



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 516**

51 Int. Cl.:  
**C08F 36/04** (2006.01)  
**C08F 4/54** (2006.01)  
**C08K 3/04** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08L 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06834001 .7**  
96 Fecha de presentación : **05.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1958971**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **Procedimiento para producir polímero diénico conjugado, el polímero diénico conjugado y composición de caucho.**

30 Prioridad: **05.12.2005 JP 2005-351105**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.05.2011**

73 Titular/es: **JSR CORPORATION**  
**6-10, Tsukiji 5-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 104-8410, JP**  
**BRIDGESTONE CORPORATION**

72 Inventor/es: **Nakamura, Takahiro;**  
**Tani, Kouichirou;**  
**Tanaka, Ryouji;**  
**Sone, Takuo;**  
**Tadaki, Toshihiro;**  
**Kurazumi, Junko;**  
**Masaki, Koji y**  
**Ozawa, Yoichi**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 359 516 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

Procedimiento para producir polímero diénico conjugado, el polímero diénico conjugado y composición de caucho

Ámbito técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un polímero de dieno conjugado con una distribución estrecha de pesos moleculares y un alto contenido de enlaces cis.

Antecedentes de la invención

10 Un polímero de dieno conjugado desempeña un papel importante en la industria y se produce por polimerización de un compuesto dieno conjugado (monómero). Se ha propuesto un gran número de catalizadores para la polimerización de un compuesto dieno conjugado. Se han estudiado en particular muchos catalizadores de polimerización que se han desarrollado para producir un polímero de dieno conjugado con un alto contenido de enlaces 1,4 cis y tienen una gran prestación en cuanto a las propiedades térmicas y mecánicas. Por ejemplo, ya se conocen catalizadores compuestos que tienen, como componente principal, una composición de metal de transición formada por un metal de transición del tipo níquel, cobalto o titanio y algunos de ellos se emplean ampliamente a escala industrial como catalizadores de polimerización del butadieno, isopreno y similares (por ejemplo, véase el documento no patentario 1 y el documento patentario 1).

20 Se ha estudiado y desarrollado además como catalizador de polimerización un catalizador compuesto formado por un compuesto que contiene un metal de tierras raras y un compuesto organometálico de un metal del grupo I al grupo III del Sistema Periódico, que tiene una gran actividad y es capaz de producir un polímero de dieno conjugado de alto contenido en enlaces 1,4 cis (ver enmiendas preliminares para un examen más detallado). Por ejemplo, en los documentos patentarios de 2 a 4 se describe un método para producir un polímero de dieno conjugado empleando un catalizador formado por un compuesto que contiene un elemento perteneciente a las tierras raras, un metilalmoxano (MAO), un compuesto orgánico de aluminio y un compuesto halogenado. Sin embargo continúa siendo difícil de producir un polímero que tengan una distribución suficientemente estrecha de pesos moleculares y un contenido de enlaces 1,4 cis suficientemente alto cuando se emplean los catalizadores descritos en estos documentos patentarios. Además, una composición de caucho producida a partir de un polímero de dieno conjugado que tenga una distribución de pesos moleculares relativamente amplia y un bajo contenido de enlaces 1,4 cis no cumplirá muchos requisitos exigidos, por ejemplo propiedades mecánicas, resistencia a la rotura progresiva y resistencia a la abrasión, que son propiedades necesarias para el caucho destinado a neumáticos.

30 [documento patentario 1] JP-B-37-8193  
[documento patentario 2] JP-A-10-306113  
[documento patentario 3] JP-A-11-35633  
[documento patentario 4] JP-A-2000-34320  
[documento no patentario 1] Ind. Eng. Chem. 48, 784, 1956

35 En el documento WO-A-2005/000921 se describe un polímero de butadieno que tiene un bajo contenido de enlaces vinilo y una distribución de pesos moleculares comprendida dentro de un intervalo específico. El polímero de butadieno, que contiene unidades del monómero 1,3-butadieno, se caracteriza porque las unidades de monómero 1,3-butadieno tienen un contenido de enlaces 1,4-cis y un contenido de enlaces vinílicos situado en el 98,0% o superior y en el 0,3% o inferior, respectivamente, determinados por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.

40 Descripción de la invención

45 La presente invención se ha realizado en vista de estos problemas de la tecnología convención y tiene por objeto proporcionar un proceso para producir un polímero de dieno conjugado, que puede producir de forma simple y económica dicho polímero de dieno conjugado con una distribución estrecha de pesos moleculares y un alto contenido de enlaces cis. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un polímero de dieno conjugado con una distribución estrecha de pesos moleculares y un alto contenido de enlaces cis. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una composición de caucho que tenga resistencia elevada a la tracción, alargamiento elevado por tracción, excelente resistencia a la rotura progresiva y excelente resistencia a la abrasión.

50 Como resultado de los extensos estudios dedicados a conseguir los anteriores objetivos, los inventores de la presente invención han encontrado que los objetivos anteriores pueden conseguirse polimerizando un compuesto dieno conjugado empleando una composición de catalizador que contiene un compuesto que contenga un elemento de las tierras raras o un producto de reacción del mismo con una base de Lewis, un aluminóxano y/o un compuesto orgánico de aluminio y un compuesto que contiene yodo. Este hallazgo ha conducido a completar la presente invención.

De modo específico, el siguiente proceso para la obtención de un polímero de dieno conjugado, el polímero de dieno conjugado y una composición de caucho se proporcionan con arreglo a la presente invención.

[1] Un proceso para producir un polímero de dieno conjugado que se define en la reivindicación 1.

5 [2] El proceso para producir un polímero de dieno conjugado con arreglo a [1], en el que el contenido de 1,2-vinilo en el polímero de dieno conjugado obtenido es del 0,3 % en peso o menos.

[3] El proceso para producir un polímero de dieno conjugado según [1] o [2], en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 10°C o superior.

10 [4] El proceso para producir un polímero de dieno conjugado según uno cualquiera de [1] a [3], en el que la proporción molar entre el átomo de yodo contenido del componente (c) y el componente (a), (átomo de yodo)/(componente (a)), se sitúa entre 0,5 y 3.

15 [5] El proceso para producir un polímero de dieno conjugado según uno cualquiera de [1] a [4], en el que componente (c) es (c1) un yoduro metálico representado en la fórmula general  $R^4_nXl_m$  (en la que  $R^4$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o a átomo de hidrógeno, X es un átomo de metal, n es un número entero de 0 a 3 y m es un número entero de 0 a 4) o (c2) un compuesto hidrocarburo yodado representado en la fórmula general  $R^5l$  (en la que  $R^5$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono).

Con arreglo al proceso para producir un polímero de dieno conjugado de la presente invención se puede producir un polímero de dieno conjugado con una distribución estrecha de pesos moleculares y un alto contenido de enlaces cis de manera sencilla y económica. El polímero de dieno conjugado de la presente invención tiene una distribución estrecha de pesos moleculares y un alto contenido de enlaces cis.

20 Además, la composición de caucho de la presente invención tiene una resistencia elevada a la tracción, alargamiento elevado por tracción, excelente resistencia a la rotura progresiva y excelente resistencia a la abrasión.

Mejor manera de llevar la invención a la práctica

25 A continuación se describen las formas de ejecución preferidas de la presente invención. Nótese que la presente invención no se limita a las siguientes formas de ejecución. Pueden introducirse varias modificaciones y mejoras a las formas de ejecución sin apartarse del alcance de la presente invención basándose en los conocimientos de los expertos en la técnica.

#### 1. Proceso para producir polímero de dieno conjugado

30 Una forma de ejecución del proceso para producir un polímero de dieno conjugado de la presente invención consiste en un paso de polimerización en el que se lleva a cabo una reacción de polimerización de compuestos dieno conjugado empleando una composición de catalizador que contiene determinados componentes de (a) a (c). Los detalles se describen a continuación.

(Composición de catalizador)

La composición de catalizador empleada en el proceso para producir un polímero de dieno conjugado según la presente forma de ejecución contiene los siguientes componentes de (a) a (c):

35 componente (a): un compuesto que contiene un elemento de las tierras raras, que contiene por lo menos un elemento de las tierras raras que tiene un número atómico de 57 a 71 en la Tabla Periódica o un producto de reacción del compuesto que contiene un elemento de las tierras raras con una base de Lewis,

40 componente (b): un aluminóxano y/o un compuesto orgánico de aluminio representado en la fórmula general  $AlR^1R^2R^3$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  significan en cada caso un grupo hidrocarburo, igual o diferente, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno y  $R^3$  significa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que es igual o diferente de  $R^1$  y  $R^2$  y

componente (c): un compuesto yodado definido en la reivindicación 1.

45 Puede producirse un polímero de dieno conjugado con una distribución estrecha de pesos moleculares y un alto contenido de enlaces 1,4 cis por polimerización de compuestos dieno conjugado (monómeros) empleando esta composición de catalizador. De modo más específico puede producirse un polímero de dieno conjugado que tenga

una proporción entre el peso molecular medio ponderal (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn), medidos por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC) (Mw/Mn) de 2,5 ó menos,

medidos por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC) (Mw/Mn) de 2,5 o menos, con preferencia 2,2 o menos y también con preferencia de 2,0 o menos y un contenido de enlaces 1,4 cis del 98,5 % en peso o más, con preferencia del 98,7 % en peso o más y también con preferencia del 99,0 % en peso o más. Además, esta composición de catalizador no solo es menos costosa que el catalizador metalloceno empleado convencionalmente, sino que además no requiere una reacción de polimerización a una temperatura extremadamente baja. Por esta razón, la operación es simple y la composición de catalizador es útil para un proceso productivo industrial. Por otro lado, la cantidad empleada de composición de catalizador puede ser menor que la cantidad requerida cuando se emplea un catalizador metalloceno. Cuanto menor es la cantidad de la composición de catalizador, tanto más fácil es la operación de eliminación de cenizas después de la reacción de polimerización. Las propiedades y características del polímero de dieno conjugado resultante se describirán con detalle a continuación.

(Componente (a))

El componente (a) contenido en la composición de catalizador empleada en el proceso para producir un polímero de dieno conjugado de la presente forma de ejecución es un compuesto que contiene un elemento de las tierras raras que contiene por lo menos un elemento de las tierras raras de un número atómico de 57 a 71 de la Tabla Periódica (es decir, por lo menos un elemento del grupo de los lantánidos) o un producto de reacción formado por reacción del compuesto que contiene un elemento de las tierras raras con una base de Lewis. Como ejemplos específicos de los elementos de las tierras raras cabe mencionar al neodimio, praseodimio, cerio, lantano, gadolinio y similares.

Entre ellos es preferido el neodimio. Estos elementos de las tierras raras pueden emplearse a título individual o en combinación de dos o más. Como ejemplos específicos del compuesto que contiene un elemento de las tierras raras cabe mencionar un carboxilato, un alcóxido, un complejo β-dicetona, un fosfato, un fosfito y similares de los elementos de las tierras raras mencionados anteriormente. Entre ellos es preferido un carboxilato o un fosfato, siendo más preferido el carboxilato.

Como ejemplos específicos de carboxilatos de elementos de las tierras raras cabe mencionar una sal de ácido carboxílico representada por la fórmula general  $(R^6-CO_2)_3M$  (en la que M es un elemento de las tierras raras de un número atómico entre 57 y 71 de la Tabla Periódica y  $R^6$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono). En esta fórmula general,  $R^6$  es con preferencia un grupo alquilo saturado o insaturado y el grupo alquilo es con preferencia lineal, ramificado o cíclico. El grupo carboxilo está unido a un átomo de carbono primario, secundario o terciario. Cabe mencionar más específicamente las sales del ácido octanoico, del ácido 2-etilhexanoico, del ácido oleico, del ácido esteárico, del ácido benzoico, del ácido nafténico, el ácido "versático" (un ácido carboxílico que tiene un grupo carboxilo unido a un átomo de carbono terciario, fabricado por la empresa Shell Chemical Co., Ltd.) y similares. Entre ellas son preferidas una sal del ácido 2-etilhexanoico, una sal del ácido nafténico y una sal del ácido versático.

Como ejemplos específicos del alcóxido de un elemento de las tierras raras cabe mencionar un compuesto representado en la fórmula general  $(R^7O)_3M$  (en la que M es un elemento de las tierras raras de un número atómico entre 57 y 71 de la Tabla Periódica). Como ejemplos específicos del grupo alcoxi representado por  $R^7O$  de la fórmula general cabe mencionar un grupo 2-etilhexilalcoxi, un grupo oleilalcoxi, un grupo estearilalcoxi, un grupo fenoxi, un grupo benciloxi y similares. Entre ellos son preferidos el grupo 2-etilhexilalcoxi y el grupo bencilalcoxi.

Como ejemplos específicos del complejo β-dicetona de un elemento de las tierras raras cabe mencionar un complejo de acetilacetona, un complejo de benzoilacetona, un complejo de propionitrilo-acetona, un complejo de valerilacetona, un complejo de etilacetilacetona y similares. Entre ellos son preferidos el complejo de acetilacetona y un complejo de etilacetilacetona.

Los ejemplos de los fosfatos o fosfitos de elementos de las tierras raras incluyen las sales del fosfato de bis(2-etilhexilo), fosfato de bis(1-metilheptilo), fosfato de bis(p-nonilfenilo), fosfato de poli(etilenglicol-p-nonilfenilo), fosfato de (1-metilheptilo)(2-etilhexilo), fosfonato de (2-etilhexilo)(p-nonilfenilo), fosfonato de mono-2-etilhexil-2-etilhexilo, fosfinato de bis(2-etilhexilo), fosfinato de bis(1-metilheptilo), fosfinato de bis(p-nonilfenilo), fosfinato de (1-metilheptilo)-(2-etilhexilo) y fosfinato de (2-etilhexil)(p-nonilfenilo). Entre ellos son preferidas las sales fosfato de bis(2-etilhexilo), fosfato de bis(1-metilheptilo), fosfonato de mono-2-etilhexil-2-etilhexilo y fosfinato de bis(2-etilhexilo).

Entre los compuestos que contienen un elemento de las tierras raras antes descritos son preferidas la sal de neodimio del ácido fosfórico o la sal de neodimio de un ácido carboxílico, siendo especialmente preferida una sal de neodimio de ácido carboxílico, por ejemplo el 2-etilhexanoato de neodimio y la sal de neodimio del ácido versático.

Con el fin de solubilizar el compuesto que contiene un elemento de las tierras raras mencionado previamente en un disolvente o para almacenarlo de forma estable durante un largo período de tiempo es también preferible emplear

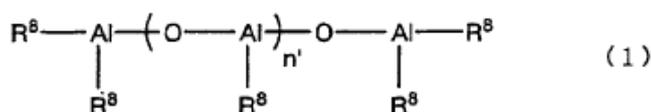
una mezcla o un producto de reacción del compuesto que contiene un elemento de las tierras raras con una base de Lewis. La cantidad de la base de Lewis se situará con preferencia entre 0 y 30 moles y con mayor preferencia entre 1 y 10 moles para cada mol del elemento de las tierras raras. Como ejemplos específicos de la base de Lewis cabe mencionar la acetilacetona, tetrahidrofurano, piridina, N,N-dimetilformamida, tiofeno, éter de difenilo, trietilamina, un compuesto orgánico de fósforo, un alcohol monohídrico o dihídrico y similares. El componente (a) mencionado previamente puede emplearse a título individual o en combinación de dos o más.

(Componente (b))

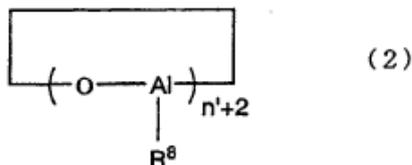
El componente (b) que forma parte de la composición de catalizador empleada en el proceso para producir el polímero de dieno conjugado de la presente forma de ejecución es un aluminoxano y/o un compuesto orgánico de aluminio representado en la fórmula general  $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , en la que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  significan en cada caso un grupo hidrocarburo, igual o diferente, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno y  $\text{R}^3$  significa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que es igual o diferente de  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ .

El aluminoxano (almoxano) es un compuesto que tiene la estructura representada en las siguientes fórmulas (1) o (2). El aluminoxano puede ser un producto de asociación de aluminoxano descrito en Fine Chemicals 23 (9), 5, 1994, J. Am. Chem. Soc. 115, 4971, 1993 y J. Am. Chem. Soc. 117, 6465, 1995.

[formula 1]



[formula 2]



En las fórmulas (1) y (2),  $\text{R}^{\delta}$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y  $n'$  es un número entre de 2 ó más. Como ejemplos específicos de  $\text{R}^{\delta}$  en las fórmulas (1) y (2) cabe mencionar los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, t-butilo, hexilo, isohexilo, octilo e isoctilo. Entre ellos son preferidos los grupos metilo, etilo, isobutilo y t-butilo, siendo más preferido el grupo metilo. En las fórmulas (1) y (2),  $n'$  es con preferencia un número entero de 4 a 100.

Como ejemplos específicos de aluminoxano cabe mencionar el metilalmoxano (MAO), etilalmoxano, n-propilalmoxano, n-butilalmoxano, isobutilalmoxano, t-butilalmoxano, hexilalmoxano e iso-hexilalmoxano. Los aluminoxanos pueden obtenerse por métodos ya conocidos de la técnica, por ejemplo, por el método de añadir un monocloruro de trialquil-aluminio o un dialquil-aluminio a un disolvente orgánico del tipo benceno, tolueno o xileno, después añadir agua, vapor, nitrógeno gaseoso que contiene vapor o una sal que contenga agua cristalizada, por ejemplo el sulfato de cobre pentahidratado o el sulfato de aluminio hexadecahidratado y hacer que la mezcla reaccione. Los aluminoxanos anteriores pueden emplearse a título individual o en forma de combinación de dos o más de ellos.

Como ejemplos específicos de compuestos orgánicos de aluminio cabe mencionar el trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-t-butilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, triciclohexilaluminio, trioctilaluminio, dietilaluminio hidrogenado, di-n-propilaluminio hidrogenado, di-

n-butilaluminio hidrogenado, diisobutilaluminio hidrogenado, dihexilaluminio hidrogenado, diisohexilaluminio hidrogenado, dioctilaluminio hidrogenado, diisooctilaluminio hidrogenado, dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio y dihidruro de isobutilaluminio. Entre ellos son compuestos orgánicos de aluminio preferidos el trietilaluminio, triisobutilaluminio, dietilaluminio hidrogenado y diisobutilaluminio hidrogenado.

- 5 Los compuestos orgánicos de aluminio pueden utilizarse a título individual o en forma de combinación de dos o más.

(Componente (C))

El componente (c) que forma parte de la composición de catalizador empleada en el proceso para producir el polímero de dieno conjugado de la presente forma de ejecución es un compuesto yodado, que contiene por lo menos un átomo de yodo en su estructura molecular. Cualquier compuesto que contenga por lo menos un átomo de yodo en su estructura molecular, por ejemplo el yoduro de trimetilsililo, yoduro de dietilaluminio, yoduro de cinc, yoduro de metilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo, yoduro de octilo y el yodo pueden utilizarse como compuestos yodados sin limitaciones específicas. Los compuestos yodados empleados en el proceso de la invención son (c1) un compuesto yoduro metálico representado en la fórmula general  $R^4_nXl_m$  (en la que  $R^4$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, X es Si o Al, n es un número entero de 0 a 3 y m es un número entero de 0 a 4) o (c2) un compuesto hidrocarburo yodado representado en la fórmula general  $R^5l$  (en la que  $R^5$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono).

Como ejemplos específicos de yoduro metálico (c1) cabe mencionar el yoduro de trimetilsililo, yoduro de dietilaluminio. Como ejemplos específicos de compuesto hidrocarburo yodado (c2) cabe mencionar el yoduro de metilo, yoduro de butilo, yoduro de hexilo, yoduro de octilo, yodoformo, diyodometano y yoduro de bencilideno. Entre ellos son preferidos el yoduro de butilo y el yoduro de hexilo. Estos compuestos yodados pueden utilizarse a título individual o en forma de combinación de dos o más.

(Composición de catalizador)

La cantidad de componentes que forman parte de la composición de catalizador empleada en el proceso para producir el polímero de dieno conjugado según la presente forma de ejecución pueden determinarse de manera apropiada, si fuera necesario. El componente (a) se emplea en una cantidad con preferencia de 0,00001 a 1,0 mmoles y con mayor preferencia de 0,0001 a 0,5 mmoles por cada 100 g del compuesto dieno conjugado. Si la cantidad es inferior a 0,00001 mmoles, la actividad de polimerización tiende a disminuir. Por otro lado, una cantidad superior a 1,0 mmol se traduce en una concentración elevada de catalizador que puede requerir un paso de eliminación de cenizas.

Si se emplea un aluminóxano como componente (b), la cantidad preferida de aluminóxano contenida en la composición de catalizador puede expresarse mediante la proporción molar entre el componente (a) y el aluminio (Al) contenido en el aluminóxano. Es decir, la proporción molar entre el componente (a) y el aluminio (Al) contenido en el aluminóxano se sitúa con preferencia entre 1:1 y 1:500, con mayor preferencia entre 1:3 y 1:250 y con preferencia especial entre 1:5 y 1:200. Si la proporción molar se sitúa fuera del intervalo mencionado, la actividad catalítica tiende a disminuir o se requiere un paso para separar el catalizador residual.

Si se emplea un compuesto orgánico de aluminio como componente (b), la cantidad preferible del compuesto orgánico de aluminio contenido en la composición de catalizador puede expresarse mediante la proporción molar entre el componente (a) y el compuesto orgánico de aluminio. Es decir, la proporción molar entre el componente (a) y el compuesto orgánico de aluminio se sitúa con preferencia entre 1:1 y 1:700 y con mayor preferencia entre 1:3 y 1:500. Si la proporción molar se sitúa fuera del intervalo mencionado, la actividad catalítica tiende a disminuir o se requiere un paso para separar el catalizador residual.

Además, la cantidad preferible del componente (c) contenido en la composición de catalizador puede expresarse como proporción molar entre el átomo de yodo del componente (c) y el componente (a). Es decir, la proporción (átomo de yodo)/(componente (a)) (proporción molar) se sitúa con preferencia entre 0,5 y 3, con mayor preferencia entre 1 y 2,5 y con preferencia especial entre 1,2 y 1,8. Si la proporción molar entre (átomo de yodo)/(componente (a)) es inferior a 0,5, la actividad del catalizador de polimerización tiende a disminuir. Por otro lado, si la proporción molar entre (átomo de yodo)/(componente (a)) es superior a 3, el yodo tiende a actuar como veneno del catalizador.

Además de los componentes de (a) a (c), la composición de catalizador puede contener opcionalmente un compuesto dieno conjugado y/o un compuesto dieno no conjugado en una cantidad con preferencia no superior a 1000 moles, con mayor preferencia de 150 a 1000 moles y con preferencia especial de 3 a 300 moles. Dado que la actividad del catalizador se incrementa, la composición de catalizador contendrá con preferencia el compuesto dieno conjugado y/o el compuesto dieno no conjugado. Los ejemplos de compuesto dieno conjugado empleados aquí son los mismos que los monómeros de la polimerización, por ejemplo el 1,3-butadieno y el isopreno, que se describen a

continuación. Como ejemplos de compuesto dieno no conjugado cabe mencionar al divinilbenceno, diisopropenilbenceno, triisopropenilbenceno, 1,4-vinilhexadieno y etilidenonorborno.

(Preparación de la composición de catalizador)

5 La composición de catalizador empleada en el proceso para producir el polímero de dieno conjugado con arreglo a la presente forma de ejecución puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar los componentes de (a) a (c) disueltos en un disolvente con los compuestos dieno conjugado y/o los compuestos dieno no conjugado añadido opcionalmente. El orden de adición de cada uno de los componentes es arbitraria, con la condición de que se dé preferencia a la mezcla y reacción previas de los componentes y a la maduración del producto de reacción con el fin de incrementar la actividad del catalizador y reducir el período de inducción del inicio de la polimerización. La temperatura de maduración se sitúa con preferencia entre 0 y 100°C y con mayor preferencia entre 20 y 80°C. Si la temperatura es inferior a 0°C, la maduración tiende a ser insuficiente. Por otro lado, si la temperatura es superior a 100°C, entonces la actividad catalítica tiende a disminuir y la distribución de pesos moleculares tiende a ensancharse. No hay limitaciones especiales para el tiempo de maduración. Antes de introducirlos en el reactor de la reacción de polimerización, los componentes se pueden poner en contacto entre sí en los conductos. Es suficiente un tiempo de maduración de 0,5 minutos o más. La composición preparada de catalizador es estable durante varios días.

(Compuesto dieno conjugado (monómero))

20 Los monómeros empleados para la polimerización en el proceso para producir el polímero de dieno conjugado de la presente forma de ejecución son compuestos dieno conjugado. Como ejemplos específicos de estos compuestos dieno conjugado cabe mencionar al 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, mirceno y ciclo-1,3-pentadieno. Entre ellos son preferidos el 1,3-butadieno, isopreno y 1,3-pentadieno. Estos compuestos dieno conjugado pueden utilizarse a título individual o en combinación de dos o más. Se obtiene un copolímero cuando se emplean dos o más compuestos dieno conjugado,

(Paso de polimerización)

25 El paso de polimerización del proceso para producir el polímero de dieno conjugado en la presente forma de ejecución consiste en llevar a cabo una reacción de polimerización de compuestos dieno conjugado empleando una composición de catalizador que contiene los componentes de (a) a (c). La reacción de polimerización puede efectuarse en presencia o en ausencia de un disolvente de polimerización. Se emplea con preferencia un disolvente orgánico inerte como disolvente de polimerización. Como ejemplos específicos de disolventes orgánicos convenientes que pueden emplearse cabe mencionar a los hidrocarburos alifáticos saturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo el butano, pentano, hexano y heptano; los hidrocarburos alicíclicos saturados que tienen de 4 a 30 20 átomos de carbono, por ejemplo el ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano; las monoolefinas del tipo 1-buteno y 2-buteno; los hidrocarburos aromáticos del tipo benceno, tolueno y xileno; y los hidrocarburos halogenados del tipo cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno y clorotolueno. Estos disolventes de polimerización pueden utilizarse a título individual o en 35 combinación de dos o más.

40 La reacción de polimerización se lleva a cabo con preferencia a una temperatura de 10°C o superior, con mayor preferencia de 10 a 50°C y con preferencia especial de 10 a 30°C. Si la temperatura es inferior a 10°C, la actividad catalítica tiende a disminuir y la distribución de pesos moleculares del polímero resultante tiende a ensancharse. La reacción de polimerización puede realizarse en un sistema productivo por lotes (discontinuo) o en un sistema productivo continuo. Es preferible evitar que el sistema de polimerización se contamine con sustancias o compuestos desactivadores, por ejemplo el oxígeno, el agua, el dióxido de carbono o similares, con el fin de impedir la desactivación de la composición de catalizador y el polímero. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en presencia de hidrógeno gaseoso con el fin de ajustar el peso molecular del polímero de dieno conjugado resultante.

2. Polímero de dieno conjugado

45 El polímero de dieno conjugado se produce con el proceso de fabricación recién mencionado y tiene un contenido de enlaces 1,4 cis del 98,5 % en peso o más y una proporción (Mw/Mn) entre el peso molecular medio ponderal (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn), medidos por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC) de 2,5 o menos. Los detalles se describen a continuación.

(Contenido de enlaces 1,4 cis)

5 El polímero de dieno conjugado tiene un contenido de enlaces 1,4 cis del 98,5 % en peso o más, con preferencia del 98,7 % en peso o más y con mayor preferencia del 99,0 % en peso o más. Si el contenido de enlaces 1,4 cis es inferior al 98,5 % en peso, puede que las propiedades mecánicas no sean suficientes, por ejemplo la resistencia a la tracción y alargamiento por tracción, resistencia a la rotura progresiva y resistencia a la abrasión de un caucho vulcanizado fabricado con el polímero de dieno conjugado. Aunque el límite superior del contenido de enlaces 1,4 cis no está limitado en especial, dicho límite superior será del 99,5 % en peso desde el punto de vista de la productividad práctica. El contenido de enlaces 1,4 cis del polímero de dieno conjugado puede ajustarse fácilmente controlando la temperatura de la polimerización.

10 (Mw/Mn)

15 La proporción (Mw/Mn) entre el peso molecular medio ponderal (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn) del polímero de dieno conjugado medidos por GPC es 2,5 o menos, con preferencia de 2,2 o menos y con mayor preferencia de 2,0 o menos. Si la proporción Mw/Mn es superior a 2,5, es posible que no sean suficientes las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado fabricado con el polímero de dieno conjugado, por ejemplo la resistencia a la tracción y alargamiento por tracción, resistencia a la rotura progresiva y resistencia a la abrasión. Aunque el límite inferior de la proporción Mw/Mn no está limitado en particular, la proporción Mw/Mn será de 0,5 o más desde el punto de vista de la productividad práctica. La proporción Mw/Mn del polímero de dieno conjugado puede ajustarse fácilmente controlando la proporción molar entre los componentes de (a) a (c) que forman parte de la composición de catalizador.

20 El contenido en enlace 1,2-vinilo del polímero de dieno conjugado de la presente forma de ejecución se sitúa con preferencia en el 0,3 % en peso o menos, con mayor preferencia entre el 0,1 y el 0,3 % en peso y con preferencia especial entre el 0,1 y el 0,15 % en peso. Si el contenido en enlace 1,2-vinilo es superior al 0,3 % en peso, es posible que no sean suficientes las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado fabricado con el polímero de dieno conjugado, por ejemplo la resistencia a la tracción, alargamiento por tracción, resistencia a la rotura progresiva y resistencia a la abrasión.

30 La viscosidad Mooney ( $ML_{1+4}$  (100°C)) del polímero de dieno conjugado se sitúa con preferencia entre 10 y 100 y con mayor preferencia entre 20 y 50. Si la viscosidad Mooney ( $ML_{1+4}$  (100°C)) es inferior a 10, es posible que no sean suficientes las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado fabricado con el polímero de dieno conjugado, por ejemplo la resistencia a la tracción, alargamiento por tracción, resistencia a la rotura progresiva y resistencia a la abrasión. Si la viscosidad Mooney ( $ML_{1+4}$  (100°C)) es superior a 100, entonces disminuye la procesabilidad durante la operación del amasado y las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado tienden a ser deficientes.

### 3. Composición de caucho

La composición de caucho consta del componente caucho (A) que contiene el polímero de dieno conjugado mencionado anteriormente. A continuación se describen los detalles.

35 ((A) Componente caucho)

40 El componente caucho (A) que forma parte de la composición de caucho contiene el polímero de dieno conjugado mencionado previamente. El contenido de polímero de dieno conjugado en el componente caucho (A) es con preferencia del 20 % en peso o más, con mayor preferencia del 30 % en peso o más y con preferencia especial del 40 % en peso o más. Si el contenido del polímero de dieno conjugado en el componente caucho (A) es inferior al 20 % en peso, tienden a ser insuficientes las suficientes las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado fabricado con el polímero de dieno conjugado, por ejemplo la resistencia a la tracción, alargamiento por tracción, resistencia a la rotura progresiva y resistencia a la abrasión.

45 El componente caucho (A) puede contener un solo tipo de polímero de dieno conjugado o puede contener dos o más tipos de polímero de dieno conjugado. El componente caucho (A) puede contener otros componentes además del polímero de dieno conjugado. Como ejemplos de componentes adicionales del caucho cabe mencionar al caucho natural, caucho sintético de isopreno, caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina, caucho de copolímero de etileno-dieno de  $\alpha$ -olefina, caucho de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, caucho de cloropreno y caucho de butileno halogenado así como las mezclas de estos cauchos. Una parte de estos componentes adicionales del caucho puede polifuncionalizarse para tener, por ejemplo, una estructura ramificada mediante el tratamiento con un modificador del tipo tetracloruro de estaño o tetracloruro de silicio.

50

((B) Sílice, negro de humo)

La composición de caucho contiene con preferencia (B) sílice y/o negro de humo (carbon black). Como ejemplos específicos de sílice cabe mencionar la sílice húmeda (ácido silícico hidratado), la sílice seca (anhídrido del ácido silícico), el silicato cálcico y el silicato de aluminio. Entre ellas es preferible la sílice húmeda, debido al efecto de mejora de la resistencia a la rotura y al efecto más notable de mantener tanto la característica de excelente tacto húmedo y excelente baja resistencia a la rodadura. Estas sílices pueden utilizarse a título individual o en combinación de dos o más.

Como ejemplos específicos de negro de humo cabe mencionar al SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF y SAF. Es preferible el negro de humo que tenga una absorción de yodo (IA) de 60 mg/g o más y una absorción de aceite de ftalato de dibutilo (DBP) de 80 ml/100 g o más. El efecto de mejora de nivel de tacto y la resistencia a la rotura se mejora empleando el negro de humo. Son especialmente preferidos el HAF, ISAF y SAF que son excelentes por su resistencia al desgaste. Estos negros de humo pueden utilizarse a título individual o en combinación de dos o más.

En la composición de caucho se emplean la sílice y/o el negro de humo (B) en una cantidad situada con preferencia entre 20 y 120 partes en peso por 100 partes en peso del componente caucho (A) y con mayor preferencia entre 25 y 100 partes en peso desde el punto de vista del refuerzo y del efecto de mejora de las demás propiedades asociadas con el refuerzo. Si la cantidad de la sílice y/o del negro de humo (B) es pequeña, el efecto de mejora de la resistencia a la rotura y similares tiende a ser insuficiente. Por otro lado, si la cantidad de la sílice y/o del negro de humo (B) es grande, entonces tiende a disminuir la procesabilidad de la composición de caucho.

Si se añade la sílice a la composición de caucho como carga de relleno para reforzar, es preferible mezclarla con un agente de condensación de tipo silano con el fin de aumentar el efecto de refuerzo. Como ejemplos de condensación de silano cabe mencionar el tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), trisulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trietoxisililetilo), tetrasulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trimetoxisililetilo), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltriethoxisilano, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 2-trietoxisililetil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazolilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropilbenzotiazolilo, monosulfuro de 3-trietoxisililpropilmetacrilato, monosulfuro de 3-trimetoxisililpropilmetacrilato, tetrasulfuro de bis(3-dietoximetilsililpropilo), 3-mercaptopropildimetoximetilsilano, tetrasulfuro de dimetoximetilsililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo y tetrasulfuro de dimetoximetilsililpropilbenzotiazolilo. Entre ellos, el polisulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) y tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazolilo son apropiados desde el punto de vista del efecto de mejora de las propiedades de refuerzo y similares. Estos agentes de condensación de silano pueden utilizarse a título individual o en combinación de dos o más.

Aunque la cantidad del agente de condensación de silano que se añade puede diferir en función del tipo de agente de condensación de silano que se emplee, es preferible una cantidad del 1 al 20 % en peso por el 100 % en peso de la sílice, siendo más preferible una cantidad comprendida entre el 3 y el 15 % en peso. Si la cantidad es inferior al 1 % en peso, puede ocurrir que el agente de condensación tenga dificultades para desplegar su efecto. Por otro lado, si la cantidad es superior al 20 % en peso, el componente caucho tiende a gelificar.

Se pueden añadir opcionalmente a la composición de caucho varios compuestos químicos, aditivos y similares, que se emplean habitualmente en la industria del caucho, en la medida en que no se trastorne el objetivo de la presente invención. Como compuestos químicos, aditivos y similares se pueden añadir opcionalmente a la composición de caucho de la presente forma de ejecución un agente de vulcanización, un acelerante de vulcanización, aceite para el proceso, un antioxidante, un agente antichamuscado, óxido de cinc, ácido esteárico y similares.

La composición de caucho puede fabricarse amasando en una amasadora de tipo abierto, por ejemplo una amasadora de rodillos o en una amasadora de tipo cerrado, por ejemplo una mezcladora Banbury. La composición de caucho puede aplicarse a varios artículos de caucho por vulcanizado después del moldeo. La composición de caucho es idónea para las aplicaciones de neumáticos, por ejemplo la banda de rodadura del neumático, las capas interiores de la rodadura, las carcasas, las paredes laterales y los bordes reforzados y otros artículos industriales, como son los amortiguadores de vibraciones de caucho, los materiales de guardabarros, cintas transportadoras, mangueras y similares. La composición de caucho es especialmente apropiada para el caucho de rodadura de neumático.

### Ejemplos

La presente invención se describe a continuación con detalle mediante ejemplos. Nótese que la presente invención no se limita a los ejemplos siguientes. En los ejemplos, la "parte" o "partes" significan "partes en peso" y el "%" significa "% en peso", a menos que se indique otra cosa. A continuación se describen métodos para medir los valores de varias propiedades y para evaluar las características.

Viscosidad Mooney ( $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}C$ ): se mide en estas condiciones: tiempo de precalentamiento de 1 minuto y tiempo de medición de 4 minutos a una temperatura de  $100^{\circ}C$ .

Distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ): se mide empleando un cromatógrafo de infiltración a través de gel ("HLC-8120GPC" fabricado por Tosoh Corp.) y empleando como detector un refractómetro diferencial en las condiciones siguientes.

columna: "GMHXL" fabricada por Tosoh Corp.

fase móvil: tetrahidrofurano.

Contenido de enlaces 1,4 cis (%), contenido de enlace 1,2-vinilo (%): el análisis RMN- $H^1$  se realiza para medir las intensidades de señal entre 5,30 y 5,50 ppm (enlace 1,4) y entre 4,80 y 5,01 ppm (enlace 1,2). A partir de los resultados se calcula la proporción entre el enlace 1,4 y el enlace 1,2 en el polímero. Se realiza además un análisis RMN- $C^{13}$  para medir las intensidades de señal en 27,5 ppm (enlace 1,4 cis) y 32,8 ppm (enlace 1,4 trans). A partir de los resultados se calcula la proporción entre el enlace 1,4 cis y el enlace 1,4 trans en el polímero. A partir de estas proporciones se calcula el contenido de enlaces 1,4 cis (%) y el contenido de enlaces 1,2-vinilo (%).

Resistencia a la tracción ( $T_B$  (MPa)), módulo 300% ( $M_{300}$  (MPa)): se miden la resistencia a la tracción ( $T_B$  (MPa)) y el módulo 300% ( $M_{300}$  (MPa)) con arreglo a la norma JIS K6301.

Resistencia a la rotura progresiva: se forma una incisión de 0,5 mm en el centro de una probeta del nº 3 especificada en la norma JIS K6251-1993. Se aplica repetidamente a temperatura ambiente una tensión A100% para determinar el número de veces que puede aplicarse dicha tensión para conseguir que la probeta se rompa en dos. Los resultados se convierten en índices tomando como 100 el número de veces determinado que se obtiene para el caucho vulcanizado del ejemplo comparativo 3. Cuando mayor sea el índice, tanto mejor será la resistencia al desgarro progresivo.

Resistencia al desgaste: se mide la cantidad de desgaste (g) empleando un abrasímetro de tipo Lambourn (fabricado por Shimada Giken Co., Ltd.) en una relación de deslizamiento del 60% a temperatura ambiente con arreglo a la norma JIS K6246. Los resultados se convierten en índice tomando como 100 la cantidad determinada de desgaste que se obtiene para el caucho vulcanizado del ejemplo comparativo 3. Cuando mayor es el índice, tanto mejor es la resistencia al desgaste.

#### Ejemplo 1

En un autoclave de 5 l, cuya atmósfera interior se reemplaza por nitrógeno, se introducen 2,4 kg de ciclohexano y 300 g de 1,3-butadieno. Se introducen también en el autoclave una composición de catalizador (átomo de yodo/compuesto que contiene un elemento de las tierras raras (proporción molar) = 2,0) obtenido por reacción de una solución de versatato de neodimio en ciclohexano ( $Nd(ver)_3$ ) (0,18 mmoles), una solución de metil-alumoxano (MAO) en tolueno (1,8 mmoles), diisobutilaluminio hidrogenado ( $AlBu_2H$ ) (5,3 mmoles) y una solución de yoduro de trimetilsililo en tolueno ( $Me_3SiI$ ) (0,36 mmoles) con 1,3-butadieno en una cantidad de 5 veces los moles de neodimio y calentando a  $50^{\circ}C$  durante 30 minutos, y se efectúa la reacción de polimerización del 1,3-butadieno a  $30^{\circ}C$  durante 2 horas. Después, para terminar la reacción de polimerización se añade una solución metanólica que contiene el 2,4-di-tert-butil-p-cresol (1,5 g). Se elimina el disolvente por arrastre de vapor y se seca el residuo en un rotavapor a  $110^{\circ}C$ , obteniéndose 295 g de polímero. La viscosidad Mooney ( $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}C$ ) del polímero resultante es de 32, la distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) es de 1,7, el contenido de enlaces 1,4 cis es del 99,5 % en peso y el contenido de enlaces 1,2-vinilo es del 0,17 % en peso.

En un molino de plásticos se amasan 100 partes del polímero obtenido, 50 partes de negro de humo HAF, 3 partes de óxido de cinc, 2 partes de ácido esteárico, 1 parte de un antioxidante (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 0,8 partes de acelerante de vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenoamida) y 1,5 partes de azufre. Se prevulcaniza la mezcla amasada a  $145^{\circ}C$  para obtener el caucho vulcanizado. El caucho vulcanizado resultante tiene una resistencia a la tracción ( $T_B$ ) de 21,2 MPa, un módulo 300% ( $M_{300}$ ) de 9,6 MPa, una resistencia a la rotura progresiva (índice) de 181 y una resistencia al desgaste (índice) de 138.

(Ejemplos de 2 a 6 y ejemplos comparativos 1 y 2)

Se obtienen los polímeros del modo descrito en el ejemplo 1 excepto que ahora se emplean los componentes de las composiciones de catalizador y las condiciones de polimerización (temperatura y tiempo) recogidos en la tabla 1. Los rendimientos de los polímeros obtenidos se representan en la tabla 1. Los valores de varias propiedades de los polímeros obtenidos se recogen en la tabla 3. Se obtienen los cauchos vulcanizados empleando los polímeros según las composiciones recogidas en la tabla 2 por amasado y vulcanizado en prensa. Los valores de las diversas propiedades de los cauchos vulcanizados se recogen en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 3

Como polímero del ejemplo comparativo 3 se emplea un caucho de polibutadieno ("BR01" fabricado por JSR Corp.). Los valores de las diversas propiedades del polímero se recogen en la tabla 3. Se obtiene el caucho vulcanizado empleando el polímero que se ajusta a la composición recogida en la tabla 2 por amasado y vulcanización en prensa. Los valores de las diversas propiedades de los cauchos vulcanizados se recogen en la tabla 3.

5

Tabla 1

	compuesto elem. tierra rara		aluminóxano		comp. org. aluminio		comp. yodado		(prop. molar) átomo yodado/comp. elem. tierra rara	temp. polimer. (°C)	tiempo polimer. (h)	rendimiento de polímero (g)	
	tipo	cantidad (mmoles)	tipo	cantidad (mmoles)	tipo	cantidad (mmoles)	tipo	cantidad (mmoles)					
ejemplo	1	Nd(ver) <sub>3</sub>	0,18	MAO	1,8	AlBu <sub>2</sub> H	5,3	Me <sub>3</sub> SiI	0,36	2,0	30	2	295
	2	Nd(ver) <sub>3</sub>	0,18	MAO	1,8	AlBu <sub>2</sub> H	4,8	Me <sub>3</sub> SiI	0,36	2,0	50	2	295
	3	Nd(ver) <sub>3</sub>	0,18	MAO	1,8	AlBu <sub>2</sub> H	7,3	Me <sub>3</sub> SiI	0,36	2,0	-10	2	50
	4	Nd(ver) <sub>3</sub>	0,18	MAO	1,8	AlBu <sub>2</sub> H	6,5	Me <sub>3</sub> SiI	0,008	0,4	30	2	170
	5	Nd(ver) <sub>3</sub>	0,18	MAO	1,8	AlBu <sub>2</sub> H	6,5	Me <sub>3</sub> SiI	0,6	3,3	30	2	190
	6	Nd(ver) <sub>3</sub>	0,18	MAO	1,8	AlBu <sub>2</sub> H	5,3	Et <sub>2</sub> AlI	0,36	2,0	30	2	280
ejemplo comparativo	1	Nd(ver) <sub>3</sub>	0,18	MAO	1,8	Al(i-Bu) <sub>2</sub> H	5,3	Me <sub>3</sub> SiCl	0,36	-	30	2	295
	2	Nd(ver) <sub>3</sub>	0,18	MAO	9	Al(i-Bu) <sub>2</sub> H	3,7	Me <sub>3</sub> SiCl	0,36	-	30	2	295
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 2

composición	partes
polímero	100
negro de humo HAF	50
óxido de cinc	3
ácido esteárico	2
antioxidante <sup>*1</sup>	1
acelerante de vulcanización <sup>*2</sup>	0,8
azufre	1,5
<sup>*1</sup> = N-isopropil-N'-fenil-p-fenileno-diamina	
<sup>*2</sup> = N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfeno-amida	

Tabla 3

		propiedades del polímero				propiedades del caucho vulcanizado			
		viscosidad Mooney (ML <sub>1+4</sub> 100°C)	distrib. pesos molec. (Mw/Mn)	contenido enlaces 1,4-cis (%)	contenido enlaces 1,2-vinilo (%)	T <sub>B</sub> (MPa)	M <sub>300</sub> (MPa)	resist. rotura progresiva (índice)	resist. desgaste (índice)
ejemplo	1	32	1,7	99,5	0,17	21,2	9,6	181	138
	2	37	1,5	99,1	0,25	20,4	9,1	174	131
	3	29	1,9	99,7	0,11	21,5	9,9	195	146
	4	34	1,9	99,2	0,22	20,3	9,0	172	129
	5	33	1,8	98,8	0,24	20,4	9,1	173	130
	6	29	2,0	98,8	0,33	19,7	8,7	164	124
ejemplo comparativo	1	30	3,7	98,2	0,35	19,3	8,3	153	109
	2	36	2,8	96,8	0,87	18,9	8,1	143	112
	3	45	4,8	94,5	2,52	16,3	7,5	100	100

- 5 Tal como se recoge en la tabla 3, es claro que los polímeros de dieno conjugado de los ejemplos de 1 a 6 tienen una distribución estrecha de pesos moleculares, un alto contenido de enlaces 1,4 cis y un bajo contenido de enlaces 1,2-vinilo si se comparan con los copolímeros de dieno conjugado de los ejemplos comparativos de 1 a 3. Es también claro que el caucho vulcanizado fabricado con los copolímeros de dieno conjugado de los ejemplos de 1 a 6 tienen propiedades mecánicas excelentes, por ejemplo resistencia a la tracción y módulo, resistencia a la rotura progresiva y resistencia al desgaste.
- 10 Se ha confirmado en especial que debido a la inclusión del compuesto yoduro metálico representado por la fórmula general R<sup>4</sup><sub>n</sub>XI<sub>m</sub> (c1) o el compuesto hidrocarburo yodado (c2) representado por la fórmula general R<sup>5</sup>I como componente (c), los copolímeros de dieno conjugado de los ejemplos de 1 a 5 presentan un contenido de enlaces 1,2-vinilo del 0,3 % en peso o menos y propiedades mecánicas excelentes, por ejemplo resistencia a la tracción y módulo, excelente resistencia a la rotura progresiva y excelente resistencia al desgaste.
- 15 Ejemplos de referencia 7 y 8 y ejemplos comparativos 4 y 5)

Se obtienen cauchos vulcanizados en cada caso empleando el polímero del ejemplo 1, 2 ó de los ejemplos comparativos 1 ó 3 con arreglo a las composiciones recogidas en la tabla 4 por amasado y vulcanización en prensa. Los valores de las diversas propiedades de los cauchos vulcanizados se recogen en la tabla 5.

Tabla 4

composición	partes
polímero	40
caucho natural	60
negro de humo HAF	50
óxido de cinc	3
ácido esteárico	2
antioxidante <sup>*1</sup>	1
acelerante de vulcanización <sup>*2</sup>	0,8
azufre	1,5
<sup>*1</sup> = N-isopropil-N'-fenil-p-fenileno-diamina	
<sup>*2</sup> = N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfeno-amida	

Tabla 5

	polímero	propiedades del caucho vulcanizado			
		T <sub>B</sub> (MPa)	M <sub>300</sub> (MPa)	resist. rotura progresiva (índice)	resist. desgaste (índice)
ejemplo 9	ejemplo 1	24,9	13,7	151	128
ejemplo 10	ejemplo 2	25,4	13,3	141	122
ej. compar. 4	ej. compar. 1	23,9	12,8	121	114
ej. compar. 5	ej. compar. 3	23,4	12,2	100	100

5 Tal como se recoge en la tabla 5, queda claro que los cauchos vulcanizados fabricados con composiciones que contienen copolímeros de dieno conjugado de los ejemplos de referencia 7 y 8, mezclados en cada caso con caucho natural, tienen propiedades mecánicas excelentes, por ejemplo resistencia a la tracción y módulo, resistencia a la rotura progresiva y resistencia al desgaste si se compara con los cauchos vulcanizados fabricados con las composiciones que contienen los copolímeros de dieno conjugado de los ejemplos comparativos 4 ó 5.

#### Aplicabilidad industrial

10 La composición de caucho que contiene el polímero de dieno conjugado de la presente invención puede emplearse de modo conveniente para aplicaciones de neumáticos, por ejemplo las bandas de rodadura de neumático, las capas interiores de las bandas de rodadura, las carcasas, las paredes laterales y los bordes reforzados, así como cauchos amortiguadores de vibraciones, espolones (parachoques), cintas transportadoras y mangueras. La composición de caucho especialmente preferida es un caucho de banda de rodadura de neumático.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un polímero de dieno conjugado que consiste en un paso de polimerización en el que se obtiene un polímero de dieno conjugado, que tiene un contenido de enlaces 1,4 cis del 98,5 % en peso o más y una proporción (Mw/Mn) entre el peso molecular medio ponderal (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn) medidos por cromatografía de infiltración a través de gel de 2,5 o menos, realizando una reacción de polimerización de compuestos dieno conjugado empleando una composición de catalizador que contiene los siguientes componentes de (a) a (c):
- 5
- componente (a): un compuesto que contiene un elemento de las tierras raras, que contiene por lo menos un elemento de las tierras raras que tiene un número atómico de 57 a 71 en la Tabla Periódica o un producto de reacción del compuesto que contiene un elemento de las tierras raras con una base de Lewis,
- 10
- componente (b): un aluminóxano y/o un compuesto orgánico de aluminio representado en la fórmula general  $AlR^1R^2R^3$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  significan en cada caso un grupo hidrocarburo, igual o diferente, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno y  $R^3$  significa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que es igual o diferente de  $R^1$  y  $R^2$  y
- 15
- componente (c): un compuesto yodado que consta de (c1) un yoduro metálico representado en la fórmula general  $R^4_nXl_m$ , en la que  $R^4$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o a átomo de hidrógeno, X es Si o Al, n es un número entero de 0 a 3 y m es un número entero de 0 a 4, o (c2) un hidrocarburo yodado representado en la fórmula general  $R^5I$ , en la que  $R^5$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
2. El proceso para producir un polímero de dieno conjugado según la reivindicación 1, en el que el contenido de 1,2-vinilo del polímero de dieno conjugado obtenido es del 0,3 % en peso o menos.
- 20
3. El proceso para producir un polímero de dieno conjugado según la reivindicación 1 ó 2, en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 10°C o superior.
4. El proceso para producir un polímero de dieno conjugado según uno cualquiera de reivindicaciones de 1 a 3, en el que la proporción molar entre el átomo de yodo contenido en el componente (c) y el componente (a), (átomo de yodo)/(componente (a)), se sitúa entre 0,5 y 3.
- 25
5. El proceso para producir un polímero de dieno conjugado según uno cualquiera de reivindicaciones de 1 a 4, en el que el componente (c) es (c1) un yoduro metálico representado por la fórmula general  $R^4_nXl_m$  (en la que  $R^4$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o a átomo de hidrógeno, X es Si o Al, n es un número entero de 0 a 3 y m es un número entero de 0 a 4), o (c2) un hidrocarburo yodado representado en la fórmula general  $R^5I$  (en la que  $R^5$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono).
- 30