fueron preparadas según dos mecanismos distintos. Mientras que el uso de peróxidos de hecho ocasionó la formación de macrorradicales preferiblemente en la fracción de alto peso molecular que generaban una ramificación orientada a los altos pesos moleculares (ramificación de cadena larga), en el segundo caso los terminales todavía activos al final de la conversión estaban implicados en la reacción de acoplamiento; y de esta manera, debido a la mayor abundancia de terminales activos pertenecientes a las cadenas de bajo peso molecular, se obtuvo una ramificación con un más alto grado de éstas últimas.

45 **[0006]** Ambos procesos anteriormente indicados tienen inconvenientes. De hecho, dichos procesos no pueden realizarse más allá de cierto nivel, pues de lo contrario se produce la formación de fracciones insolubles. Además, se requieren siempre dos pasos de reacción, que son un paso de polimerización para la formación de polibutadieno lineal y un segundo paso de ramificación del polibutadieno lineal anteriormente obtenido. Debido al hecho, como ya se ha mencionado, de que el grado de ramificación no puede llevarse hasta más allá de cierto límite sin que se produzca la aparición de una fracción insoluble, estos dos procesos son tan sólo adecuados para la producción de polibutadieno para neumáticos con valores de viscosidad Mooney medidos a 100°C que van desde 40 hasta 50 y con una viscosidad de la solución al 5% en peso en estireno medida a 25°C situada dentro de la gama de valores de 180-400 cPs. Con estos valores de viscosidad, los polibutadienos anteriormente indicados no son adecuados para ser usados en la modificación de materiales de plástico puesto que para este campo la viscosidad en estireno debe ser inferior a 180 cPs y queda situada dentro de una gama de valores en la cual el límite inferior es de 40 cPs, incluso con una viscosidad Mooney de no menos de 35.

60 **[0007]** Con respecto a los materiales que se usan como modificadores de materiales de plástico, por otro lado, éstos constan de polibutadieno con un peso molecular y una estructura que son tales que su solución en estireno al 5% en peso tiene una baja viscosidad a 25°C, situada normalmente dentro de la gama de valores de 40-180 cPs. De esta manera se crean condiciones adecuadas para la preparación de un HIPS (Poliestireno de Alta Resistencia al Choque) con una morfología que es tal que presenta un buen valor Izod. Este polibutadieno para la modificación de materiales de plástico, posiblemente ramificado si se requieren tipos con muy baja viscosidad en estireno, es normalmente sintetizado aniónicamente en reactores de tipo continuo o de tipo discontinuo.

5 **[0008]** Si se requieren cauchos en los cuales esté completamente ausente la unidad vinilo, se usan polibutadienos sintetizados con catalizadores del tipo de los de Ziegler-Natta. Pueden usarse cuatro tecnologías distintas en las que se hace uso de catalizadores de Ziegler-Natta para la producción de polibutadieno con alto contenido de unidades 1,4-cis: las que hacen uso de titanio, cobalto, níquel y neodimio. Éstos son los metales que son más extensamente usados para la preparación de este grupo de catalizadores. Las características de los polibutadienos producidos con estos distintos tipos de metal son distintas con respecto tanto a la dispersión del peso molecular como al grado de ramificación; e incluso puede modificarse el contenido de unidades cis, al que en general se mantiene alto, y en cualquier caso > 96%, actuando en las condiciones de reacción o en las relaciones estequiométricas de los constituyentes del catalizador, o bien modificando la naturaleza de los componentes de la mezcla que se use en la preparación del catalizador. En general, los polímeros sintetizados con Nd, en el análisis MALLS, presentan una estructura esencialmente lineal con índices de dispersión de alrededor de 3; los polímeros sintetizados con catalizadores basados en titanio tienen una estrecha distribución del peso molecular ($M_w/M_n = 2,5-3$) y una estructura esencialmente lineal; los polímeros sintetizados con níquel tienen una relativamente alta dispersión del peso molecular ($M_w/M_n = 4-4,5$) con una ramificación limitada e igual a aproximadamente 0,9 ramas por cada 1.000 átomos de C; mientras que los polímeros basados en cobalto tienen un índice de polidispersión que va desde 3 hasta 3,5, con una ramificación sostenida (1,7-2 ramas/1.000 átomos de carbono). El uso de catalizadores basados en cobalto por consiguiente permite preparar polibutadienos ramificados con un índice de polidispersión relativamente limitado; siendo su viscosidad en solución en consecuencia más baja que la de los polímeros basados en Ni o en Ti o en Nd. El uso de catalizadores basados en Ti, Ni y Co, sin embargo, es problemático debido a las características toxicológicas del metal (Co y Ni) y en consecuencia, en el caso del Co y del Ni, debido a la necesidad de utilizar una eficaz sección de extracción del metal de la solución polimérica.

25 **[0009]** Además, el uso de catalizadores basados en Ti, Co y Ni requiere el uso de solventes aromáticos, puesto que los complejos catalíticos que son útiles para la polimerización son insolubles en solventes alifáticos o cicloalifáticos.

30 **[0010]** Los expertos en la materia por consiguiente han venido sintiendo la necesidad de contar con un sistema de polimerización en el cual el uso de una sal de un metal no tóxico soluble en un solvente alifático permita cubrir una amplia gama de productos, desde el uso para neumáticos (polibutadienos desde lineales hasta moderadamente ramificados) hasta la modificación de materiales de plástico. Es sabido que los catalizadores de polimerización basados en sales orgánicas de neodimio obtenidas a base de hacer que una sal de neodimio reaccione con un alquiloaluminio y una sustancia clorante son solubles en solventes alifáticos o cicloalifáticos. Los polímeros así obtenidos, sin embargo, tienen una estructura esencialmente lineal con una muy amplia distribución del peso molecular.

35 **[0011]** La EP-A-1.431.318 describe un proceso para la preparación de polibutadieno en el que se usa un sistema catalítico "preformado" y "esparcido" que comprende (a) un compuesto de neodimio; (b) un organoderivado de aluminio que contiene al menos un átomo de halógeno; (c) un compuesto organometálico de aluminio que tiene la fórmula general $AlR_1R_2R_3$, en donde R_1 y R_2 se seleccionan de entre los miembros del grupo que consta de hidrógeno y grupos hidrocarbilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono y R_3 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; (d) alumoxano y una alcuota de butadieno, y (e) un agente complejante quelante bidentado tal como acetilacetona. Éste es por consiguiente un sistema catalítico "preformado y prepolimerizado". Bajo adecuadas condiciones de proceso (isotermas de 70°C a 140°C, y preferiblemente de 80°C a 120°C, o bien condiciones adiabáticas con una temperatura inicial que va desde 50 hasta 90°C y una temperatura final de 100°C a 150°C) se obtienen polibutadienos con ramificaciones prolongadas, que son tales que tienen (véase la tabla 5 de la patente anteriormente indicada) una viscosidad en una solución en estireno al 5% situada dentro de la gama de valores que va desde 75 hasta 147 cPs y una viscosidad Mooney de 40 a 45. Con este sistema catalítico se obtuvieron en consecuencia directamente en síntesis polímeros que tenían una estructura ramificada. La preparación del catalizador anteriormente indicado, sin embargo, era complicada y no resultaba práctica principalmente debido al uso de grandes cantidades de alumoxano; y además la necesidad de preparar un catalizador prepolimerizado mediante la adición de butadieno al catalizador preformado ocasionaba la formación de soluciones extremadamente viscosas debido a la asociación de los terminales polares de los oligómeros que se formaban, teniéndose en consecuencia gran dificultad para aportar el catalizador preformado anteriormente indicado del recipiente de preparación al reactor de polimerización en la práctica industrial.

55 **[0012]** Ahora se ha descubierto un proceso que supera los inconvenientes anteriormente descritos puesto que permite preparar polibutadienos usando un catalizador de polimerización preparado in situ a partir de una sal orgánica de neodimio en un solvente alifático o cicloalifático, en un único paso de reacción, pudiendo dicho catalizador adoptarse tanto en el campo de los neumáticos como en el campo de los modificadores de materiales de plástico en relación con los parámetros moleculares, y principalmente en relación con el peso molecular, el grado de dispersión y el grado de ramificación. El proceso de la presente invención permite de hecho que varíen dentro de una amplia gama de valores el grado de ramificación y la distribución del peso molecular.

60 **[0013]** De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de polibutadieno que tiene las características siguientes:

* un contenido de unidades 1,4-cis de más de un 92%, y preferiblemente de más de un 95%;

* una viscosidad Mooney de 30 a 70, y preferiblemente de 40 a 60;

• una M_w/M_n de 1,9 a 4, y preferiblemente de 2 a 3;

• un valor del índice de ramificación (g_m) de 0,4 a 0,9, y preferiblemente de 0,5 a 0,80;

* una viscosidad absoluta en estireno (en solución al 5% a una temperatura de 25°C) que va desde 100 hasta 450 cPs;

5 estando la preparación anteriormente indicada caracterizada por el hecho de que:

** se efectúa por medio de la polimerización de butadieno en un solvente alifático y/o cicloalifático en presencia de un sistema catalítico preparado *in situ* y que comprende:

(I) un carboxilato de neodimio soluble en el solvente de proceso, y preferiblemente versatato de neodimio, que contiene una cantidad variable de agua, yendo la relación molar H_2O/Nd desde 0,001/1 hasta 0,50/1, y preferiblemente desde 0,001/1 hasta 0,30/1;

(II) un compuesto alquílico de aluminio;

(III) un compuesto alquílico de aluminio en el cual al menos un enlace de Al consta de un enlace Al-Cl;

yendo la relación molar Al/Nd total desde 4/1 hasta 12/1, y yendo la relación molar Cl/Nd desde 2/1 hasta 6/1;

** se efectúa en continuo a una temperatura que va desde 70°C hasta 130°C, y preferiblemente desde 80°C hasta 95°C.

15 **[0014]** El parámetro g_m (para su definición, véase la parte experimental) es un índice de la linealidad o no linealidad de la cadena de polibutadieno. Un valor g_m igual a 1 es característico de una estructura lineal, mientras que los valores de menos 1 son típicos de una cadena ramificada. Cuanto más bajo sea el valor g_m , tanto mayor será el grado de ramificación de la cadena polimérica.

20 **[0015]** La expresión "viscosidad Mooney" se refiere a la viscosidad del polímero medida a 100°C con un rotor ancho (L) precalentando por espacio de 1 minuto y efectuando la medición por espacio de 4 minutos según el método ASTM D 1646.

25 **[0016]** El solvente que se usa en el proceso de la presente invención se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos tales como butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, ciclohexano y las correspondientes mezclas. Como es sabido para los expertos en la materia, el solvente debe ser lo más anhidro posible y debe estar exento de sustancias protogénicas. Una destilación seguida de un tratamiento en lechos de alúmina y tamices moleculares 3A o 4A es suficiente para obtener un solvente adecuado.

30 **[0017]** En lo relativo a los carboxilatos de neodimio (I), el preferido es el versatato de neodimio que tenga el contenido de agua que se ha indicado anteriormente. Los versatatos anteriormente indicados pueden ser preparados de acuerdo con lo que se describe en la US-A-6.090.926. Los versatatos de neodimio anteriormente indicados, sin embargo, deberán tener un contenido de ácido versático libre que sea tal que no sobrepase la relación molar $RCOOH/Nd$ de 0,5/1, y preferiblemente de 0,3/1.

35 **[0018]** Con respecto al compuesto alquílico de aluminio (II), el mismo se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de uno o varios aluminioalquilos seleccionados de entre los que tienen la fórmula general (Ia) $Al(R)_3$ o (Ib) $AlH(R)_2$, en donde R representa a un radical (iso)alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Son típicos ejemplos de compuestos (II) los miembros del grupo que consta de trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, triciclohexilaluminio, trioctilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de dihexilaluminio e hidruro de diisohexilaluminio. De entre los aluminioalquilos que se han mencionado anteriormente, son preferidos los miembros del grupo que consta de trietilaluminio, triisobutilaluminio, hidruro de dietilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio.

40 **[0019]** En lo relativo al compuesto (III), el mismo se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de uno o varios compuestos que tengan la fórmula general $AlCl_xR_{(3-x)}$, en donde $x = 1$ o 2 y R es un radical (iso)alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Son típicos ejemplos los miembros del grupo que consta de cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y dicloruro de etilaluminio.

45 **[0020]** Con respecto a las condiciones de reacción, los carboxilatos de neodimio se usan en una cantidad que va desde 0,1 hasta 5 mmoles por cada 1.000 gramos de butadieno a polimerizar. Cuando la cantidad es de menos de 0,1 mmoles, la velocidad de reacción se ve reducida hasta valores inaceptables, mientras que cuando la cantidad es de más de 5 mmoles, la concentración del catalizador es excesivamente alta y el peso molecular medio del polímero obtenido es demasiado bajo para su uso. El carboxilato de neodimio se usa preferiblemente en una cantidad que va desde 1 hasta 3 mmoles por cada 1.000 gramos de butadieno. Con referencia a la relación H_2O/Nd que usa en la presente invención, se hace referencia a la circunstancia de que es casi imposible o en todo caso queda lejos de las restricciones de la práctica industrial normal preparar un carboxilato de neodimio perfectamente anhidro. Por otro lado es posible preparar carboxilatos de neodimio, y particularmente versatatos de neodimio, con un contenido de agua variable de acuerdo con lo que se describe en la EP-A-1.840.112. Siguiendo lo indicado en la patente anteriormente mencionada, es posible preparar y caracterizar un carboxilato de neodimio que tenga una relación H_2O/Nd situada dentro de la gama de valores que se ha especificado anteriormente, en relación con la deseada distribución del peso molecular y el deseado grado de ramificación. Habrá una estrecha distribución del mismo, operando al nivel de las más

- bajas relaciones moleculares H_2O/Nd , y, si la temperatura es de más de $70^\circ C$ en relación con el tiempo de permanencia, se observará una ramificación también prolongada en relación con los parámetros de proceso ya mencionados. Operando dentro de la gama de valores anteriormente indicada, por el contrario, pero con más altas relaciones H_2O/Nd , se obtendrán más amplias distribuciones del peso molecular con un incremento de la relación anteriormente indicada con una reducción progresiva, hasta la completa desaparición, en cada ramificación.
- 5
- [0021]** En el proceso de la presente invención, la relación molar entre el componente de carboxilato de neodimio (I) y el componente (II) normalmente va desde 1/1 hasta 1/30, y preferiblemente desde 1/1 hasta 1/10. La relación molar entre el carboxilato de neodimio (I) y el componente (III) habitualmente va desde 1/1,5 hasta 1/5, y preferiblemente desde 1/2 hasta 1/4.
- 10
- [0022]** El organoderivado de aluminio que contiene cloro (III) es aportado de forma tal que la relación entre el cloro y el aluminioalquilo no clorado (II) va desde 0,5 hasta 5, y preferiblemente desde 0,5 hasta 1,5.
- 15
- [0023]** En la realización preferida, el sistema catalítico que se usa en el proceso de la presente invención se forma aportando al ambiente de reacción el agente alquilante (II) en una cantidad adecuada para mantener la viscosidad Mooney al nivel de los valores preferidos, la mezcla que consta del agente clorante (III) y parte del agente alquilante (II) y finalmente la solución de carboxilato de Nd, por separado.
- 20
- [0024]** El proceso de la presente invención está también caracterizado por el hecho de que puede efectuarse en un único paso, a una temperatura que va desde $70^\circ C$ hasta $130^\circ C$, ocasionando el incremento de la temperatura un incremento de la ramificación y creando un incremento de la relación H_2O/Nd un ensanchamiento de la distribución del peso molecular y, al mismo tiempo, una progresiva reducción del grado de ramificación, hasta su completa desaparición. La regulación del grado de ramificación está también relacionada con el tiempo de permanencia dentro de los reactores; si bien este parámetro es función inversa de la temperatura de proceso; y por consiguiente es extremadamente conveniente incrementar la temperatura en lugar del tiempo de permanencia, evitando así una reducción de la productividad horaria de la instalación.
- 25
- [0025]** Al final de la polimerización, el polibutadieno es recuperado por medio de una así llamada operación de evaporación súbita, en la cual la rápida disminución de la presión ocasiona la pérdida por evaporación del monómero residual y parte del solvente, con un consiguiente incremento de la concentración del polímero en solución.
- 30
- [0026]** Entonces se extingue el sistema catalítico por medio de sustancias próticas, como por ejemplo agua.
- 35
- [0027]** Hay que recordar que el proceso de la presente invención es un proceso en continuo que puede realizarse en uno o varios reactores, y preferiblemente en dos reactores en serie. Como alternativa, dicho proceso puede también realizarse en reactores discontinuos, procurando controlar la temperatura, que debe ser mantenida dentro de los límites que para sus valores se han especificado anteriormente mediante la vaporización de la mezcla de solvente y monómero, que es condensada y aportada de nuevo al interior del reactor; siendo este tipo de reactor llamado por los expertos en la materia "reactor de ebullición".
- 40
- [0028]** En la realización preferida, la especie clorante es aportada en una mezcla con una alícuota de la especie alquilante para así mantener una relación Al/Cl que vaya desde 0,5/1 hasta 5/1, y preferiblemente desde 0,5/1 hasta 1,5/1. El sistema catalítico de la presente invención preferiblemente se prepara aportando por separado al ambiente de reacción (a) el agente alquilante en una cantidad adecuada para mantener la viscosidad Mooney al nivel de los valores preferidos, (b) la mezcla que consta del agente clorante y parte del agente alquilante, y finalmente (c) la solución de carboxilato de Nd.
- 45
- [0029]** El proceso de la presente invención tiene la considerable ventaja de ser sencillo y flexible.
- 50
- [0030]** En lo relativo a la flexibilidad, los dos parámetros caracterizantes (la relación H_2O/Nd y la temperatura) pueden ser modulados independientemente uno del otro, obteniendo así el deseado grado de ramificación y la deseada distribución del peso molecular (M_w/M_n), en relación con la aplicación final.
- 55
- [0031]** La posibilidad de modificar el grado de ramificación y la distribución del peso molecular permite obtener materiales en los cuales las características elásticas y viscosas pueden ser modificadas dentro de una amplia gama de valores, permitiendo así que dichos materiales sean usados en campos muy distintos, tales como la modificación de materiales de plástico (poliestireno) y la preparación de mezclas para bandas de rodadura de neumáticos.
- 60
- [0032]** Es posible preparar por ejemplo polímeros que, a pesar de tener la misma Mooney (40), tengan una variación de la viscosidad medida en una solución al 5% en peso a $22^\circ C$ situada dentro de una gama de valores que va desde 450 hasta 100 cPs. Estas diferencias de viscosidad se derivan de una distinta distribución del peso molecular cuyo índice de polidispersión pasa de 4 a 2,5 respectivamente, y, al mismo tiempo, de una más alta ramificación que está prácticamente ausente en los polímeros con una mayor viscosidad y un mayor índice de polidispersión, deviniendo

progresivamente importante con una disminución de la dispersión del peso molecular. Como ejemplo no limitativo, mientras que en los polímeros con una alta viscosidad el valor del índice g_M se sitúa al nivel de valores cercanos a 1 que son típicos de los polímeros lineales, para los polímeros que tienen una baja viscosidad, dicho valor pasa a situarse al nivel de valores de hasta 0,65, que son típicos de polímeros caracterizados por una ramificación distribuida.

[0033] Otra ventaja de la presente invención es la de que se la efectúa en un único paso, a diferencia del anterior estado de la técnica, en el cual se efectuaba primeramente la preparación de polibutadieno lineal, efectuándose a continuación su ramificación.

[0034] Finalmente, el proceso se efectúa con un solvente alifático y en presencia de un metal no tóxico.

[0035] Los ejemplos siguientes se dan para permitir una mejor comprensión de la presente invención.

EJEMPLOS

Caracterización de los polímeros

[0036]

- **Viscosidad Mooney**, según el método ASTM D 1646;
 - **Análisis de la microestructura (contenido de cis)**, según el método interno mediante espectroscopia de infrarrojos;
 - **Viscosidad absoluta**, medida en una solución de estireno al 5% en peso a una $T = 25^\circ\text{C}$;
 - **Determinación de la distribución de la masa molecular (MWD)**, según el método interno mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en tetrahidrofurano a una $T = 25^\circ\text{C}$;
- Determinación del peso molecular medio y medición de la ramificación por medio de la técnica GPC/MALLS.** Acoplado un detector de dispersión de luz multiangular (MALLS) con un sistema de elución por SEC/RI tradicional, es posible efectuar al mismo tiempo la medición absoluta del peso molecular y del radio de giro de las macromoléculas que son separadas por el sistema cromatográfico; siendo así que la cantidad de luz dispersada en una especie macromolecular en solución puede de hecho ser usada directamente para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular de la dispersión está directamente correlacionada con sus dimensiones medias. La relación fundamental que se usa es la siguiente:

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2 A_2 c \quad (1)$$

en donde:

- K^* = constante óptica, que depende de la longitud de onda de la luz usada, del dn/dc del polímero y del solvente usado
- M_w = peso molecular medio en peso
- c = concentración de la solución polimérica
- R_θ = intensidad de la luz dispersada medida a un ángulo θ
- P_θ = función que describe la variación de la luz dispersada con el ángulo al cual se la mide, que es igual a 1 para un ángulo θ igual a 0.

[0037] Para concentraciones muy bajas (típicas de un sistema de GPC), la relación (1) queda reducida a

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad (2)$$

y efectuando la medición a varios ángulos, la extrapolación al ángulo cero de la función K^*c/R_θ en relación con $\sin^2 \theta/2$ proporciona directamente el peso molecular a partir del valor de interceptación y del radio de giro desde la pendiente.

[0038] Además, puesto que esta medición se efectúa para cada sección del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como del radio de giro.

[0039] Las dimensiones macromoleculares en solución están directamente correlacionadas con su grado de ramificación: Con el mismo peso molecular, cuanto menores sean las dimensiones de la macromolécula con respecto a la correspondiente macromolécula lineal, tanto más alto será el grado de ramificación; deduciéndose la información relativa a la macroestructura del polímero de dos maneras:

1. Cualitativamente, a partir del valor del parámetro α , que representa la pendiente de la curva que correlaciona el radio de giro con el peso molecular: Cuando, bajo las mismas condiciones de análisis, este valor disminuye con respecto a una macroestructura de tipo lineal, hay la presencia de un polímero que tiene una macroestructura de tipo ramificado; siendo el valor típico para un polibutadieno lineal de alto cis en THF igual a 0,58-0,60.

2. Cuantitativamente, evaluando el índice de ramificación g_M , que está definido para cada macromolécula como una relación entre el radio de giro cuadrático medio de la macromolécula ramificada y el de la macromolécula lineal que tiene el mismo peso molecular:

$$g_{M_i} = \left[\frac{\langle r^2 \rangle_b}{\langle r^2 \rangle_l} \right]_{M_i} \quad (3)$$

[0040] El índice de ramificación medio g_M representa la media de dicha relación dentro de la distribución de la masa molecular, y va desde 0 hasta 1.

EL VERSATATO DE NEODIMIO QUE SE USA EN LA PREPARACIÓN DE LOS POLÍMEROS

[0041] La síntesis de los polímeros se efectúa usando distintos tipos de versatato de Nd (Nd1 - Nd5) caracterizados por la presencia de distintas alícuotas de agua y ácido versático libre, en particular como se indica en la siguiente tabla sinóptica.

	RCOOH/Nd (moles/moles)	H ₂ O/Nd (moles/moles)
Nd1	0,5	0,5
Nd2	0,3	0,30
Nd3	0,3	0,1
Nd4	0,3	0,03
Nd5	0,3	0,001

EJEMPLOS Comparativos 1-6

SÍNTESIS DE LOS POLIBUTADIENOS A-F

[0042] Se demuestra que en una polimerización discontinua la progresiva disminución de sustancias protogénicas (H₂O y RCOOH libre) ocasiona un progresivo mejoramiento de las propiedades del polímero (una más baja relación Mw/Mn) y un más bajo consumo de Nd para preparar polímeros que tengan viscosidades Mooney equiparables. En todos los casos que se describen, los polímeros son lineales aunque la polimerización se realice a una temperatura más alta (compárese el ejemplo 6, en el cual la temperatura de trabajo es de 80°C, con respecto a los otros ejemplos en los cuales la temperatura de trabajo es de 60°C). Las características de los susodichos polibutadienos están indicadas en la Tabla 1.

EJEMPLO Comparativo 1 - Síntesis del Polímero A efectuada en un reactor discontinuo

[0043] 10 kg de un solvente hidrocarbúrico anhidro que consta de una mezcla de hexanos y se lleva a una temperatura de 60°C son aportados a una autoclave de 20 litros equipada con un agitador y sistema de refrigeración. Se añaden a este solvente en este orden los productos siguientes: 1.200 g de butadieno anhidro, versatato de Nd del tipo Nd1, que corresponden a 2,8 mmoles de Nd por cada 1.000 g de butadieno, DIBAH (hidruro de diisobutilaluminio) en una cantidad tal que la relación molar DIBAH:Nd final es igual a 6 y, finalmente, una mezcla de DIBAH-DEAC (cloruro de dietilaluminio) (1:1) en una cantidad tal que la relación molar Cl:Nd es igual a 3. Tras haber transcurrido 90' se considera que la reacción se ha producido por completo y se la interrumpe; y se mide una conversión igual a un 94%. La solución polimérica es extraída del recipiente de reacción y se añade un antioxidante fenólico (Irganox® 1520, en una cantidad de un 0,06% con respecto al polímero); la solución polimérica es entonces aportada a un recipiente que contiene agua en ebullición mediante la entrada de vapor, y es agitada; y el solvente es así eliminado y se recoge el coagulado, que es previamente prensado en una calandria fría y es a continuación secado completamente en una calandria de rodillos a 80°C.

[0044] El M_w medido mediante GPC tiene un valor de 390.000, mientras que el índice de dispersión M_w/M_n medido mediante GPC es igual a 3,8. En el análisis MALLS, el polímero resulta ser lineal ($g_M = 1$), el contenido de cis es igual a un 96,1%, y la viscosidad Mooney es de 42.

Ejemplo Comparativo 2 - Síntesis del Polímero B efectuada en un reactor discontinuo

5 [0045] Bajo las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1, pero usando versatato de Nd del tipo Nd2 en una cantidad de 2,5 mmoles de Nd/kg de butadieno, DIBAH en una cantidad tal que la relación molar DIBAH:Nd final es igual a 5, y, finalmente, una mezcla de DIBAH-DEAC (1:1) en una cantidad tal que la relación molar Cl:Nd es igual a 3, se prepara un polímero que tiene las características que se indican en la Tabla 1. Tras haber transcurrido 90', la conversión es igual a un 96,5%. Tras haber añadido un 0,06% en peso con respecto al polímero Irganox® 1520, se elimina el solvente usando el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente; y el análisis del polímero presenta diferencias con respecto al punto anterior: En particular, el M_w medido mediante GPC es igual a 380.000, y el índice de dispersión es igual a 3,2. El valor g_M es igual a 1, lo que indica un polímero lineal. El contenido de cis es igual a un 95,8%, y la viscosidad Mooney es de 44.

10

Ejemplo Comparativo 3 - Síntesis del Polímero C efectuada en un reactor discontinuo

15 [0046] Bajo las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1, la cantidad de versatato de Nd del tipo Nd3 se reduce a 2,2 mmoles por cada 1.000 g de butadieno, y se añaden DIBAH en una cantidad tal que la relación molar DIBAH:Nd final es igual a 4,2, y, finalmente, una mezcla de DIBAH-DEAC (1:1) en una cantidad tal que la relación molar Cl:Nd es igual a 2,5. En este caso, la conversión es prácticamente completa tras haber transcurrido 60' (98%). Tras haber añadido un 0,06% en peso de Irganox® 1520, se recupera el polímero C.

20 [0047] En particular, el M_w medido mediante GPC es igual a 350.000, y el índice de dispersión es igual a 2,9. El valor g_M es igual a 1, lo que indica un polímero lineal, el contenido de cis es igual a un 96,1%, y la viscosidad Mooney es de 45.

20

Ejemplo Comparativo 4 - Síntesis del Polímero D efectuada en un reactor discontinuo

25 [0048] Bajo las mismas condiciones que se indican en el Ejemplo 1, la cantidad de versatato de Nd del tipo Nd4 se reduce a 2,0 mmoles por cada 1.000 g de butadieno, y se añaden DIBAH en una cantidad tal que la relación molar DIBAH:Nd final es igual a 3,6, y, finalmente una mezcla de DIBAH-DEAC (1:1) en una cantidad tal que la relación molar Cl:Nd es igual a 2,5.

25

30 [0049] En este caso, la conversión es prácticamente completa tras haber transcurrido 60' (99%). Tras haber añadido un 0,06% en peso de Irganox® 1520, se recupera el polímero D.

30

[0050] En particular, el M_w medido mediante GPC es igual a 330.000, y el índice de dispersión es igual a 2,6. El valor g_M es igual a 1, lo que indica un polímero lineal, el contenido de cis es igual a un 97%, y la viscosidad Mooney es de 43.

30

35 Ejemplo Comparativo 5 - Síntesis del Polímero E efectuada en un reactor discontinuo

[0051] Bajo las mismas condiciones que se han indicado en el Ejemplo 1, con una cantidad de versatato de Nd del tipo Nd6 igual a 1,6 mmoles por cada 1.000 g de butadieno, DIBAH en una cantidad tal que la relación molar DIBAH:Nd final es igual a 3,6, y, finalmente, una mezcla de DIBAH-DEAC (1:1) en una cantidad tal que la relación molar Cl:Nd es igual a 2,5. En este caso, la conversión es prácticamente completa tras haber transcurrido 60' (99%). Tras haber añadido un 0,06% en peso de Irganox® 1520, se recupera el polímero E.

40

[0052] En particular, el M_w medido mediante GPC es igual a 326.000, y el índice de dispersión es igual a 2,4. El valor g_M es igual a 1, lo que indica un polímero lineal, el contenido de cis es igual a un 97,5%, y la viscosidad Mooney es de 42.

45

Ejemplo Comparativo 6 - Polímero Ebis - *Ejemplo con una distinta temperatura de reacción inicial*

[0053] Se efectúa el mismo proceso como el descrito en el Ejemplo 5, con una cantidad de versatato de Nd del tipo Nd5 igual a 1,6 mmoles por cada 1.000 g de butadieno, DIBAH en una cantidad tal que la relación molar DIBAH:Nd final es igual a 3,6, y, finalmente, una mezcla de DIBAH-DEAC (1:1) en una cantidad tal que la relación molar Cl:Nd es igual a 2,5, con la única diferencia de que la temperatura inicial es de 80°C. En este caso, la conversión es prácticamente completa tras haber transcurrido 30' (99%). Tras haber añadido un 0,06% en peso de Irganox® 1520, se recupera polímero E_{bis} .

50

55 [0054] En particular, el M_w medido mediante GPC es igual a 332.000, y el índice de dispersión es igual a 2,5. El valor g_M es igual a 1, lo que indica un polímero lineal, el contenido de cis es igual a un 96,5%, y la viscosidad Mooney es de 42.

55

Tabla 1

polímero	Tipo de Nd carboxilado	Nd/1000 g de BDE	DIBAH: DEAC:Nd	Mw	Mw/Mn	gM
A	Nd1	2,8	6:3:1	390	3,8	1,0
B	Nd2	2,5	5:3:1	380	3,2	1,0
C	Nd3	2,2	4,2:2,5:1	350	2,9	1,0
D	Nd4	2,0	3,6:2,5:1	330	2,6	1,0
E	Nd5	1,6	3,6:2,5:1	326	2,3	1,0
Ebis	Nd5	1,6	3,6:2,5:1	332	2,4	1,0

EJEMPLOS 7-8 - Preparación de los polímeros P y Q

5 [0055] Butadieno anhidro y solvente anhidricado mediante paso por un lecho de tamices moleculares 3A son aportados a la misma instalación como en el ejemplo anterior, que consta de dos reactores de 100 litros cada uno, equipados con agitadores raspaparedes y específicos dispositivos de control de la temperatura, en relaciones tales que la concentración del monómero resulta ser igual a un 12,5% en peso y la cantidad horaria de butadieno es igual a 8 kg/hora; y la temperatura de la mezcla de monómero y solvente se establece en un valor de no menos de 55°C y en cualquier caso de forma tal que pueda regularse (junto con la cantidad de vapor que circula en las caminas exteriores de los reactores) una temperatura de síntesis, en los dos reactores, que sea constante y se sitúe alrededor de un valor igual a 105°C, con una oscilación de no más de 3°C. El DIBAH y la mezcla de DIBAH-DEAC son aportados en orden en la misma línea de alimentación (1:1 en moles), mientras que el versatato de Nd es aportado por separado directamente al reactor; y la cantidad de versatato de neodimio junto con la relación DIBAH:Nd y DEAC:Nd se estableció adecuadamente para garantizar una velocidad de reacción suficiente para obtener una conversión total igual a y como mínimo de un 99% y una viscosidad Mooney del producto final situada en torno a un valor de 45. Las experimentaciones se diferenciaban principalmente en el tipo de versatato de Nd; y las variaciones de las cantidades absolutas de los distintos constituyentes del catalizador, así como sus relaciones relativas, eran consecuencia directa de la necesidad de mantener las condiciones de reacción a un nivel tal que la conversión total fuese de no menos de un 99%, y de que la viscosidad Mooney quedase situada en torno a un valor de 45, con una oscilación de no más de poco más o menos 4 unidades. La Tabla 2 indica las condiciones de síntesis adoptadas para la preparación de los polibutadienos P y Q.

Tabla 2

Polímero	Tipo de Nd carbox.	mmoles de Nd/1000 g de BDE	DiBAH: DEAC: Nd	T °C	Conv. 1 ^{er} reactor	Mooney	Mw	Mw/Mn	g _M	Visc. cPs
P	Nd4	2,2	3,85:2,4:1	105	99	44	330	2,5	0,86	130
Q	Nd5	2,2	3,9:2,4:1	105	99	47	315	2,4	0,85	110

Ejemplos Comparativos 9-11 - Síntesis de los polímeros R, S y T

25 [0056] Para poner de manifiesto el efecto del contenido de agua en la sal de Nd, la sal Nd1 fue usada en la misma configuración de reactor que se ha descrito anteriormente a temperaturas de 95°C y 105°C. La Tabla 3 indica las condiciones de síntesis adoptadas para la preparación de los polímeros R, S y T, junto con sus características.

Tabla 3

Polímero	Tipo de Nd carbox.	mmoles de Nd/1000 g de BDE	DiBAH: DEAC: Nd	T °C	Conv. 1 ^{er} reactor	Mooney	Mw	Mw/Mn	g _M	Visc. cPs
R	Nd1	3,2	8,4:3:1	95	86	48	410	3,5	1	420
S	Nd1	3,2	8,8:3,1:1	105	87	46	420	3,7	1	430
T	Nd2	2,9	7,5:3,1:1	105	89	44	390	3,4	1	365

Comentarios sobre las Tablas 2 y 3

30 [0057] Las condiciones de polimerización adoptadas demuestran la importancia de la relación Nd:H₂O en la sal de Nd para la regulación del valor del índice Mw/Mn. Como ya se ha mencionado, con una disminución de la cantidad de agua se observa una más alta velocidad de reacción, junto con una reducción de dicho índice. Un incremento de la temperatura, por otro lado, ocasiona un progresivo incremento del grado de ramificación, como se verifica mediante la disminución del valor g_M. Un examen comparativo de los ensayos pone de manifiesto que tan sólo las sales de Nd caracterizadas por una relación Nd:H₂O < 0,03 producen polímeros extensivamente ramificados y con valores de viscosidad de menos de 150 cPs. Si la síntesis se realiza a temperaturas de más de 80°C, para sales de Nd con un contenido de agua de más de 0,3 no se observa ramificación.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de polibutadieno que tiene las características siguientes:
 * un contenido de unidades 1,4-cis de más de un 92%;
 * una viscosidad Mooney de 30 a 70;
 • una M_w/M_n de 1,9 a 4;
 • un valor del índice de ramificación (g_M) de 0,4 a 0,9;
 * una viscosidad absoluta en estireno (en solución al 5% a una temperatura de 25°C) que va desde 100 hasta 450 cPs;
 estando la preparación anteriormente indicada **caracterizada por el hecho de que:**
 ** se efectúa por medio de la polimerización de butadieno en un solvente alifático y/o cicloalifático seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, ciclopentano y las correspondientes mezclas, en presencia de un sistema catalítico preparado *in situ* y que comprende:
 (I) un carboxilato de neodimio soluble en el solvente de proceso, y preferiblemente versatato de neodimio, que contiene una cantidad variable de agua, yendo la relación molar H_2O/Nd desde 0,001/1 hasta 0,3/1;
 (II) un compuesto alquílico de aluminio;
 (III) un compuesto alquílico de aluminio en el cual al menos un enlace de Al consta de un enlace Al-Cl;
 yendo la relación molar Al/Nd total desde 4/1 hasta 12/1, y yendo la relación molar Cl/Nd desde 2/1 hasta 6/1; en donde el sistema catalítico se prepara *in situ* aportando por separado al ambiente de reacción los productos siguientes: (a) parte del agente alquilante (II), (b) la mezcla que consta del agente clorante (III) y del agente alquilante (II) restante, y finalmente (c) la solución de carboxilato de Nd (I);
 ** se efectúa en continuo a una temperatura que va desde 70°C hasta 130°C.
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el polibutadieno tiene un contenido de unidades 1,4-cis de más de un 95%.
3. Proceso según la reivindicación 1, en donde el polibutadieno tiene una viscosidad Mooney que va desde 40 hasta 60, una relación M_w/M_n que va desde 2 hasta 3; y un valor del índice de ramificación (g_M) de 0,5 a 0,80.
4. Proceso según la reivindicación 1, en donde el carboxilato de neodimio soluble en el solvente de proceso es versatato de neodimio.
5. Proceso según la reivindicación 1, en donde la relación molar H_2O/Nd va desde 0,001/1 hasta 0,30/1.
6. Proceso según la reivindicación 1, en donde el compuesto alquílico de aluminio (II) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de trietilaluminio, triisobutilaluminio, hidruro de dietilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio.
7. Proceso según la reivindicación 1, en donde el compuesto (III) es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y dicloruro de etilaluminio.
8. Proceso según la reivindicación 1, en donde los carboxilatos de neodimio se usan en una cantidad que va desde 0,1 hasta 5, y preferiblemente desde 1 hasta 3 mmoles por cada 1.000 gramos de butadieno a polimerizar.
9. Proceso según la reivindicación 1, en donde la relación molar Al/Cl va desde 0,5/1 hasta 5/1, y preferiblemente desde 0,5/1 hasta 1,5/1.
10. Proceso según la reivindicación 1, en donde la temperatura va desde 80°C hasta 95°C.
11. Proceso según la reivindicación 1, en donde el carboxilato de neodimio contiene ácido carboxílico libre, siendo la relación molar $RCOOH/Nd$ de menos de 0,5/1, y preferiblemente de menos de 0,3/1.
12. Proceso según la reivindicación 1, en donde el proceso se realiza, como alternativa a las condiciones que se usan en los reactores continuos, en reactores discontinuos, procurando controlar la temperatura, que debe mantenerse dentro de los límites de los valores que se han indicado anteriormente mediante vaporización de la mezcla de solvente y monómero, que es condensada y aportada de nuevo al reactor.