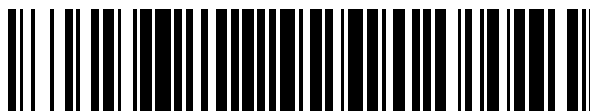


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 161**

51 Int. Cl.:

C08F 36/06 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04746273 .4**

96 Fecha de presentación: **23.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1637548**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

54 Título: **Polímero de butadieno y procedimiento para producirlo, y composición de caucho y neumático que la comprende o fabricado a partir de ella**

30 Prioridad:
25.06.2003 JP 2003181042

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.10.2012

73 Titular/es:
**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:
**SUZUKI, EIJU;
OZAWA, YOICHI;
OHMURA, TETSUYA y
KURAZUMI, JUNKO**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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).

ES 2 389 161 T3

DESCRIPCIÓN

Polímero de butadieno y procedimiento para producirlo, y composición de caucho y neumático que la comprende o fabricado a partir de ella.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un polímero basado en butadieno y a un método para producir el mismo así como también a una composición de caucho y a un neumático que contienen el mismo, y más particularmente a un polímero basado en butadieno capaz de mejorar la resistencia al desgaste, la resistencia a la propagación de fisuras y la resistencia al deterioro por ozono de la composición de caucho y el neumático sin deteriorar la operabilidad de la composición de caucho.

10 Técnica anterior

- Hasta ahora, se ha comprobado que el polímero basado en butadieno tal como poli-butadieno o similar es un caucho que presenta excelentes propiedades térmicas y mecánicas, y se usa ampliamente en varios campos. En particular, el polímero basado en butadieno que presenta un contenido elevado de enlace cis-1,4 en la unidad de monómero de butadieno es excelente en cuanto a propiedades mecánicas, de manera que la técnica de producción del polímero
15 basado en butadieno que presenta un elevado contenido de enlace cis-1,4 está siendo objeto de intenso estudio y se encuentra en desarrollo. Por ejemplo, se conoce un sistema de catalizador compuesto formado principalmente por un compuesto de un metal de transición tal como níquel, cobalto, titanio o similar, como catalizador para la producción del polímero basado en butadieno, y algunos sistemas se usan industrialmente como catalizadores de polimerización para butadieno.

- 20 De igual forma, se desarrolla un sistema de catalizador compuesto que comprenden un compuesto de metal de las tierras raras y un compuesto organometálico del Grupo I-III como catalizador capaz de producir el polímero basado en butadieno que presenta un elevado contenido de enlace cis-1,4 y que presenta una excelente actividad de polimerización. Por ejemplo, se sabe que cuando se usa un sistema de catalizador que comprende un compuesto de neodimio y metil-aluminoxano, se puede llevar a cabo la polimerización con elevada reactividad y se obtiene un
25 polímero de dieno conjugado que presenta una distribución estrecha de peso molecular. No obstante, el polímero obtenido por medio de este método no presente un contenido suficientemente elevado de enlace cis-1,4 y también el contenido de vinilo tampoco es suficientemente elevado, de manera que las propiedades todavía resultan insuficientes.

- El documento JP-A-2001-48940 describe que el polímero basado en butadieno que presenta un contenido de enlace cis-1,4 muy elevado se obtiene por medio de polimerización de butadieno en un sistema de catalizador que
30 comprende un compuesto de metal de las tierras raras, un compuesto organometálico del Grupo I-III y un compuesto iónico formado por un catión y un anión no coordinado. En este caso, no obstante, existen problemas con respecto al uso de un compuesto especial tal como $\text{Nd}(\text{OCOC}\text{Cl}_3)_3$ o similar como compuesto de metal de las tierras raras ya que este compuesto presenta una baja actividad de polimerización. De igual forma, debido que se usa RMN como
35 medición de la micro-estructura de JP-A-2001-48940, el error del contenido de enlace de vinilo es particularmente grande y además el valor del contenido de enlace de vinilo en el polímero de butadieno resultante es grande, de manera que la composición de caucho que contiene dicho polímero basado en butadieno resulta insuficiente en la mejora de las propiedades, en comparación con la composición de caucho que contiene el polímero de butadieno convencional. Además, el polímero basado en butadieno obtenido por medio de este método tiende a ampliar la
40 distribución de peso molecular a medida que el contenido de enlace de vinilo se hace más pequeño, de manera que no se pueden obtener polímeros basados en butadieno en los que el contenido de enlace de vinilo sea suficientemente bajo y la distribución de peso molecular se encuentre dentro de un intervalo especificado.

- De igual forma, el documento JP-A-2002-241420 describe que el polímero basado en butadieno que presenta un contenido elevado de enlace cis-1,4 se obtiene por medio de polimerización de butadieno en un sistema de
45 catalizador que comprende una sal de metal de las tierras raras que consiste en un metal de las tierras raras, un componente libres de átomo de halógeno y un componente que contiene átomo de halógeno y aluminoxano. En este caso, no obstante, existen problemas tales como que se use un catalizador especial tal como una sal de bis(ácido tricloroacético)(ácido versático)neodimio, la actividad de polimerización de dicha sal de neodimio sea baja y la productividad industrial sea reducida. Además, el documento JP-A-2002-241420 no examina el contenido de enlace de vinilo del polímero en modo alguno.
50

- En Aida, Hou, Nishimura, Doi, Kurakado, Horiuchi y Wakatsuki, Macromol. Rapid. Commun. 2003, vol. 24, pp. 179-184 se describe que la obtención de un polímero basado en polibutadieno que presenta un elevado contenido de enlace cis-1,4 por medio de polimerización de butadieno en un sistema de catalizador que comprende un complejo de metaloceno de un compuesto de gadolinio. En este caso, no obstante, existen problemas como que la
55 distribución de peso molecular del polímero que presenta un elevado contenido de enlace cis-1,4 es muy bajo de no más que 1,5, la composición de caucho que contiene dicho polímero resulta pobre en cuanto a operabilidad, es difícil de moler y no puede desarrollar propiedades excelentes. De igual forma, el polímero basado en butadieno que presenta un elevado contenido de enlace cis-1,4 obtenido por medio de este método es demasiado elevado en

cuanto a peso molecular y presenta el problema de que la operabilidad resulta muy pobre en la máquina convencional de trabajo de caucho. Además, no se describen medios para controlar el peso molecular en la referencia anterior de Aida et al, de manera que la practicidad resulta reducida. También se describen métodos para la producción de un polímero de dieno conjugado en JP05059103, US4429089, WO03/097708, EP0846707, US6046266 y 6451934.

Descripción de la invención

Por tanto, es un objeto de la invención proporcionar un polímero basado en butadieno que presenta un contenido elevado de enlace cis-1,4, un contenido bajo de enlace de vinilo e intervalos particulares de peso molecular y de distribución de peso molecular. Es otro objeto de la invención proporcionar una composición de caucho que contiene dicho polímero basado en butadieno y que presente excelente resistencia al desgaste, resistencia a la propagación de fisuras, resistencia al deterioro por ozono y operabilidad y un neumático que use dicha composición de caucho en al menos cualquier miembro.

Los inventores han llevado a cabo varios estudios para lograr los objetivos anteriores y han encontrado que el polímero basado en butadieno que presente un elevado contenido en enlace cis-1,4, un bajo contenido en enlace de vinilo e intervalos particulares de peso molecular y distribución de peso molecular se obtiene por medio de polimerización de monómeros que incluyen butadieno en un catalizador especificado al tiempo que se controla la temperatura de reacción y además la composición de caucho que contiene dicho polímero basado en butadieno presenta una excelente resistencia al desgaste, resistencia a la propagación de fisuras, resistencia al deterioro por ozono y operabilidad, y como resultado de ello, se ha logrado la invención.

Es decir, la invención es un polímero basado en butadieno que presenta una unidad de monómero de 1,3-butadieno, que se caracteriza por que el contenido de enlace cis-1,4 y el contenido de enlace de vinilo en la unidad de monómero de 1,3-butadieno, medidos según espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier (FT-IR) no es menor que 98,0 % y no más que 0,3 %, respectivamente, y la proporción (Mw/Mn) de peso molecular expresado en peso (Mw) con respecto al peso molecular expresado en número (Mn) es de 1,6-3,5. En este caso, el contenido de enlace cis-1,4 y el contenido de enlace de vinilo que definen del polímero basado en butadieno de la invención son valores medidos por medio de FT-IR, que se miden de forma concreta por medio del método siguiente.

Análisis de micro-estructuras por medio de FT-IR

Por medio del uso de disulfuro de carbono como blanco en la misma célula, se mide el espectro de permeabilidad de FT-IR a una concentración de 5 mg/ml en el disulfuro de carbono. En el presente espectro, cuando el valor del pico próximo a 1130 cm⁻¹ es a y valor del valle próximo a 967 cm⁻¹ es b, un valor valle próximo a 911 cm⁻¹ es c y un valor valle próximo a 736 cm⁻¹ es d, los valores de e, f y g proceden de la siguiente representación matricial (III):

$$\begin{bmatrix} 1,7455 & 0 & -0,0151 \\ -0,0454 & 0,4292 & -0,0129 \\ -0,007 & 0 & 0,3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \quad \dots \dots (III)$$

y entonces el contenido de enlace cis-1,4, el contenido de enlace trans-1,4 y el contenido de enlace de vinilo se calculan por medio del uso de estos valores de acuerdo con las siguientes ecuaciones (IV), (V) y (VI):

$$(\text{contenido de enlace cis-1,4}) = e/(e+f+g) \times 100 (\%) \quad \dots \dots (IV)$$

$$(\text{contenido de enlace trans-1,4}) = f/(e+f+g) \times 100 (\%) \quad \dots \dots (V)$$

$$(\text{contenido de enlace de vinilo}) = g/(e+f+g) \times 100 (\%) \quad \dots \dots (VI)$$

Además, el valor pico a próximo a 1130 cm⁻¹ en el espectro anterior indica una línea de base, y el valor de valle b próximo a 967 cm⁻¹ indica un enlace trans-1,4, y el valor pico c próximo a 911 cm⁻¹ indica un enlace de vinilo y el valor valle de próximo a 736 cm⁻¹ indica un enlace cis-1,4.

Hasta ahora, como análisis de la micro-estructura de la unidad de monómero de 1,3-butadieno en el polímero basado en butadieno se ha conocido la medición del contenido de enlace cis-1,4, el contenido de enlace trans-1,4 y el contenido de enlace de vinilo por medio de RMN-¹H y RMN-¹³C. No obstante, en el resultado medido por medio de RMN-¹³C, el contenido de enlace de vinilo se encuentra sub-estimado para dar un valor menor que el valor actual. Por el contrario, debido que el polímero basado en butadieno de la invención se caracteriza por tener un contenido elevado de enlace cis-1,4 y un contenido de enlace de vinilo muy bajo, se mide por medio del método de FT-IR en el cual la precisión de medición del contenido de enlace de vinilo es elevada.

En una realización preferible del polímero basado en butadieno de la invención, el contenido de enlace cis-,14 y el

contenido de enlace de vinilo satisfacen la relación de la siguiente ecuación (I):

$$(\text{contenido de vinilo}) \leq 0,25 \times ((\text{contenido de enlace cis-},14\text{-}97)(\%)) \quad \dots (I)$$

En otra realización preferible del polímero basado en butadieno de la invención, la relación (Mw/Mn) de peso molecular medio expresado en peso (Mw) con respecto a peso molecular medio expresado en número (Mn) es de 1,6-2,7.

Es preferible que el polímero basado en butadieno de la invención consista en 80-100 % en masa de unidad de monómero de 1,3-butadieno y 20-0 % en masa de otra unidad de monómero capaz de copolimerizar con 1,3-butadieno. En este caso, es más preferible que el polímero basado en butadieno de la invención sea polibutadieno formado únicamente por una unidad de monómero de 1,3-butadieno.

Además, es preferible que el polímero basado en butadieno de la invención tenga un peso molecular medio expresado en número (Mn) de 100.000-500.000, preferentemente de 150.000-300.000.

De igual forma, el método de producción de polímero basado en butadieno de la invención se caracteriza por que tiene lugar la polimerización de monómeros que al menos contienen 1,3-butadieno a una temperatura no mayor que 25 °C en presencia de un sistema de catalizador que comprenden un componente (A): un compuesto que contiene un elemento de las tierras raras de número atómico 57-71 de la Tabla Periódica o un producto de reacción de dicho compuesto con una base de Lewis, que se escoge entre el grupo que consiste en carboxilatos, complejos de β-dicetona, fosfatos y fosfitos de dichos elementos de las tierras raras; un componente (B): un compuesto de organoaluminio representado por medio de la siguiente fórmula general (II):



(en la que R¹ y R² son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarburo que presenta un número de carbonos de 1-10 o un átomo de hidrógeno y R³ es un grupo hidrocarburo que presenta un número de carbonos de 1-10 con la condición de que R³ pueda ser el mismo o diferente de R¹ o R²); y

un componente (C): al menos un ácido de Lewis, un compuesto de complejo de un compuesto de halógeno de metal y una base de Lewis y un compuesto orgánico que contiene un halógeno activo.

En una realización preferida del método de producción del polímero basado en butadieno de la invención, el compuesto que contiene el elemento de las tierras raras en el componente (A) es una sal de neodimio soluble en un disolvente de hidrocarburo, y de manera más preferible es un carboxilato de neodimio ramificado o un producto de reacción de dicha sal con una base de Lewis.

En otra realización preferida del método de producción del polímero basado en butadieno de la invención, el sistema de catalizador además contiene el componente (D): un aluminóxano. En este caso, es más preferible que el sistema de catalizador se prepare previamente en presencia del componente (A), componente (B), componente (C), componente (D) y un monómero de dieno conjugado.

Además, la composición de caucho de la invención se caracteriza por que el componente de caucho contiene no menos que 10 % en peso de polímero basado en butadieno.

Es preferible que la composición de caucho de la invención se someta a formación de compuesto con no menos que 10 partes en masa de una sustancia de relleno basada en 100 partes en masa del componente de caucho. De igual forma, es preferible que la composición de caucho sea apta para reticulación con azufre.

Además, el neumático de la invención se caracteriza por que la composición de caucho se usa en cualquier miembro del neumático.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación se describe la invención con más detalle.

Polímero basado en butadieno

El polímero basado en butadieno de la invención contiene una unidad de monómero de 1,3-butadieno, y se caracteriza por que el contenido de enlace cis-1,4 y el contenido de enlace de vinilo en la unidad de monómero de 1,3-butadieno, medido por medio de espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier (FT-IR) no es menor que 98,0 % y no más que 0,3 %, respectivamente, y la proporción (Mw/Mn) de peso molecular medio expresado en peso (Mw) con respecto a peso molecular medio expresado en número (Mn) es de 1,6-3,5. Debido a que el polímero basado en butadieno presenta un elevado contenido de enlace cis-1,4 en la unidad de monómero de 1,3-butadieno y bajo contenido de enlace de vinilo en comparación con el polímero convencional basado en butadieno, la cristalinidad de extensión es considerablemente elevada, y se pueden mejorar en gran medida la resistencia al desgaste, la resistencia a la proliferación de fisuras y la resistencia al deterioro por ozono de la composición de caucho, por medio de la formación de compuestos de dicho polímero basado en butadieno en el interior para dar

lugar a una composición de caucho. De igual forma, debido a que la proporción (Mw/Mn) de peso molecular medio expresado en peso (Mw) con respecto a peso molecular medio expresado en número (Mn) en el polímero basado en butadieno se encuentra en el intervalo anterior, incluso cuando el polímero basado en butadieno se somete a formación de compuesto para dar lugar a la composición de caucho, la molienda resulta sencilla sin deteriorar la operabilidad de la composición de caucho y es posible mejorar de forma suficiente las propiedades de la composición de caucho.

En el polímero basado en butadieno de la invención, el contenido de enlace cis-1,4 no es menor que 98,0 % y el contenido de enlace de vinilo no es mayor que 0,3 %. Cuando el contenido de enlace cis-1,4 es menor que 98,0 %, o cuando el contenido de enlace de vinilo supera 0,3 %, la cristalinidad de extensión del polímero basado en butadieno resulta insuficiente y el efecto de mejora de la resistencia al desgaste, resistencia a la proliferación de fisuras y la resistencia al deterioro por ozono de la composición de caucho resultan pequeñas. De igual forma, es preferible que el contenido de enlace cis-1,4 y el contenido de enlace de vinilo del polímero basado en butadieno satisfagan la relación entre la siguiente ecuación (I):

$$(\text{contenido de vinilo}) \leq 0,25 \times (\text{contenido de enlace cis-1,4} - 97)(\%) \quad \dots\dots (I)$$

En este caso, se mejora más la cristalinidad de extensión del polímero basado en butadieno y se pueden mejorar más la resistencia al desgaste, la resistencia a la proliferación de fisuras y la resistencia al deterioro de ozono de la composición de caucho por medio de formación de compuesto de dicho polímero basado en butadieno para dar lugar a una composición de caucho.

En el polímero basado en butadieno de la invención, la proporción (Mw/Mn) de peso molecular medio expresado en peso con respecto a peso molecular medio expresado en número (Mn), es decir se requiere que la distribución de peso molecular (Mw/Mn) sea de 1,6-3,7, y es preferible que sea de 1,6-2,7. En este caso, el peso molecular medio expresado en peso (Mw) y el peso molecular medio expresado en número (Mn) son valores convertidos a poliestireno tal y como se mide por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC). Cuando la distribución de peso molecular (Mw/Mn) del polímero basado en butadieno es menor que 1,6, la operabilidad de la composición de caucho que contiene dicho polímero basado en butadieno se ve deteriorada y la molienda resulta difícil y no es posible mejorar las propiedades de la composición de caucho de manera suficiente. Mientras tanto, cuando la distribución de peso molecular del polímero basado en butadieno supera 3,5, se mejora la viscosidad de la composición de caucho en estado no curado, pero el deterioro de las propiedades de caucho en forma de pérdida por histéresis y similares se hace grande de manera no deseada.

En el polímero basado en butadieno de la invención, preferentemente, el peso molecular medio expresado en número (Mn) es de 100.000-500.000, más preferentemente de 150.000-300.000. Cuando el peso molecular medio expresado en número del polímero basado en butadieno es menor que 100.000, el módulo de elasticidad en el vulcanizado se reduce y la pérdida por histéresis aumenta y además se produce el deterioro de la resistencia al desgaste, mientras que cuando supera 500.000, la operabilidad de la composición de caucho que contiene dicho polímero basado en butadieno se ve deteriorada y la molienda se vuelve difícil y no se pueden mejorar de forma suficiente las propiedades de la composición de caucho.

En el polímero basado en butadieno de la invención, es preferible que la unidad de monómero de 1,3-butadieno sea de 80-100 % en masa y la otra unidad de monómero capaz de copolimerizar con 1,3-butadieno sea de 20-0 % en masa. Cuando el contenido de la unidad de monómero de 1,3-butadieno en el polímero es menor que 80 % en masa, el contenido de enlace 1,4-cis basado en el total del polímero se reduce y el efecto de la invención apenas se desarrolla. Además, es preferible que el polímero basado en butadieno esté formado únicamente por monómero de 1,3-butadieno, y es particularmente preferido que sea caucho de polibutadieno (BR).

Como otro monómero capaz de copolimerizar con 1,3-butadieno se mencionan, por ejemplo, un monómero de dieno conjugado que presenta un número de carbonos de 5-8, un monómero de vinilo aromático y similares. Entre ellos, se prefiere un monómero de dieno conjugado que tiene un número de carbonos de 5-8. Como monómero de dieno conjugado que presenta un número de carbonos de 5-8 se mencionan 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno y similares. Como monómero de vinilo aromático se mencionan estireno, p-metilestireno, α-metilestireno, vinilnaftaleno y similares.

Método de producción de polímero basado en butadieno

El polímero basado en butadieno se obtiene por medio de polimerización de monómeros que al menos incluyen 1,3-butadieno a una temperatura no mayor que 25 °C, en presencia de un sistema de catalizador que comprende componentes (A), (B) y (C) como se mencionan con detalle a continuación. Como monómero, se mencionan 1,3-butadieno y los otros monómeros anteriores capaces de polimerizar con 1,3-butadieno.

El componente (A) del sistema de catalizador usado en la producción del polímero basado en butadieno de la invención es un compuesto que contiene un elemento de las tierras raras de número atómico 57-71 de la Tabla Periódica, o un producto de reacción de dicho compuesto con una base de Lewis. Entre los elementos de las tierras raras de número atómico 57-71, se prefieren neodimio, praseodimio, cerio, lantano, gadolinio y sus mezclas, siendo neodimio particularmente preferido.

Como compuesto que contiene un elemento de las tierras raras, se prefiere una sal soluble en un disolvente de hidrocarburo y se escoge entre caboxilatos, complejos de β -dicetona, fosfatos y fosfitos de los anteriores elementos de las tierras raras. Entre ellos, se prefieren los carboxilatos y los fosfatos y se prefieren de forma particular los carboxilatos. Como disolvente de hidrocarburos se mencionan hidrocarburos alifáticos saturados que presentan un número de carbonos de 4-10 tales como butano, pentano, hexano, heptano y similares; hidrocarburos alicíclicos saturados que presenta un número de carbonos de 5-20 tal como ciclopentano, ciclohexano y similares; monoolefinas tales como 1-buteno, 2-buteno y similares; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y similares; e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno y similares.

- 10 Como carboxilato de elemento de las tierras raras son compuestos representados por medio de la siguiente fórmula general (VII):



- 15 (en la que R^4 es un grupo de hidrocarburo que presente un número de carbonos de 1-20, y M es un elemento de las tierras raras de número atómico 57-71 de la Tabla Periódica). En este caso, R^4 puede ser saturado o no saturado, y es preferible que sea un grupo alquilo o un grupo alqueno, y puede ser de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclica. De igual forma, el grupo carboxilo se encuentra unido a un átomo de carbono primario, secundario o terciario. Como carboxilato se mencionan de manera concreta sales de ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido oleico, ácido neodecanoico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido nafténico, ácido versático (nombre comercial de Shell Chemical Co., Ltd, ácido carboxílico en el cual el grupo carboxilo se encuentra unido a un átomo de carbono terciario) y similares. Entre ellos, se prefieren la sales de ácido 2-etilhexanoico, ácido neodecanoico, ácido nafténico y ácido versático.

Como alcóxido de elemento de las tierras raras se mencionan compuestos representados por medio de la fórmula general siguiente (VIII):



- 25 (en la que R^5 es un grupo hidrocarburo que presenta un número de carbonos de 1-20 y M es un elemento de las tierras raras de número atómico 57-71 de la Tabla Periódica). Como grupo alcoxi representado por medio de R^5O se mencionan el grupo 2-etil-hexilalcoxi, grupo oleilalcoxi, grupo estearilalcoxi, grupo fenoxi, grupo bencilalcoxi y similares. Entre ellos, se prefieren el grupo 2-etil-hexilalcoxi y el grupo bencilalcoxi.

- 30 Como complejo de β -dicetona de elemento de las tierras raras se mencionan el complejo de acetilacetona, complejo de benzilacetona, complejo de propionitriloacetona, complejo de valerilacetona, complejo de etilacetilacetona del elemento de las tierras raras y similares. Entre ellos, se prefieren el complejo de acetilacetona y el complejo de etilacetilacetona.

- 35 Como fosfato y fosfito de elemento de las tierras raras se mencionan sales del elemento de las tierras raras con ácido bis(2-etilhexil)fosfórico, ácido bis(1-metilheptil)fosfórico, ácido bi(p-nonilfenil)fosfórico, ácido bis(polietilenglicol-p-nonilfenil)fosfórico, ácido (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfórico, ácido (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfórico, ácido mono-2-etilhexil 2-etilhexilfosfónico, ácido mono-p-nonilfenil 2-etilhexil fosfónico, ácido bis(2-etilhexil)fósfico, ácido bis(1-metilhexil)fósfico, ácido bis(p-nonilfenil)fósfico, ácido (1-metilheptil)(2-etilhexil)fósfico, ácido (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fósfico y similares. Entre ellos, se prefieren las sales del elemento de las tierras raras con ácido (2-etilhexil)fosfórico, ácido bis(1-metilheptil)fosfórico, ácido 2-etilhexil fosfónico y ácido mono-2-etilhexil y bis(2-etilhexil)fosfónico.

Entre los compuestos que contienen los elementos de las tierras raras anteriores, se prefieren más los fosfatos de neodimio y carboxilatos de neodimio, y los más preferidos son los carboxilatos ramificados de neodimio tales como 2-etilhexanoato de neodimio, neodecanoato de neodimio, versatato de neodimio y similares.

- 45 De igual forma, el componente (A) puede ser un producto de reacción del compuesto que contiene el elemento de las tierras raras con una base de Lewis. Este producto de reacción mejora la solubilidad del compuesto que contiene el elemento de las tierras raras en un disolvente por medio de la base de Lewis y se puede almacenar de manera apropiada durante un largo período de tiempo. La base de Lewis usada para solubilizar de forma sencilla el compuesto que contiene el elemento de las tierras raras en el disolvente y almacenar de forma estable durante un largo período de tiempo se emplea en una proporción de 0-30 mol, preferentemente de 1-10 mol por cada 1 mol de elemento de las tierras raras en forma de mezcla de ambos o de un producto que previamente reacciona con ellos.
- 50 Como base de Lewis se mencionan acetilacetona, tetrahidrofurano, piridina, N,N-dimetilformamida, tiofeno, difeniléter, trietilamina, compuestos de organofósforo y alcoholes monovalentes o divalentes.

Como componente (A), se pueden usar los compuestos que contienen el elemento de las tierras raras y los productos de reacción de los compuestos las bases de Lewis, solos o en combinación de dos o más.

- 55 El componente (B) del sistema de catalizador usado en la producción del polímero de butadieno de la invención es un compuesto de organoaluminio representado por medio de la fórmula general siguiente:



..... (II)

(en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarburo que presenta un número de carbonos de 1-10 o un átomo de hidrógeno, y R^3 es un grupo de hidrocarburo que presenta un número de carbonos de 1-10, con la condición de que R^3 puede ser igual o diferente de R^1 ó R^2). Como compuesto de organoaluminio de fórmula (II) se mencionan trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-t-butilaluminio, triptilaluminio, 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, dihidruro de isobutilaluminio y similares. Entre ellos, se prefieren trietilaluminio, triisobutilaluminio, dietilaluminio hidrogenado y diisobutilaluminio hidrogenado. Como componente (B), se pueden usar los compuestos de organoaluminio anteriores solos o en combinación de dos o más.

El componente (C) del sistema de catalizador usado en la producción del polímero basado en butadieno de la invención es un ácido de Lewis, un compuesto complejo de un compuesto de halógeno y metal y una base de Lewis, o al menos un compuesto de halógeno escogido entre compuestos orgánicos que contienen un halógeno activo.

El ácido de Lewis presenta una acidez de Lewis y es soluble en un hidrocarburo. En concreto, se pueden mencionar bromuro de metilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de butilaluminio, dicloruro de butilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dibutilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, sesquibromuro de metilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquibromuro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de dibutilestano, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio y similares. Entre ellos, se prefieren cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, bromuro de dietilaluminio, sesquibromuro de etilaluminio y dibromuro de etilaluminio. De igual forma, se puede usar un producto de reacción entre un alquilaluminio y un halógeno tal como un producto de reacción de trietilaluminio y bromuro.

Como compuesto de halógeno y metal que forma el compuesto complejo del compuesto de halógeno y metal y la base de Lewis se mencionan cloruro de berilio, bromuro de berilio, yoduro de berilio, cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, yoduro de calcio, cloruro de bario, bromuro de bario, yoduro de bario, cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, cloruro de cadmio, bromuro de cadmio, yoduro de cadmio, cloruro de mercurio, bromuro de mercurio, yoduro de mercurio, cloruro de manganeso, bromuro de manganeso, yoduro de manganeso, cloruro de renio, bromuro de renio, yoduro de renio, cloruro de cobre, bromuro de cobre, yoduro de cobre, cloruro de plata, bromuro de plata, yoduro de plata, cloruro de oro, bromuro de oro, yoduro de oro y similares. Entre ellos, se prefieren cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de bario, cloruro de manganeso, cloruro de cinc y cloruro de cobre, resultando cloruro de magnesio, cloruro de manganeso, cloruro de cinc y cloruro de cobre particularmente preferidos.

Como base de Lewis que forma el compuesto complejo del compuesto de halógeno y metal y la base de Lewis se prefieren un compuesto de fósforo, un compuesto de carbonilo, un compuesto de nitrógeno, un compuesto de éter, un alcohol y similares. Se mencionan de forma concreta fosfato de trietilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, trietilfosfina, tributilfosfina, trifenilfosfina, dietilfosfinoetano, difenilfosfinoetano, acetilacetona, benzil acetona, propionitrilo acetona, valeril acetona, etilacetil acetona, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de fenilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de difenilo, ácido acético, ácido octanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido nafténico, ácido versático, trietilamina, N,N-dimetil acetoamida, tetrahidrofurano, difenil éter, alcohol 2-etil-hexílico, alcohol oleílico, alcohol estearílico, fenol, alcohol bencílico, 1-decanol, alcohol laurílico y similares. Entre ellos, se prefieren fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de tricresilo, acetilacetona, ácido 2-etilhexanoico, ácido versático, alcohol 2-etilhexílico, 1-decanol y alcohol laurílico.

La base de Lewis se hace reaccionar con una proporción de 0,01-30 mol, preferentemente de 0,5-10 mol por cada 1 mol de compuesto de halógeno y metal. Mediante el uso del producto de reacción con la base de Lewis se puede disminuir el metal restante en el polímero.

Como compuesto orgánico que contiene el halógeno activo se mencionan cloruro de bencilo y similares.

En el sistema de catalizador usado en la producción del polímero basado en butadieno de la invención, es preferible añadir además un compuesto de organoaluminio, denominado aluminóxano como componente (D) además de los componentes (A)-(C) anteriores. Como aluminóxanos se mencionan metil aluminóxano, etil aluminóxano, propil aluminóxano, butil aluminóxano, cloroaluminóxano y similares. Mediante la adición de aluminóxano como componente (D), la distribución de peso molecular se hace más estrecha y se mejora la actividad como catalizador.

Se escoge de manera apropiada la cantidad de cada componente del sistema de catalizador usado en la invención o la proporción en la composición, de acuerdo con la finalidad o necesidad. En este caso, preferentemente, el componente (A) se usa en una cantidad de 0,00001-1,0 milimol, más preferentemente de 0,0001-0,5 milimol por

cada 100 g de 1,3-butadieno. Cuando la cantidad del componente (A) usado es menor que 0,00001 milimol, la actividad de polimerización se hace baja, mientras que cuando excede 1,0 milimol, la concentración del catalizador se hace elevada y se requiere una etapa de eliminación de cenizas. De igual forma, preferentemente, la proporción del componente (A) y del componente (B) como proporción molar es componente (A):componente (B) de 1:1-1:1700, preferentemente de 1:3-1:500. Además, la proporción de halógeno en el componente (A) y en el componente (C) como proporción molar es de 1:0,1-1:30, preferentemente de 1:0,2-1:15, más preferentemente de 1:2,0-1:5,0. Además, la proporción de aluminio en el componente (D) y el componente (A) como proporción molar es de 1:1-700:1, preferentemente de 3:1-500:1. Cuando la cantidad de catalizador o la proporción de la composición se encuentran fuera del intervalo anterior, el catalizador no actúa con actividad elevada o, de manera no deseada, se requiere una etapa de eliminación del residuo de catalizador. Además, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo en la co-presencia de un gas de hidrógeno además de los componentes anteriores (A)-(C) con el fin de ajustar el peso molecular del polímero.

Como componente de catalizador diferente de los componentes anteriores (A)-(C), se puede usar una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado tal como 1,3-butadieno o similar, si fuese necesario, y de forma concreta se usa en una proporción de 0-100 mol por cada 1 mol del compuesto del componente (A). Aunque el monómero de dieno conjugado tal como 1,3-butadieno o similar no resulta esencial como componente de catalizador, cuando se usa, existe la ventaja de mejorar más la actividad del catalizador.

La producción de catalizador se lleva a cabo, por ejemplo, disolviendo los componentes (A)-(C) en un disolvente y, si fuese necesario, haciendo reaccionar después con 1,3-butadieno. En este caso, el orden de adición de los componentes no se encuentra particularmente limitado y se puede añadir más aluminóxano como componente (D). Desde el punto de vista de la mejora de la actividad de polimerización y del acortamiento del período de inducción para el inicio de la polimerización, es preferible que estos componentes se mezclen previamente, se hagan reaccionar y se sometan a maduración. En este caso, la temperatura de maduración es de 0-100 °C, preferentemente de 20-80 °C. Cuando la temperatura es menor que 0 °C, no se lleva a cabo la maduración suficiente, mientras que si se superan 100 °C, tiene lugar la disminución de la actividad del catalizador y el ensanchamiento de la distribución de peso molecular. De igual forma, el tiempo de maduración no se encuentra particularmente limitado. La maduración se puede llevar a cabo mediante la puesta en contacto en una tubería antes de la adición al tanque de reacción de polimerización. Normalmente, el tiempo suficiente no es menor que 0,5 minutos, y la maduración resulta estable durante varios días.

Es preferible que la maduración del polímero basado en butadieno se lleve a cabo por medio de polimerización en disolución. En el caso de polimerización en disolución, se usa un disolvente orgánico inerte como disolvente de polimerización. Como disolvente inorgánico inerte se mencionan hidrocarburos alifáticos saturados que presentan un número de carbonos de 4-10 tal como butano, pentano, hexano, heptano y similares; hidrocarburos alicíclicos saturados que presentan un número de carbonos de 5-20 tal como ciclopentano, ciclohexano y similares; monoolefinas tales como 1-buteno, 2-buteno y similares; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y similares; e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno y similares. Entre ellos, son particularmente preferidos los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburo cíclicos que tienen un número de carbonos de 5-6. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Se requiere que la producción de polímero basado en butadieno se lleve a cabo a una temperatura de polimerización de no más que 25 °C y es preferible que se lleve a cabo de 10 a -78 °C. Cuando la temperatura de polimerización es mayor que 25 °C, no se puede controlar la reacción de polimerización de manera suficiente, y disminuye el contenido de enlace cis-1,4 en el polímero basado en butadieno resultante y aumenta el contenido de enlace de vinilo. De igual forma, cuando la temperatura de polimerización es menor que -78 °C, disminuye desde el punto de solidificación del disolvente y de este modo no se puede llevar a cabo la polimerización.

La producción del polímero basado en butadieno se puede llevar a cabo bien por medio de un sistema discontinuo o bien por medio de un sistema continuo. En la producción del polímero basado en butadieno, es necesario tener precaución para que el compuesto que presenta la desactivación tal como oxígeno, agua, gas de dióxido de carbono o similar no se incorpore al sistema de reacción de polimerización en lo posible para desactivar el catalizador anterior que contiene el compuesto de elemento de las tierras raras y el polímero.

Composición de caucho

La composición de caucho de la invención se caracteriza por que el componente de caucho que constituye la composición de caucho contiene no menos que 10 % en masa del polímero basado en butadieno anterior. Cuando el contenido de polímero basado en butadieno del componente de caucho es menor que 10 % en masa, el efecto de mejora de la resistencia al desgaste, la resistencia a la proliferación de fisuras y la resistencia al deterioro por ozono de la composición de caucho es pequeño. Como componente de caucho en la composición de la invención, se pueden usar el caucho natural (NR), caucho de poliisopreno (IR) o similar juntos además del polímero basado en butadieno.

De manera preferible, la composición de caucho de la invención se somete a formación de compuestos con no

menos que 10 partes en masa de una sustancia de relleno basada en 100 partes en masa del componente de caucho. Incluyendo no menos que 100 partes en masa de la sustancia de relleno se mejora más la propiedad de refuerzo de la composición de caucho. Como sustancia de relleno se mencionan negro de carbono, sílice y similares.

- 5 De igual forma, es preferible que la composición de caucho de la invención sea susceptible de reticulación con azufre. El caucho vulcanizado que se obtiene por medio de reticulación de la composición de caucho con azufre presenta una resistencia suficiente como miembro de neumático. Además, la composición de caucho de la invención es excelente en cuanto a resistencia al desgaste, de manera que resulta apropiada como hilos del neumático. De igual forma, la resistencia a la proliferación de fisuras y la resistencia al deterioro por ozono son excelentes, de
10 manera que la composición de caucho también resulta apropiada como flanco del neumático. Además, la operabilidad es excelente, de manera que la molienda es sencilla y se pueden desarrollar propiedades elevadas.

- Además del componente de caucho anterior y de la sustancia de relleno de la composición de caucho, se puede escoger y someter a formación de compuesto aditivos que se usan normalmente en la industria de caucho tales como agente de vulcanizado, acelerador de vulcanizado, antioxidante, retardador de prevulcanizado, agente de reblandecimiento, óxido de cinc, ácido esteárico, agente de acoplamiento de silano y similares, dentro de un alcance
15 que no perjudica el objeto de la invención. Preferentemente, como éstos aditivos se pueden usar los disponibles comercialmente. Además, se puede producir la composición de caucho por medio de formación de compuestos del componente de caucho con varios aditivos escogidos de forma apropiada, si fuese necesario, y posteriormente molienda, calentamiento, extrusión y similar.

20 Neumático

- El neumático de la invención se caracteriza por que se usa la composición de caucho anterior en cualquier miembro del neumático, y resulta excelente en cuanto a resistencia al desgaste, resistencia a la proliferación de fisuras y resistencia al deterioro por ozono. El neumático de la invención no se encuentra particularmente limitado en la medida de lo posible la composición se usa en cualquier miembro. Como miembro se mencionan los hilos, el flanco
25 del neumático, que se pueden producir por medio de una manera normal.

Los siguientes ejemplos se aportan a modo de ilustración de la invención y no se pretende que sean limitaciones del mismo.

Ejemplo 1 de Producción de Polímero

Preparación del catalizador

- 30 Se introdujeron de forma sucesiva 7,11 g de una disolución de butadieno en ciclohexano (concentración de butadieno: 15,2 % en masa), 0,59 ml de una disolución de neodecanoato de neodimio en ciclohexano (concentración de neodimio: 0,56 M), 10,32 ml de una disolución de metilaluminoxano (MAO) (PMAO preparado por Toso Finechem Co., Ltd.) en tolueno (concentración de aluminio: 3,23 M) y 7,77 ml de una disolución de diisobutilaluminio
35 hidrogenado (preparado por Kantou Kagaku Co., Ltd.) en hexano) (0,90 M) en una botella de vidrio de 100 ml de capacidad seca y purgada con nitrógeno y provista de un tapón de caucho, se sometieron a maduración a temperatura ambiente durante 2 minutos y posteriormente se añadieron 1,45 ml de una disolución de cloruro de dietilaluminio (preparado por Kantou Kagaku Co., Ltd.) en hexano (0,95 M) y se sometieron a maduración a temperatura ambiente durante 15 minutos al tiempo que se agitaba por momentos. La concentración de neodimio en la disolución de catalizador obtenido de este modo es de 0,011 M (mol/l).

40 Producción de Polímero A

- Se introdujeron una disolución de 1,3-butadieno seco y purificado en ciclohexano y ciclohexano seco en un estado de carga de 400 g de disolución de ciclohexano de butadieno (concentración de butadieno: 5,0 % en masa) en una botella de vidrio de 1 l de capacidad seca y purgada con nitrógeno y provista de un tapón de caucho, y posteriormente se enfría bien en un baño de agua a 10 °C. A continuación, se añaden 1,56 ml de la disolución de
45 catalizador anterior (0,017 mmol por conversión de neodimio) para llevar a cabo la polimerización en el baño de agua de 10 °C durante 3,5 horas. Posteriormente, se añaden 2 ml de una disolución de 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenol) (antioxidante NS-5) en isopropanol para detener la reacción, y se lleva a cabo una precipitación adicional en una disolución de isopropanol que contenía una ligera cantidad de NS-5 y el secado se lleva a cabo de manera normal para obtener un polímero A con un rendimiento de aproximadamente 100 %.

50 Ejemplo 2 de Producción de Polímero

Preparación del catalizador

- Se introdujeron de forma sucesiva 7,11 g de una disolución de butadieno en ciclohexano (concentración de butadieno: 15,2 % en masa), 0,59 ml de una disolución de neodecanoato de neodimio en ciclohexano (concentración de neodimio: 0,56 M), 10,32 ml de una disolución de metilaluminoxano (MAO) (PMAO preparado por Toso Finechem Co., Ltd.) en tolueno (concentración de aluminio: 3,23 M) y 7,77 ml de una disolución de diisobutilaluminio
55

hidrogenado (preparado por Kantou Kagaku Co., Ltd.) en hexano) (0,90 M) en una botella de vidrio de 100 ml de capacidad seca y purgada con nitrógeno y provista de un tapón de caucho, se sometieron a maduración a temperatura ambiente durante 2 minutos y posteriormente se añadieron 2,36 ml de una disolución de cloruro de dietilaluminio (preparado por Kantou Kagaku Co., Ltd.) en hexano (0,95 M) y se sometieron a maduración a temperatura ambiente durante 15 minutos al tiempo que se agitaba por momentos. La concentración de neodimio en la disolución de catalizador obtenido de este modo es de 0,011 M (mol/l).

Producción de Polímero B

Se introdujeron una disolución de 1,3-butadieno seco y purificado en ciclohexano y ciclohexano seco en un estado de carga de 400 g de disolución de ciclohexano de butadieno (concentración de butadieno: 5,0 % en masa) en una botella de vidrio de 1 l de capacidad seca y purgada con nitrógeno y provista de un tapón de caucho, y posteriormente se enfría bien en un baño de agua a 7,5 °C. A continuación, se añaden 1,60 ml de la disolución de catalizador anterior (0,017 mmol por conversión de neodimio) para llevar a cabo la polimerización en el baño de agua de 7,5 °C durante 4 horas. Posteriormente, se añaden 2 ml de una disolución de 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenol) (antioxidante NS-5) en isopropanol (concentración de NS-5: 5 % en masa) para detener la reacción, y se lleva a cabo una reprecipitación en una disolución de isopropanol que contenía una ligera cantidad de NS-5 y el secado se lleva a cabo de manera normal para obtener un polímero B con un rendimiento de aproximadamente 100 %.

Ejemplos 3 y 4 de Producción de Polímero

Los polímeros C y D se obtienen por medio del uso de la disolución de catalizador usada en el Ejemplo 1 de Producción de Polímero y llevando a cabo la polimerización en las condiciones que se muestran en la Tabla 1. En este caso, la cantidad total de disolución de butadieno introducida es 400 g y el rendimiento es de aproximadamente 100 %.

Tabla 1

		Polímero A	Polímero C	Polímero D
Concentración de butadieno en disolución de monómero	(% en masa)	5,0	5,0	12,5
Cantidad de disolución de catalizador	(ml)	1,56	0,88	1,82
Temperatura del baño de agua	(°C)	10	30	50
Tiempo de polimerización	(horas)	3,5	3,0	1,5
Rendimiento	(%)	100	100	100

Ejemplo 5 de Producción de Polímero

Se introdujeron tetraquis(pentafluorofenil)borato de bispentametilén ciclopentadienil gadolinio $[(C_5Me_5)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$ (660 mg, 0,60 mmol) en una botella de vidrio a presión de 1 litro suficientemente seca bajo atmósfera de gas inerte y se disolvieron mediante la adición de triisobutilaluminio en tolueno (0,1 M, 30 ml), y se selló con un tapa roscada de botella provisto con un tapón de caucho. Posteriormente se enfría bien este recipiente de reacción en un baño frío de -20 °C, se añade una disolución de butadieno en tolueno previamente enfriada a -20 °C (6,5 % en masa, 250 g) para llevar a cabo la reacción de polimerización en un baño frío de -20 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se añaden 2 ml de disolución de 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenol) en isopropanol como antioxidante (NS-5) (concentración de NS-5: 5 % en masa) para detener la reacción, y se lleva a cabo una precipitación adicional en una disolución de isopropanol que contenía ligeras cantidades de NS-5 y ácido clorhídrico y el secado se lleva a cabo de manera normal para obtener el polímero E con un rendimiento de 94 %.

Ejemplo 6 de Producción de Polímero

Se prepara $Nd(OCOCl)_3$ de acuerdo con el método descrito en JP-A-2001-48940. Se introducen 0,2 mmol de $Nd(OCOCl)_3$ y 204,8 mg de tris(pentafluorofenilborano) $[B(C_6F_5)_3]$ en una botella de vidrio a presión de 1 litro suficientemente seca y bajo atmósfera de gas inerte, sellándose la botella con una tapa roscada de botella provista con un tapón de caucho. Posteriormente, se añade una disolución de triisobutilaluminio en n-hexano (0,04 M, 150 ml) con agitación. Se añade una disolución de butadieno en n-hexano (24,4 % en masa, 222 g) a la disolución resultante para llevar a cabo la reacción de polimerización en agua caliente de 50 °C durante 3 horas con agitación. Posteriormente, se añaden 2 ml de una disolución de 2,2'-metil-bis(4-etil-6-t-butilfenol) en isopropanol (como antioxidante NS-5) (concentración de NS-5: 5 % en masa) para detener la reacción, y se lleva a cabo una reprecipitación en una disolución isopropanol que contenía ligeras cantidades de NS-5 y ácido clorhídrico y se lleva a cabo el secado de manera convencional, y posteriormente se lleva a cabo el tratamiento de eliminación de cenizas mediante disolución en una disolución de ciclohexano y reprecipitación con isopropanol acidificado con ácido

clorhídrico y el sólido resultante se seca de manera convencional para obtener el polímero F con un rendimiento de 53 %.

En la Tabla 2 se muestran las propiedades de los cauchos de polibutadieno obtenidos de este modo (polímeros A-F). Además, se lleva a cabo el análisis de la microestructura por medio de FT-IR anteriormente mencionada. De igual forma, se miden el peso molecular medio expresado en peso (Mw), el peso molecular medio expresado en número (Mn) y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) por medio del uso de un refractómetro como detector a través de GPC (fabricado por Toso Co., Ltd. HLC-8020) y representado por medio de la conversión de poliestireno usando poliestireno monodisperso como estándar. Además, la columna es GMHXL (Toso Co., Ltd.) y la disolución de elución es tetrahidrofurano.

Tabla 2

	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F
Mn	205x103	238x103	258x103	219x103	429x103	231x103
Mw/Mn	2,3	2,3	1,8	1,7	1,4	3,8
Medición	FT-IR					
Enlace 1,4-cis (5)	98,43	99,00	96,90	94,34	99,42	98,76
Enlace 1,4-trans (%)	1,44	0,86	2,78	5,11	0,46	0,86
Enlace de vinilo (%)	0,13	0,14	0,33	0,55	0,12	0,38

Como se observa en la Tabla 2, el contenido de enlace 1,4-cis, el contenido de enlace de vinilo y la distribución de peso molecular de los polímeros A y B obtenidos por medio de los Ejemplos 1 y 2 de Producción de Polímero se encuentran dentro de los intervalos definidos en la invención. En los polímeros C y D obtenidos los Ejemplos 3 y 4 de Producción de Polímero, debido a que la temperatura de polimerización supera 25 °C, el contenido de enlace 1,4-cis es bajo y el contenido de enlace de vinilo es elevado. De igual forma, el polímero E obtenido en el Ejemplo 5 de Producción de Polímero presenta una distribución de peso molecular muy estrecha, y el polímero F obtenido por medio del Ejemplo 6 de Producción de Polímero presenta una distribución de peso molecular amplia y un elevado contenido de enlace de vinilo.

A modo de comparación de la medición, se llevan a cabo el análisis de FT-IR y los análisis siguientes de RMN-¹H y RMN-¹³C con respecto al caucho de polibutadieno disponible comercialmente y al polímero F, en los que se confirma la diferencia entre los valores analíticos basada en la diferencia de la medición. La Tabla 3 muestra los resultados.

Análisis de microestructura a través de RMN-¹H y RMN-¹³C

Se determinan el contenido de enlace 1,4-cis, el contenido de enlace 1,4-trans y el contenido de enlace de vinilo por medio de la medición de una proporción de enlace 1,4 y enlace 1,2 en el polímero a partir de análisis por RMN-¹H (proporción de intensidad de señal de enlace 1-4: 5,30-5,50 ppm y de enlace 1-2: 4,94-5,03 ppm) y por medio de medición de la proporción de enlace cis y enlace trans a partir de análisis de RMN-PST-¹³C (proporción de intensidad de señal de enlace cis: 25,5 ppm y enlace trans: 32,8 ppm).

Tabla 3

	150 L * 1		BR01 * 2		Polímero F	
Medición	FT-IR	RMN ¹ H, ¹³ C	FT-IR	RMN ¹ H, ¹³ C	FT-IR	RMN ¹ H, ¹³ C
Enlace 1,4-cis (%)	97,18	97,24	96,29	95,49	98,76	98,81
Enlace 1,4-trans (%)	1,19	1,39	1,50	2,72	0,86	0,90
Enlace de vinilo (%)	1,63	1,37	2,20	1,79	0,38	0,29
*1 Caucho de polibutadieno fabricado por Ube Kosan co., Ltd.						
*2 Caucho de polibutadieno fabricado por JSR Corporation.						

Como se observa en la Tabla 3, cuando se usan RMN-¹H y RMN-¹³C, el contenido de enlace de vinilo se infraevalúa en comparación con FT-IR y es menor que el valor actual.

Además, la composición de caucho se prepara de acuerdo con la receta correspondiente que se muestra en la Tabla

4, y se evalúan la resistencia a la proliferación de fisuras, la resistencia al desgaste, la resistencia al deterioro por ozono y la viscosidad de Mooney por medio de los siguientes métodos con el fin de obtener los resultados que se muestran en la Tabla 5.

(1) Resistencia a la proliferación de fisuras

- 5 Se provoca una fisura de 0,5 mm en la parte central de una muestra de ensayo de JIS N°. 3 y se somete a fatiga repetitiva a temperatura ambiente y a una tensión de 50-100 % para medir el número de repeticiones hasta que la muestra se rompe. Se mide el valor de cada tensión y se calcula la media a partir de los mismos, que viene representada por un índice que sobre la base del Ejemplo Comparativo 5 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, mejor es la resistencia a la proliferación de fisuras.

10 (2) Resistencia al desgaste

Se mide la cantidad de desgaste a temperatura ambiente usando una máquina de ensayo de abrasión de Lamborn, y se calcula el inverso de la cantidad de desgaste, que viene representado por un índice que sobre la base del Ejemplo Comparativo 5 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, más pequeña es la cantidad de desgaste y mejor es la resistencia al desgaste.

15 (3) Resistencia al deterioro por ozono

- Se evalúa la resistencia al deterioro por ozono por medio de observación de una superficie de la composición de caucho tras exposición a ozono durante 120 horas de acuerdo con JIS K6301-1975. En la tabla, B-2 muestra la existencia numerosa de fisuras que se pueden observar visualmente, B-3 muestra la existencia numerosa de fisuras profundas y relativamente grandes (menos que 1 mm) y B-4 muestra la existencia numerosa de fisuras profundas y grandes (no menos que 1 mm pero menos que 3 mm).

20 (4) Viscosidad de Mooney

Se mide la viscosidad de Mooney ML1+4 (100 °C) de acuerdo con JIS K6301 y representado por un índice que sobre la base del Ejemplo Comparativo 5 es 100. Cuanto menor sea el índice, menor es el valor de la viscosidad de Mooney.

25 Tabla 4

Receta de composición (partes en masa)	BR	100,0
	Negro de carbono HAF	50,0
	Ácido esteárico	2,0
	Antioxidante Santile A*3	2,0
	Antioxidante 6C *4	1,0
	Óxido de cinc	2,5
	Acelerador de vulcanizado D-G*5	0,2
	Acelerador de vulcanizado DM-P*6	0,2
	Acelerador de vulcanizado NS-P*7	0,5
	Azufre	1,3
*3 Cera microcristalina, fabricada por Seikou Kagaku Co., Ltd. *4 N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilen diamina, fabricada por Ohuchi Shinkou Kagaku Co., Ltd., Noclac 6C *5 N,N'-difenilguanidina, fabricada por Sanshin Kagaku Kogyo Co., Ltd. Sancelar D-G *6 disulfuro de dibenzotiazilo, fabricado por Ohuchi Shinkou Kagaku Co., Ltd. Noccelar DM-P. *7 N-t-butil-2-benzotiazoril sulfenamida, fabricado por Ohuchi Shinkou Kagaku Co., Ltd., Noccelar NS-P.		

Tabla 5

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
Tipo de BR	polímero A	polímero B	polímero C	polímero D	polímero E	polímero F	150 L *1
Resistencia a la proliferación de fisuras (índice)	197	228	121	114	134	174	100
Resistencia al desgaste (índice)	141	141	117	108	113	110	100
Resistencia al deterioro por ozono (índice)	B-2 - B-3	B-2	B-2 - B-3	B-2 - B-3	B-2	B-2 - B-3	B-4
Viscosidad de Mooney (índice)	72	88	80	56	244	84	100
*1 mismo que *1 de la Tabla 3							

Como puede observarse en la Tabla 5, se mejoran considerablemente la resistencia a la proliferación de fisuras, la resistencia al desgaste y la resistencia al deterioro por ozono en las composiciones de caucho de los ejemplos en comparación con la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 5. De igual forma, la viscosidad de Mooney es baja y la operabilidad es buena.

- 5 En las composiciones de caucho de los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 4 que usan el polímero con la microestructura fuera del intervalo definido en la invención, la mejora de la resistencia a la proliferación de fisuras y la resistencia al desgaste son insuficientes, en comparación con la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 5.

- 10 En la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 3, el peso molecular del polímero es elevado y la distribución de peso molecular es bastante estrecha, y además la viscosidad de Mooney es considerablemente elevada. Como resultado de ello, la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 3 presenta una operabilidad considerablemente pobre, resulta difícil de moler y es pobre en cuanto a la dispersión de los diferentes aditivos. Por tanto, la cantidad de mejora de la resistencia a la proliferación de fisuras y la resistencia al desgaste de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 3 es menor que la que se presume para la microestructura del polímero E.

- 15 Posteriormente, se preparan composiciones de caucho de acuerdo con la receta de formación de compuestos que se muestra en la Tabla 4 exceptuando que se modifican 100 partes en masa de BR de la Tabla 4 por 50,0 partes en masa de BR y 50,0 partes en masa de NR (RSS#4), y se evalúan la resistencia a la proliferación de fisuras, la resistencia al desgaste, la resistencia al deterioro por ozono y la viscosidad de Mooney con respecto a las composiciones de caucho resultantes. La Tabla 6 muestra los resultados. Además, la resistencia a la proliferación de fisuras, la resistencia al desgaste y la viscosidad de Mooney de la Tabla 6 están representadas por un índice que sobre la base del Ejemplo Comparativo 8 es 100.

Tabla 6

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8
Tipo de BR	polímero A	polímero B	polímero C	polímero D	150L *1
Resistencia a la proliferación de fisuras (índice)	138	145	110	104	100
Resistencia al desgaste (índice)	110	110	103	102	100
Resistencia al deterioro por ozono (índice)	B-2 - B-3	B-2	B-2 - B-3	B-2 - B-3	B-3
Viscosidad de Mooney (índice)	96	98	98	92	100
*1 mismo que *1 de la Tabla 3.					

- 25 Como puede observarse en la Tabla 6, la resistencia a la proliferación de fisuras, la resistencia al desgaste y la resistencia al deterioro por ozono en las composiciones de caucho de los ejemplos mejoran en comparación con la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 8 y también la viscosidad de Mooney es baja y mejora la operabilidad. Por otra parte, la mejora de la resistencia a la proliferación de fisuras y la resistencia al desgaste de las composiciones de caucho de los Ejemplos Comparativos 6 y 7 que usan el polímero con la microestructura fuera del intervalo definido en la invención resulta insuficiente en comparación con la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 8.

30 Aplicación industrial

- 35 De acuerdo con la invención, se pueden proporcionar polímeros de butadieno que presentan un contenido de enlace 1,4-cis mayor que, y un contenido de enlace de vinilo menor que los convencionales y una distribución de peso molecular de un intervalo especificado mediante la adopción de un método de producción específico. De igual forma, cuando la composición de caucho está formada por dicho polímero basado en butadieno, se mejoran de forma considerable la resistencia a la formación de fisuras y la resistencia al deterioro por ozono en comparación con las convencionales, y se pueden proporcionar composiciones de caucho que presentan buena operabilidad. Además, se pueden proporcionar neumáticos que presentan excelente resistencia al desgaste, resistencia a la formación de fisuras y resistencia al deterioro por ozono mediante el uso de dicha composición de caucho.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un polímero basado en butadieno que presenta una unidad de monómero de 1,3-butadieno, que se caracteriza por que el contenido de enlace cis-1,4 y el contenido de enlace de vinilo en la unidad de monómero de 1-3-butadieno, medidos por medio de espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier (FT-IR) no es menor que 98,0 % y no es mayor que 0,3 %, respectivamente, y la proporción (Mw/Mn) de peso molecular medio expresado en peso (Mw) con respecto a peso molecular medio expresado en número (Mn) es de 1,6-3,5.
2. El polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de enlace cis-1,4 y el contenido de enlace de vinilo satisfacen la relación de la siguiente ecuación (I):
- $$(\text{contenido de enlace de vinilo}) \leq 0,25x (\text{contenido de enlace cis-1,4}) - 97) (\%) \quad \dots\dots (I)$$
3. El polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción en peso (Mw/Mn) de peso molecular medio expresado en peso (Mw) con respecto a peso molecular medio expresado en número (Mn) es de 1,6-2,7.
4. El polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero consiste en 80-100 % en masa de unidad de monómero de 1,3-butadieno y 20-0 % en masa de otra unidad de monómero capaz de copolimerizar con 1,3-butadieno.
5. Un polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el polímero está formado únicamente por la unidad de monómero de 1,3-butadieno.
6. El polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular medio expresado en número (Mn) es de 100.000-500.000.
7. El polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el peso molecular medio expresado en número (Mn) es de 150.000-300.000.
8. Un método para producir un polímero basado en butadieno, que se caracteriza por que los monómeros que contienen al menos 1,3-butadieno se polimerizan a una temperatura no mayor que 25 °C en presencia de un sistema de catalizador que comprende un componente (A): un compuesto que contiene un elemento de las tierras raras de número atómico 57-71 de la Tabla Periódica o un producto de reacción de dicho compuesto con una base de Lewis, que se escoge entre el grupo que consiste en carboxilatos, complejos de β-dicetona, fosfatos y fosfitos de dichos elementos de las tierras raras; un componente (B): un compuesto de organoaluminio representado por medio de la siguiente fórmula general (II):
- $$\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3 \quad \dots\dots (II)$$
- (en la que R¹ y R² son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarburo que presenta un número de carbonos de 1-10 o un átomo de hidrógeno y R³ es un grupo hidrocarburo que presenta un número de carbonos de 1-10 con la condición de que R³ pueda ser el mismo o diferente de R¹ o R²); y
- un componente (C): al menos un ácido de Lewis, un compuesto de complejo de un compuesto de halógeno y metal y una base de Lewis o un compuesto orgánico que contiene un halógeno activo.
9. El método para producir el polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto que contiene el elemento de las tierras raras del componente (A) es una sal de neodimio soluble en un disolvente de hidrocarburo.
10. El método para producir el polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el compuesto que contiene el elemento de las tierras raras del componente (A) es un carboxilato de neodimio ramificado o un producto de reacción de dicha sal con una base de Lewis.
11. El método para producir el polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el sistema de catalizador además contiene un componente (D): un aluminóxano.
12. El método para producir el polímero basado en butadieno de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el sistema de catalizador se prepara previamente en presencia de un componente (A), componente (B), componente (C), componente (D) y un monómero de dieno conjugado.
13. Una composición de caucho, que se caracteriza por que el componente de caucho contiene no menos que 10 % en masa del polímero basado en butadieno que se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
14. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 13, en el que menos que 10 partes en masa de una sustancia de relleno se someten a formación de compuesto, basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

15. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 14, en la que la composición de caucho es apta para reticulación con azufre.

16. Un neumático que se caracteriza por que la composición de caucho que se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 se usa en cualquier miembro del neumático.