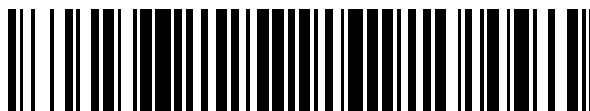


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 248**

51 Int. Cl.:

C08F 36/06 (2006.01)

C09J 109/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2017** **E 17151585 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 3348589**

54 Título: **Polibutadienos, su producción y empleo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
16.03.2020

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

KRANNIG, KAI-STEFFEN;
HERWIG, JÜRGEN;
BERLINEANU, ANDREAS;
AMMER, MIRIAM;
KEMPER, PHILIP;
PSCHANTKA, ALEXANDER;
GROSS-ONNEBRINK, YVONNE;
BEUERS, GUDULA;
BUKOHL, MARGIT;
LUCE, KIRSTEN y
JITTENMEIER, SIEGFRIED

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 748 248 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

Polibutadienos, su producción y empleo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polibutadienos.

5 La producción de polibutadienos líquidos por medio de catalizadores de Ziegler-Natta es conocida ya desde los años 60, por ejemplo por el documento US 3,040,016. Desde entonces se analizó una variedad de metales de transición, como por ejemplo níquel, titanio, vanadio, cromo, molibdeno y cobalto (US 4,751,275; US 3,778,424; US 6,291,591). Mediante selección del correspondiente metal de transición se pueden ajustar selectivamente las propiedades del polímero, como peso molecular y microestructura.

10 Los polibutadienos que presentan grupos vinilo se pueden reticular a través de éstos consigo mismos o con otros compuestos, con lo cual los polibutadienos se emplean, por ejemplo, como componentes, como por ejemplo como plastificantes, en la producción de goma o caucho sintético, o como agente de revestimiento o componente de agente de revestimiento.

15 Los polibutadienos líquidos con contenidos en vinilo más elevados (25 a 75 por ciento en moles, como se define a continuación) adquieren significado en medida creciente, ya que se pueden reticular por vía peroxídica y, por consiguiente, se puede reducir el empleo de azufre para la vulcanización, o prescindir completamente de azufre.

20 El documento DE 2,261,782 describe un procedimiento para la producción de tal polibutadieno líquido bajo empleo de cobalto en combinación con una especie de fósforo orgánica, un halogenuro de alquilaluminio y agua. Un inconveniente esencial del procedimiento consiste en que se dispone completamente la cantidad de butadieno necesaria, de modo que existe un alto potencial de energía, y con ello de peligro, en el caso de dosificación errónea. Tal control de reacción ya no es realizable bajo los actuales niveles de seguridad. Además, los tiempos de reacción necesarios descritos son muy largos (5 h), y las concentraciones de monómero (12,9 % de butadieno en benceno) son muy reducidas, lo que conduce a rendimientos espacio/tiempo reducidos y, por lo tanto, ha impedido hasta la fecha la producción rentable.

25 Por consiguiente, era tarea de la presente invención la puesta a disposición de un procedimiento mejorado para la producción de polibutadienos líquidos con un contenido en vinilo de más de 25 por ciento en moles (25 por ciento en moles de unidades monoméricas (A) como se definen a continuación).

Sorprendentemente se descubrió que esta tarea se puede solucionar mediante polibutadienos y un procedimiento para su producción como se define a continuación, así como en las reivindicaciones.

30 Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de polibutadieno, como se define a continuación y en las reivindicaciones.

Los polibutadienos tienen la ventaja de que se pueden producir de manera mas segura y, debido al rendimiento espacio/tiempo más elevado, bajo empleo reducido de recursos (disolvente, energía).

El peso molecular preferente de los polibutadienos líquidos favorece la consecución de las velocidades de endurecimiento requeridas en el caso de empleo en formulaciones de pegamento.

35 Los polibutadienos tienen además la ventaja de ser líquidos a 20°C y a presión normal, y presentan preferentemente una viscosidad en el intervalo de 2.000 a 8.000 mPas a esta temperatura, mediante lo cual es fácilmente posible la elaboración y dosificación, en especial en la producción de composiciones de caucho sintético, goma y pegamento.

40 El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que se pueden obtener conversiones más elevadas en el caso de empleo a menores temperaturas. Por lo demás, el procedimiento según la invención presenta un control de temperatura mejorado.

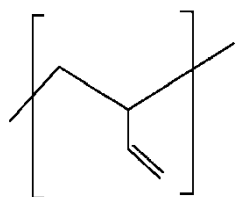
Otra ventaja del procedimiento según la invención consiste en que la cantidad necesaria de butadieno se puede dosificar continuamente y, por consiguiente, se posibilita un control de proceso más seguro.

45 El procedimiento según la invención posibilita además el empleo de una disolución de reacción que presenta una proporción de butadieno en la disolución de reacción claramente más elevada, con lo cual se pueden obtener rendimientos espacio/tiempo más elevados.

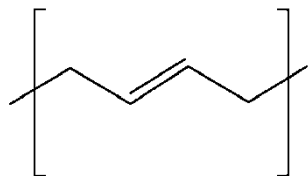
El procedimiento según la invención para la producción de polibutadieno se describe a continuación de manera ejemplar, sin que la invención tenga que estar limitada a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en especial respecto a las circunstancias tenidas en cuenta, pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación se dan datos en porcentaje, si no se indica lo contrario se trata de datos en % en peso. Si a continuación se indican valores medios, por ejemplo valores medios de peso molecular, si no se indica lo contrario se trata de la media numérica. Si a continuación se indican propiedades del material, como por ejemplo viscosidades o similares, si no se indica lo contrario se trata de las propiedades del material a 25°C. Si en la presente invención se emplean fórmulas (moleculares) químicas, los índices indicados pueden representar tanto valores absolutos como también valores medios. En el caso de compuestos poliméricos, los índices representan preferentemente valores medios.

En el ámbito de la presente invención, bajo el concepto "polibutadieno" se entiende uno obtenido mediante polimerización de unidades monoméricas, en cada caso con al menos dos dobles enlaces conjugados, tratándose exclusivamente, de modo preferente, de 1,3-butadieno en orden de preferencia creciente en al menos 80, 85, 90, 95, 98, 99 o 99,9 % de las unidades monoméricas. Pueden ser posibles compuestos adicionales (impurezas), por ejemplo, alcanos o alquenos con 3 a 5 átomos de carbono, en especial propeno, 1-buteno o 1,2-butadieno.

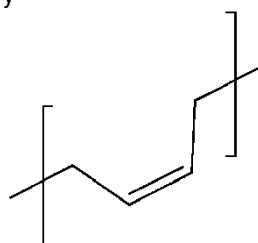
Polibutadieno, que comprende las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno



(A)



(B)



(C),

está caracterizado por que la proporción de unidades de la Fórmula (A) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 25 hasta 75 por ciento en moles, preferentemente 50 a 65 por ciento en moles, y de modo preferente 59 a 62 por ciento en moles, la proporción de unidades de la Fórmula (B) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 0 hasta 10 por ciento en moles, preferentemente 1 a 8 por ciento en moles, y de modo preferente 2 a 6 por ciento en moles, y la proporción de unidades de la Fórmula (C) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 25 hasta 75 por ciento en moles, preferentemente 25 a 40 por ciento en moles, y preferentemente 35 a 39 por ciento en moles, con la condición de que la totalidad de unidades monoméricas (A), (B) y (C) se complementen para dar 100 por ciento en moles, y el polibutadieno presente un peso molecular promedio en número de 1.000 a 3.000 g/mol, preferentemente 1.100 a 1.800 g/mol, y preferentemente 1.200 a 1.700 g/mol.

En las unidades monoméricas representadas con las Fórmulas (A), (B), o bien (C), mostrando un corchete en la representación según fórmula seleccionada en esta solicitud las unidades monoméricas (A), (B), o bien (C) contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, los enlaces provistos de los respectivos corchetes no terminan eventualmente con un grupo metilo, sino que las correspondientes unidades monoméricas están unidas a otra unidad monomérica a través de este enlace. En este caso, las unidades monoméricas (A), (B) y (C) pueden estar dispuestas en el polímero en cualquier orden. Es preferente una disposición estadística.

La proporción de unidades monoméricas en el polibutadieno que no satisfacen ninguna de la Fórmulas (A), (B) o (C), asciende preferentemente a menos de 20 por ciento en moles, preferentemente menos de 5 por ciento en moles, de modo especialmente preferente menos de 1 por ciento en moles, y de modo muy especialmente preferente menos de 0,1 por ciento en moles, referido a la totalidad de unidades monoméricas. La proporción de unidades monoméricas en el polibutadieno que no satisfacen ninguna de la Fórmulas (A), (B) o (C) se puede controlar en el proceso de producción mediante empleo de 1,3-butadieno, que presenta de modo correspondientemente preferente menos de 20 por ciento en moles, preferentemente menos de 5 por ciento en moles, de modo especialmente preferente menos de 1 por ciento en moles, y de modo muy especialmente preferente menos de 0,1 por ciento en moles de impurezas, en especial en dienos que no son 1,3-butadieno.

La determinación de las proporciones molares de unidades monoméricas según las Fórmulas (A), (B) y (C) se efectúa mediante espectroscopía IR respecto al patrón de polibutadieno. A tal efecto se disuelven las muestras (aproximadamente 80 a 250 mg) en 10 ml de sulfuro de carbono (CS₂). En el caso de contenido en vinilo elevado se emplean bajas concentraciones, en el caso de contenido en cis elevado se emplean concentraciones más elevadas. Las mediciones se efectúan en cubetas de IR con ventanas de NaCl y 0,5 mm de grosor de capa. El disolvente se sustrae y el espectro se representa en el intervalo de valoración 1.100 a 600 cm⁻¹ en extinción. En el caso de extinciones por encima de 1 se repite la medición con concentración más reducida. Se determinan las extinciones sobre líneas base de las siguientes señales:

trans-1,4-polibutadieno: 968 cm⁻¹
1,2-polibutadieno: 911 cm⁻¹
cis-1,4-polibutadieno: 730 cm⁻¹

Las proporciones molares de componentes monoméricos resultan

$$\% \text{ Comp (i)} = \text{Ext (i)} * 100 \% / (\text{E(i)} * c * d)$$

con

Ext(i) = extinción sobre la línea base

E(i) = coeficiente de extinción (específico del material, a determinar mediante calibrado) [E] = L/(g*cm)

d = grosor de capa de la cubeta en cm

c = concentración de la muestra en g/L

La determinación del peso molecular promedio en número/peso y la dispersividad se efectúa mediante cromatografía de permeación en gel (GPC):

Las mediciones se realizaron a 40°C en tetrahidrofurano (THF) a una concentración de 1 g/L y una tasa de flujo de 0,3 ml/min. Para la separación cromatográfica se empleó una columna previa de tipo PSS SDV Micro 5μ / 4,6 x 30 mm y una columna separadora de tipo PSS SDV Micro linear S 5μ / 4,6 x 250 mm (2x). La detección se efectuó por medio de detector IR. La calibración se realizó por medio del patrón de polibutadieno (kit PSS 1,4-polibutadieno, Mp 831-106000, parte No.:PSS-bdfkit, Mn: 1830/4330/9300/18000/33500).

El polibutadieno presenta preferentemente una viscosidad a 20°C de 2.000 a 8.000 mPa s, preferentemente de 3000 a 6500 mPa s. La determinación de la viscosidad (placa cónica) se efectuó con un reómetro Physica MCR 301 de ANTON PAAR Germany GmbH según la norma DIN 53018.

Puede ser ventajoso que el polibutadieno presente una dispersividad de 2,1 a 3,0, preferentemente 2,5 a 3,0, preferentemente 2,6 a 2,9. La dispersividad se define como peso molecular promedio en número (Mn) dividida por peso molecular promedio en peso (Mw).

Los polibutadienos preferentes presentan una viscosidad de 2.000 a 8.000 mPa s, preferentemente de 3.000 a 6.500 mPa s, y una dispersividad de 2,1 a 3,0, preferentemente 2,6 a 2,9.

Son polibutadienos especialmente preferentes aquellos en los que la proporción de unidades de la Fórmula (A) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 50 hasta 65 por ciento en moles y preferentemente 59 a 62 por ciento en moles, la proporción de unidades de la Fórmula (B) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 1 hasta 8 por ciento en moles y preferentemente 2 a 6 por ciento en moles, y la proporción de unidades de la Fórmula (C) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 25 hasta 40 por ciento en moles y preferentemente 35 a 39 por ciento en moles, con la condición de que la totalidad de unidades monoméricas (A), (B) y (C) se complementa para dar 100 por ciento en moles, y el polibutadieno presente un peso molecular promedio en número de 1.100 a 1.800 g/mol, preferentemente 1.200 a 1.700 g/mol. Son muy especialmente preferentes estos polibutadienos si éstos presentan una viscosidad de 2.000 a 8.000 mPa s, preferentemente de 3.000 a 6.500 mPa s, y una dispersividad de 2,1 a 3,0, preferentemente 2,6 a 2,9, y la proporción de monómeros que no satisfacen ninguna de las Fórmulas (A), (B) o (C) asciende a menos de 5 por ciento en moles, preferentemente menos de 1 por ciento en moles, de modo especialmente preferente 0,1 por ciento en moles, y de modo muy especialmente preferente 0 por ciento en moles, referido a la totalidad de unidades monoméricas.

El polibutadieno se obtiene preferentemente mediante el procedimiento según la invención para la producción de polibutadieno descrito a continuación.

El procedimiento según la invención para la producción de polibutadienos mediante polimerización de 1,3-butadieno en presencia de un disolvente y de un sistema catalizador, que comprende un compuesto de cobalto, un compuesto de aluminio orgánico, un compuesto de fósforo orgánico y agua, se distingue por que se dispone una mezcla de sistema catalizador y disolvente y se dosifica el 1,3-butadieno a esta mezcla.

El 1,3-butadieno empleado puede contener exclusivamente 1,3-butadieno, o bien también 1,3-butadieno, que presenta impurezas. Preferentemente se emplea 1,3-butadieno, que presenta menos de 20 por ciento en moles, preferentemente menos de 5 por ciento en moles, de modo especialmente preferente menos de 1 por ciento en moles, y de modo muy especialmente preferente menos de 0,1 por ciento en moles de impurezas, en especial de dienos que no son 1,3-butadieno, como impurezas.

En el procedimiento según la invención se pueden seleccionar como disolventes en especial aquellos del grupo que comprende compuestos alifáticos, compuestos aromáticos, ésteres y éteres, que son líquidos a temperatura ambiente respectivamente. En una forma de realización preferente, en el caso del disolvente se trata de un compuesto alifático líquido a temperatura ambiente, a modo de ejemplo hexano, heptano, octano, ciclohexano, de un compuesto aromático líquido a temperatura ambiente (25°C), a modo de ejemplo benceno, tolueno, de un éster líquido a temperatura ambiente, a modo de ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, o de un éter líquido a temperatura ambiente, a modo de ejemplo dietil- o diisopropiléter, dioxano y tetrahidrofurano. Las mezclas de disolventes de los citados disolventes son posibles en cualquier proporción cuantitativa. Como disolvente se emplea preferentemente un compuesto alifático líquido a temperatura ambiente, preferentemente hexano, heptano, octano o ciclohexano, o un compuesto aromático líquido a temperatura ambiente, preferentemente benceno o tolueno. De modo especialmente preferente, como disolvente se emplea benceno. La proporción de disolvente en la mezcla de reacción asciende preferentemente a 25 hasta 75 % en peso, preferentemente 40 a 70 % en peso, y de modo especialmente preferente 45 a 60 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción.

De modo preferente, la dosificación de 1,3-butadieno se efectúa en porciones o continuamente, de manera que, tras la mitad del tiempo total de dosificación, se añadió a la mezcla 25 a 60 %, preferentemente 40 a 55 %, de modo preferente 50 % de la cantidad de 1,3-butadieno a dosificar. La dosificación de porciones iguales se efectúa preferentemente con frecuencia constante, es decir, casi continuamente o continuamente.

La polimerización se realiza preferentemente durante un tiempo de 0,5 a 20 horas, preferentemente 1 a 10 horas, y de modo especialmente preferente 2,5 a 4 horas.

En el procedimiento según la invención, la polimerización se realiza preferentemente a una presión de 2 a 8 bar, preferentemente 3 a 7 bar. Para la regulación de la presión se emplea preferentemente un gas inerte. En el ámbito de la presente invención, el concepto "gas inerte" significa un gas o mezcla de gases que es inerte en su totalidad. En el caso del gas inerte se trata preferentemente de nitrógeno, gases nobles o mezclas de los mismos, de modo especialmente preferente nitrógeno.

La polimerización se realiza preferentemente a una temperatura de la mezcla de reacción de 20 a 60°C, preferentemente 25 a 40°C, y de modo preferente 30°C. Por lo tanto es preferente realizar la polimerización en un reactor que esté equipado de medios correspondientes, como por ejemplo cambiadores de calor, para poder regular la temperatura de la mezcla de reacción.

De modo especialmente preferente, la polimerización se efectúa a una presión de 2 a 8 bar, preferentemente 3 a 7 bar, y a una temperatura de mezcla de reacción de 20 a 60°C, preferentemente 25 a 40°C, y preferentemente 30°C.

En el procedimiento según la invención se pueden emplear como sistema catalizador todos los compuestos de cobalto apropiados, en especial compuestos de cobalto orgánicos. Preferentemente se emplea un sistema catalizador que presenta como compuesto de cobalto 2-etil-hexanoato de cobalto, cloruro de cobalto o acetilacetato de cobalto, preferentemente 2-etil-hexanoato de cobalto o acetilacetato de cobalto, de modo especialmente preferente 2-etil-hexanoato de cobalto.

Como compuestos de fósforo orgánicos se pueden emplear, por ejemplo, fosfinas, como por ejemplo trifenilfosfina o fosfitos. Como compuestos de fósforo orgánicos se pueden emplear en especial aquellos de la Fórmula general $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$, siendo R^1 , R^2 y R^3 restos alquilo, alquenilo, fenilo, toliilo o bencilo iguales o diferentes. Son restos alquilo preferentes restos de cadena lineal, ramificados o cíclicos con 1 a 12 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo, ciclohexilo, nonilo, decanilo, undecanilo y dodecanilo. En el procedimiento según la invención se emplean preferentemente trimetil-, trietil-, tripropil-, triciclohexil-, trialil-, trifenil-, difeniletil-, difenilalil-, difenilbutil-, dietilfenil- o dibutilfenilfosfito. De modo especialmente preferente, como compuesto de fósforo orgánico se emplea tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito o tris(orto-fenilfenil)fosfito.

Como compuesto de aluminio orgánico se pueden emplear todos los compuestos orgánicos de aluminio apropiados. Preferentemente se emplean cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio o sesquicloruro de etilaluminio, preferentemente cloruro de dietilaluminio o sesquicloruro de etilaluminio.

Los sistemas catalizadores preferentes contienen todos los componentes citados anteriormente de modo preferente, en especial empleados preferentemente o de modo muy especialmente preferente.

La cantidad de sistema catalizador se dimensiona preferentemente de modo que la proporción molar de compuestos de cobalto respecto a la cantidad total de 1,3-butadieno empleado ascienda de 1 a 2.500 hasta 1 a 15.000, preferentemente 1 a 5.000 hasta 1 a 7.500, y preferentemente 1 a 5.500 hasta 1 a 6.500.

La polimerización se realiza preferentemente de modo que se obtiene una conversión de 50 %, preferentemente una conversión de 70 %, y de modo especialmente preferente de más de 80 %, referido a los monómeros empleados. Esto se puede conseguir en especial efectuándose la dosificación de 1,3-butadieno en porciones o continuamente del modo preferente descrito más arriba.

Para concluir la polimerización puede ser ventajoso interrumpir la reacción de polimerización. Esto se efectúa preferentemente mediante extinción. Como agente de extinción se puede emplear, por ejemplo, agua o metanol. Preferentemente se emplea una cantidad de agente de extinción, preferentemente agua, de modo que la proporción volumétrica de agente de extinción respecto a la mezcla de reacción ascienda de 0,005 a 1 hasta 1 a 0,1, preferentemente de 0,01 a 1 hasta 1 a 0,5, y de modo especialmente preferente de 0,05 a 1 hasta 1 a 0,75.

La mezcla de reacción obtenida tras la polimerización, que puede contener, en caso dado, un agente de extinción, se elabora preferentemente para separar el polibutadieno de uno o varios de los componentes de la mezcla de reacción. El polibutadieno se separa preferentemente de todos los demás componentes contenidos en la mezcla de reacción.

La separación se efectúa preferentemente en dos etapas. En una primera etapa se efectúa preferentemente una separación en fase orgánica y acuosa. En una segunda etapa se efectúa una separación de la fase orgánica. Esto se puede efectuar, por ejemplo, mediante procedimientos de separación térmicos, por ejemplo mediante tratamiento por destilación de la fase orgánica o mediante tratamiento de la fase orgánica en un evaporador de rotación, película de caída o capa fina. El procedimiento de separación térmico se puede realizar a presión normal o en vacío. El procedimiento de separación térmico se realiza preferentemente en vacío, por ejemplo en vacío de bomba de chorro de agua o bomba de aceite, preferentemente a una presión menor que 1 mbar_{abs}.

El procedimiento según la invención se puede realizar bajo empleo de aparatos convencionales, disponibles comercialmente. Como aparatos se pueden emplear, por ejemplo, aquellos de vidrio o acero, en especial acero refinado (por ejemplo acero V2A o V4A). A modo de ejemplo son empleables reactores de vidrio o metal con temperado de camisa vía termostato con agitador de reactor o temperado a través de un circuito externo (reactor de loop), depósito flash, embudo de separación y/o dispositivos de filtración a presión.

Con el procedimiento según la invención se pueden producir polibutadienos, en especial los polibutadienos descritos anteriormente.

Los polibutadienos se pueden emplear, por ejemplo, para la producción de goma, caucho sintético, neumáticos, formulaciones de pegamento, placas flexográficas, agentes de revestimiento, composiciones de revestimiento, componentes de agentes de revestimiento, en reciclaje de goma y como plastificante.

5 Por lo tanto, son composiciones correspondientes aquellas que contienen los polibutadienos o productos de reacción de polibutadienos con otros compuestos.

Son composiciones preferentes aquellas en las que la proporción de polibutadienos, que están contenidos en la composición o se emplearon para la elaboración de los productos de reacción, referida a la composición, asciende de 0,1 a 90 % en peso, preferentemente de 1 a 50 % en peso, y de modo especialmente preferente de 5 a 40 % en peso.

10 También sin explicaciones adicionales se parte de que un especialista puede utilizar la anterior descripción en el sentido más amplio. Por lo tanto, las formas de realización y ejemplos preferentes se deben entender únicamente como divulgación descriptiva, en ningún modo limitante.

A continuación se explica la presente invención más detalladamente por medio de ejemplos, sin limitarse a los mismos. Las formas de realización alternativas de la presente invención son obtenibles de modo análogo.

15 **Ejemplos:**

Ejemplo 1:

En un reactor de metal de 5 l se reunieron 980 ml de benceno, 1,48 mmoles de Co(2-etilhexanoato), 3,03 mmoles de trifenilfosfito y 27,6 mmoles de agua.

20 Por medio de nitrógeno se aumentó la presión a 3,5 bar en el depósito de reacción y se dosificaron rápidamente 11,85 moles de butadieno. Tras adición completa se añadieron 29,51 mmoles de cloruro de dietilaluminio y se agitó la mezcla de reacción durante 4 h y se temperó de manera constante a aproximadamente 50°C por medio de refrigerador de camisa y termostato. Para la terminación de la polimerización se extinguió la mezcla de reacción con 600 ml de agua y se expulsó el butadieno remanente por medio de nitrógeno.

25 La fase orgánica se separó de la fase acuosa, se filtró y se liberó de disolvente en el evaporador rotatorio, o bien a través de un evaporador de capa fina en vacío ($p < 1$ mbar, $T = 130^\circ\text{C}$).

Ejemplo 2:

En un reactor de metal de 5 l se reunieron y se agitaron 10 min a temperatura ambiente 982 ml de benceno, 2,01 mmoles de Co(2-etilhexanoato), 6,03 mmoles de tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, 19,22 mmoles de agua y 16,28 mmoles de sesquicloruro de etilaluminio.

30 Por medio de nitrógeno se aumentó la presión en el depósito de reacción a 3,5 bar y se añadieron continuamente 11,84 moles de butadieno durante un intervalo de tiempo de 2,4 h. La mezcla de reacción se temperó de manera constante a aproximadamente 30°C por medio de refrigerador de camisa a través de termostato durante el transcurso de la reacción. Una vez concluida la adición se agitó la mezcla de reacción durante 5 min más. Para la terminación de la polimerización se extinguió la mezcla de reacción con 1.000 ml de agua y se expulsó el butadieno remanente por medio de nitrógeno.

35 La fase orgánica se separó de la fase acuosa, se filtró y se liberó de disolvente en el evaporador rotatorio, o bien a través de un evaporador de capa fina en vacío ($p < 1$ mbar, $T = 130^\circ\text{C}$).

Ejemplo 3:

40 En un reactor de metal de 5 l se reunieron y se agitaron 10 min a temperatura ambiente 1.403 ml de benceno, 3,01 mmoles de Co(2-etilhexanoato), 10,22 mmoles de tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, 24,81 mmoles de agua y 27,15 mmoles de sesquicloruro de etilaluminio.

45 Por medio de nitrógeno se aumentó la presión en el depósito de reacción a 3,5 bar y se añadieron continuamente 17,76 moles de butadieno durante un intervalo de tiempo de 3,5 h. La mezcla de reacción se temperó de manera constante a aproximadamente 28°C por medio de refrigerador de camisa a través de termostato durante el transcurso de la reacción. Una vez concluida la adición se agitó la mezcla de reacción durante 20 min más. Para la

terminación de la polimerización se extinguió la mezcla de reacción con 1.500 ml de agua y se expulsó el butadieno remanente por medio de nitrógeno.

La fase orgánica se separó de la fase acuosa, se filtró y se liberó de disolvente en el evaporador rotatorio, o bien a través de un evaporador de capa fina en vacío ($p < 1$ mbar, $T = 130^{\circ}\text{C}$).

- 5 Algunas propiedades de los polibutadienos producidos se determinaron como se describe anteriormente. Los resultados se reproducen en la Tabla 1a.

Tabla 1a: propiedades de los polibutadienos producidos

#	1,2-vinil [%]	1,4-cis [%]	1,4-trans [%]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D	Viscosidad [mPa*s]	Conversión [%]
Ejemplo 1	59	37	4	1.748	3.921	2,24	3.578	51,6
Ejemplo 2	58	38	4	1.526	4.245	2,78	4.432	81,7
Ejemplo 3	61	36	3	1.264	3.628	2,87	5.228	83,8

Ejemplo 4: producción de formulaciones de pegamento

- 10 Para la investigación de las propiedades en formulaciones de pegamento se realizaron varias cargas de reacción según los Ejemplos 1 y 2, re reunieron y se liberaron de disolvente residual en el evaporador rotatorio. El ejemplo 4 resulta de la unión de seis ensayos aislados según el Ejemplo 1, el Ejemplo 5 resulta de la unión de cuatro ensayos individuales según el Ejemplo 2. Por lo demás se empleó el producto LITHERNE® PH de la Firma Synthomer. Las propiedades analizadas se reproducen en la Tabla 1b.

- 15 Tabla 1b: propiedades de los polibutadienos analizados

#	1,2-vinil [%]	1,4-cis [%]	1,4-trans [%]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D	Viscosidad [mPa*s]
Ejemplo 4	59	37	4	1.571	3.486	2,22	3.531
Ejemplo 5	58	38	4	1.480	4.018	2,71	4.940
LITHERNE® PH = Referencia	45	34	21	2.653	6.600	2,49	11.240

Como se puede extraer de las Tablas 1a y 1b, los polibutadienos producidos según la invención se distinguen por un contenido elevado en 1,4-cis y reducido en 1,4-trans, así como por una baja viscosidad referida al elevado contenido en 1,2-vinilo.

- 20 Algunos de los polibutadienos citados en las Tablas 1a y 1b se emplearon en formulaciones de pegamento y se analizaron en comparación con la referencia LITHERNE® PH. A tal efecto, los polibutadienos se mezclaron en un disolvente de vacío con la misma cantidad de materias primas habituales para esta aplicación, como ZnO, ácido esteárico, creta, talco, azufre, aceleradores de vulcanización, etc. La composición exacta de las formulaciones analizadas se puede extraer de la Tabla 2.

- 25 Tabla 2: composición de las formulaciones (datos en % en peso)

Formulación	1	2
LITHERNE® PH (Synthomer)	19	-
Ejemplo 5	-	19
POLYVEST® MA 75 (Evonik Industries AG)	4	4

Formulación	1	2
Polyisopren LIR 50 (caucho líquido de Kuraray)	8	8
IONOL® LC (Raschig GmbH)	1	1
IRGAFOS® 168 (BASFSE)	0,2	0,2
IRGANOX® 1520 L (BASFSE)	0,1	0,1
Flammruss 101 (Orion Engineered Carbons GmbH)	1	1
Azufre	3,3	3,3
ZnO	3	3
Ácido esteárico	0,3	0,3
CaO	1	1
Alpha Talc CT P (carga de alfa calcita GmbH & Co. KG)	6	6
OMYACARB® 2 AL (Omya)	50	50
VULKACIT® DM/C (Lanxess)	3	3
VULKACIT® ZBEC (Lanxess)	0,1	0,1
	100	100

Ejemplo 5: examen de las formulaciones de pegamento

5 La determinación de la dureza según Shore A se efectuó correspondientemente a la norma DIN 53505-A con el aparato SHOREdigital Shore Durometer A de la firma BAQ GmbH en cuerpos de ensayo con 50 mm de diámetro y 6 mm de grosor, más de 16 horas tras la vulcanización a 23°C. En cada cuerpo de ensayo se realizó respectivamente una medición en 6 puntos diferentes. Las durezas indicadas según Shore A son valores medios de las mediciones individuales.

10 La resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura se determinaron de la siguiente manera: se elaboraron láminas con un grosor de capa definido de 3 mm y se reticularon 30 minutos a 170°C. A partir de dichas láminas se cortaron los verdaderos cuerpos de ensayo de 15 mm de anchura y aproximadamente 100 mm de longitud. Los ensayos de tracción se realizaron con la máquina de ensayo universal inspekt table 10kn-1EDC2/300W, TM Standard de la firma Hegewald y Peschke. El control se efectuó según la norma DIN EN ISO 527 con una longitud de sujeción de 50 mm, a temperatura ambiente y una velocidad de ensayo de 5 mm/min. Los resultados se representan en la Tabla 3:

15 Tabla 3: resultados del ensayo de resistencia a la tracción y alargamiento de rotura

Propiedades de la formulación	1	2
Viscosidad [Pa s] a 23°C 1[1/s]	1.432	839
Condiciones de cochura 30 minutos 170°C		
Dureza Shore A	74	72
Resistencia a la tracción [MPa]	2,4	2,87
Alargamiento de rotura [%]	91	98

Como se puede extraer de la Tabla 3, la formulación 2 basada en el Ejemplo 5 presenta una viscosidad claramente más reducida y una mejor proporción resistencia a elasticidad.

20 La resistencia al cizallamiento se determinó de la siguiente manera: para la determinación de la resistencia al cizallamiento se pegó sobre diversos sustratos una superficie de 25 x 20 mm con las formulaciones 1 a 3, y se reticuló 30 minutos a 170°C.

Los ensayos de cizallamiento se realizaron con la máquina de ensayo universal inspekt table 10kn-1EDC2/300W, TM Standard de la firma Hegewald y Peschke. El control se efectuó según la norma DIN EN 1465 a temperatura ambiente y una velocidad de ensayo de 5 mm/min. Los resultados se representan en la Tabla 3:

Tabla 4: resultados del ensayo de resistencia al cizallamiento

Propiedades de la formulación	1	2
Condiciones de cochura 30 min. 170°C		
Resistencia al cizallamiento sobre acero [MPa]	2,63	3,0
Resistencia al cizallamiento sobre acero galvanizado [MPa]	2,58	2,9
Resistencia al cizallamiento sobre aluminio [MPa]	2,44	2,7
Resistencia al cizallamiento sobre barniz de electroinmersión [MPa]	2,02	2,4

5

Los resultados del examen se representan en la Tabla 4. Se puede identificar claramente que el empleo de polibutadienos producidos según la invención conduce a mejores resultados de cizallamiento sobre todos los sustratos citados que la referencia que se produjo con procedimientos según el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de polibutadienos mediante polimerización de 1,3-butadieno en presencia de un disolvente y de un sistema catalizador, que comprende

- a) un compuesto de cobalto,
- b) un compuesto de aluminio orgánico,
- c) un compuesto de fósforo orgánico y
- d) agua,

caracterizado por que se dispone una mezcla de sistema catalizador y disolvente y se dosifica el 1,3-butadieno a esta mezcla.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la polimerización se realiza a una presión de 2 a 7 bar.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la polimerización se realiza a una temperatura de mezcla de reacción de 20 a 60°C.

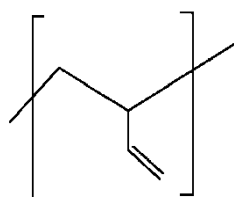
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se emplea 2-etilhexanoato de cobalto como compuesto de cobalto.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se emplea tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito o tris(orto-fenilfenil)fosfito como compuesto de fósforo orgánico.

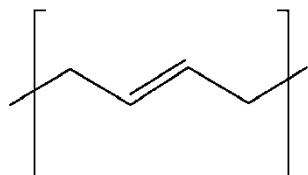
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se emplea sesquicloruro de etilaluminio o cloruro de dietilaluminio como compuesto de aluminio orgánico.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la proporción molar de compuesto de cobalto respecto a la cantidad total de 1,3-butadieno empleado asciende de 1 a 2.500 hasta 1 a 15.000.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se produce un polibutadieno que comprende las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno

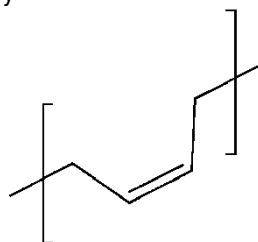


(A)



(B)

y



(C)

- 5 ascendiendo la proporción de unidades de la Fórmula (A) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 25 hasta 75 por ciento en moles, la proporción de unidades de la Fórmula (B) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 0 hasta 10 por ciento en moles, y la proporción de unidades de la Fórmula (C) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 25 hasta 75 por ciento en moles, con la
- 10 condición de que la totalidad de unidades monoméricas (A), (B) y (C) se complemente para dar 100 por ciento en moles, y el polibutadieno presente un peso molecular promedio en número de 1.000 a 3.000 g/mol.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el polibutadieno presenta una viscosidad de 2.000 a 8.000 mPa s.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que el polibutadieno presenta una dispersividad
- 15 de 2,1 a 3,0.