

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 702**

51 Int. Cl.:

C08C 19/00 (2006.01)

C08F 136/06 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2004 E 04078580 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 1557433**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polibutadieno con un grado de ramificación bajo**

30 Prioridad:

22.01.2004 IT MI20040076

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

07.06.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VIOLA, GIAN TOMMASO y
BACCHELLI, FABIO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 406 702 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 la preparación de polibutadieno con un grado de ramificación bajo.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polibutadieno con alto contenido cis con bajo grado de ramificación. El polibutadieno así obtenido tiene un equilibrio excelente entre la viscosidad y las propiedades elásticas, que se traduce en una mejora significativa en la posibilidad de tratamiento.

10 La presente invención también se refiere a mezclas vulcanizables con azufre en las que la parte elastómera comprende el polibutadieno con alto contenido cis con bajo grado de ramificación, objeto de la presente invención.

Es conocido que la introducción de ramificaciones en una estructura polimérica lineal, conduce a una serie de ventajas de aplicación, entre las que destaca una mejora de la posibilidad de tratamiento.

15 La posibilidad de tratamiento de un material elastómero es un parámetro muy importante en la industria de transformación que añade varias cargas al caucho, entre las que las cargas de refuerzo (por ejemplo, sílice y negro de humo), utilizando mezcladores cerrados con una geometría interna definida. Como el objetivo del usuario es maximizar el rendimiento de sus plantas, es necesario que las características reológicas del material sean tales como para permitir que la carga se incorpore en el menor tiempo posible.

20 Una distribución óptima de esta última da lugar a características mecánicas y dinámicas mejoradas del producto vulcanizado. La dispersión de la carga correlaciona con los parámetros medidos con diferentes técnicas, entre las que la conductividad eléctrica, en el caso de las mezclas de negro de humo, el efecto Payne, o en una manera muy práctica, la viscosidad Mooney, antes y después de la incorporación. A menos que existan fenómenos de degradación que deban evitarse, la viscosidad Mooney de la mezcla es generalmente mayor que la del polímero de partida, pero el aumento debe ser limitado.

25 Los principales parámetros macromoleculares en los que es posible intervenir para mejorar la dispersión de la carga en el caucho, son la distribución del peso molecular y la presencia de cadenas ramificadas.

30 En términos absolutamente generales, que pueden aplicarse a todos los cauchos y su tratamiento, se debe enfatizar que para introducir un material sólido en una matriz de caucho utilizando una máquina, requiere un trabajo que debe transferirse desde la propia máquina al material mediante fuerzas de cizallamiento; por lo tanto el material debe responder desde el punto de vista de viscoelástico para transferir este trabajo de la zona de volumen inmediatamente adyacente a la pieza mecánica hacia las zonas más internas, mediante una acción con respecto a las partículas de carga que se deben incorporar en primer lugar y a continuación dispersarse tan homogéneamente como sea posible. El material polimérico requiere un componente elástico suficiente para realizar la función de transferir el trabajo desde la máquina al caucho, pero esta calidad no debería ser excesiva ya que demasiada elasticidad dificultaría la incorporación, debe recordarse, a este respecto, que es imposible procesar un caucho vulcanizado lo que representa una referencia conceptual de un material (casi) puramente elástico.

35 El objetivo es seguir el compromiso correcto entre la viscosidad y la elasticidad: el atributo "correcto" se utiliza desde el punto de vista cualitativo ya que no existe base experimental suficiente para identificar una correlación cualitativa entre los factores de amortiguación del material y los factores de cizalladura aplicados en el mezclador. Desde el punto de vista de macromolecular, se requiere un material, que tenga una elasticidad suficiente, procediendo esta última propiedad de la estructura macromolecular apropiada; en el caso de un polímero lineal, tal como polibutadieno, sintetizado con sistemas catalíticos a base de alquilos de Nd y aluminio, la elasticidad necesaria durante el tratamiento es proporcionada por las fracciones de alto peso molecular. Se sabe que una distribución de peso molecular demasiado amplia y por lo tanto que contiene ambas fracciones de alto peso molecular (por ejemplo $> 10^6$), y también la fracción de bajo peso molecular (por ejemplo $< 5 \times 10^4$), no es adecuada para ser procesada usando ciclos de mezclado tradicionales (cortos) para proporcionar un producto vulcanizado con características tecnológicas suficientemente buenas. La fracción de alto peso molecular, necesaria, como se ha mencionado anteriormente, para transmitir el trabajo, es excesiva, lo que produce una reducción en el rendimiento del proceso, ya que el material tiende a romperse reduciendo de este modo la fuerza de cizallamiento, durante la fase de mezclado. Mientras que la presencia de fracciones de alto peso molecular, por una parte favorece la dispersión, por otra parte, impone una fase de incorporación (humectante) más larga y en consecuencia mayores tiempos de mezcla.

45 Una vez que los límites prácticos de la variable alto peso molecular se han establecido, evidentemente no es posible eliminar esta fracción sin eliminar también la parte de bajo peso molecular complementaria de ésta: debe recordarse que el material tiene una distribución de peso molecular bastante simétrica alrededor de un peso molecular central y que su viscosidad Mooney es por lo general igual a 40-50: esto significa que con una amplia distribución molecular, habrá pesos moleculares bajos y altos, de los que los primeros contribuyen como plastificantes (componente viscoso) y los últimos, como ya se ha especificado, como componentes elásticos. La reducción o eliminación de las fracciones de alto y bajo peso molecular, que conducen idealmente a una distribución de Poisson, produce un polímero sin plastificantes internos que, durante el tratamiento, tiene el comportamiento típico definido en la técnica

como "caseoso" o "seco" en relación al peso molecular; otra característica negativa de este tipo de material es la manifestación de un fenómeno de fluencia en frío, que aparece en la tendencia de las bolas de goma, en los tiempos de almacenamiento típicos, a fluir y por consiguiente a deformarse, haciendo imposible la utilización de sistemas automáticos de alimentación de las líneas de transformación.

5 El problema de tener un material con suficiente elasticidad, este último sin embargo que no procede de la presencia de altos pesos moleculares lineales, correlacionados con una amplia distribución de pesos moleculares (por ejemplo, $M_w/M_n > 3,5$), se puede superar introduciendo un número suficiente de ramificaciones en la cadena molecular.

10 La ramificación de un polímero lineal por naturaleza sólo puede efectuarse mediante una operación de modificación posterior: en este documento, la definición "lineal por naturaleza" significa una macroestructura, cuyo sistema catalítico de referencia es incapaz de producir ramificaciones en la fase de propagación de la cadena cinética.

15 Aparte de las técnicas para la introducción de ramificaciones en una cadena molecular, que se describen a continuación, es evidente que, dado que se trata de una modificación posterior, debe modificarse un polímero que tiene una arquitectura molecular adecuada, para obtener un material muy procesable, del que puede obtenerse un producto vulcanizado con buenas características dinámicas. En otras palabras, produciendo una ramificación (y por lo tanto elasticidad) en un polímero con una amplia distribución molecular (y por lo tanto ya elástico debido a la contribución de las fracciones de alto peso molecular) se vuelve inútil y perjudicial.

20 Un procedimiento para efectuar la modificación posterior anterior de polidienos se describe en el documento USA-A-5.567.784, que trata polibutadieno con un compuesto de azufre seleccionado de S_2Cl_2 , SCl_2 , $SOCl_2$, preferentemente S_2Cl_2 . Este tratamiento está precedido por una fase de desgasificación de la mezcla de reacción, que elimina de este modo los componentes de bajo punto de ebullición de la mezcla de reacción, en particular, los monómeros de dieno sin reaccionar.

25 Sin embargo, el procedimiento anterior tiene el inconveniente de introducir enlaces -S-S-, que pueden degradarse en la fase de tratamiento de los polidienos.

30 El documento EP 863 165 da a conocer polímeros de dieno conjugado con buena resistencia al desgaste, propiedades mecánicas, estabilidad al almacenamiento, posibilidad de tratamiento y un flujo en frío reducido. Se producen polimerizando un compuesto de dieno conjugado con un catalizador de compuesto de elemento de tierras raras y haciendo reaccionar el polímero resultante justo después de la polimerización con por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo constituido por un compuesto organometálico halogenado, compuesto metálico halogenado, compuesto organometálico, un compuesto de heterocumuleno, un compuesto que contiene un heteroanillo de tres eslabones, un compuesto isiciano halogenado, un ácido carboxílico, un haluro ácido, un compuesto estérico, un compuesto de éster, un compuesto de éster carbónico, un anhídrido ácido y una sal metálica de un ácido carboxílico como agente modificador.

40 El documento GB952 021 da a conocer un procedimiento para reducir la tendencia de cis-polibutadieno para enfriar el flujo cuando en el estado vulcanizado que comprende el calentamiento de cis-polibutadieno en presencia de un peróxido orgánico o de un hidroperóxido orgánico. El cis-polibutadieno se prepara utilizando un catalizador de titanio.

45 Se ha descubierto ahora un procedimiento que supera los inconvenientes descritos anteriormente ya que permite introducir ramificaciones en la macromolécula de polibutadieno, mediante la introducción de enlaces carbono-carbono, que son más estables que los enlaces azufre-azufre.

50 De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polibutadieno con un bajo grado de ramificación que tiene las siguientes características:

** un valor del índice de ramificación (g_M) inferior a 1, preferentemente de 0,80 a 0,99, aún más preferentemente de 0,90 a 0,96;

55 ** un valor del coeficiente de amortiguación ($\tan \delta$), definido como la tangente trigonométrica de la relación entre el módulo viscoso (G'') y el módulo elástico (G') [$\tan \delta = G''/G'$] medido a 0,01 Hz, 100°C y 1% de deformación, que oscila entre 0,80 y 1,40, preferentemente entre 0,90 y 1,30, aún más preferentemente entre 1,15 y 1,25;

** una viscosidad de Mooney inferior a 49, preferentemente de 35 a 48, aún más preferentemente de 39 a 46;

60 ** una M_w/M_n inferior a 2,9, preferentemente de 2,4 a 2,7, aún más preferentemente del 2,5 a 2,6;

** un porcentaje de unidades 1,4-cis superior al 93%, preferentemente superior al 94%, incluso más preferentemente de 95% a 99%;

65 estando afectado el procedimiento anterior por la polimerización de 1,3-butadieno en presencia de catalizadores de neodimio, el procedimiento anterior comprende:

(a) una primera etapa de polimerización de butadieno en presencia de disolventes orgánicos y en presencia de un sistema catalítico que comprende (a1) un derivado de neodimio seleccionado de entre carboxilatos de neodimio con una relación molar H_2O/Nd inferior a 1, preferentemente inferior a 0,1, una relación molar $-COOH/Nd$ inferior a 2, preferentemente inferior a 0,5; (a2) un alquilo de aluminio de fórmula general (I) $AlR_1R_2R_3$ en el que R_1 y R_2 iguales o diferentes, son un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, R_3 es un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono; (a3) un derivado de órgano-aluminio que contiene al menos un átomo de halógeno, preferentemente cloro; llevándose a cabo la primera etapa hasta una conversión en butadieno $\geq 98\%$, preferentemente superior al 99%, para proporcionar un butadieno lineal ($g_m = 1$) con un contenido de unidades 1,4-cis superior al 93%, y una relación M_w/M_n que oscila entre 2,2 y 2,9;

(b) tratamiento de la solución polimérica obtenida al final de la etapa (a) con un peróxido, preferentemente en una cantidad que oscila entre 0,2 y 2 gramos de peróxido por 1.000 gramos de butadieno inicial, aún más preferentemente de 0,4 a 1 gramo de peróxido por 1.000 gramos de butadieno, hasta que se obtiene polibutadieno con un bajo grado de ramificación;

(c) recuperación del polibutadieno con un bajo grado de ramificación obtenido al final de la etapa (b).

El parámetro g_m (para su definición véase la parte experimental) es un índice de la linealidad o no linealidad de la cadena de polibutadieno. Una valor g_m igual a 1 es característico de una estructura lineal; valores inferiores a 1 son típicos de polímeros ramificados. Cuanto menor sea el valor g_m , mayor es el grado de ramificación de la cadena polimérica.

La expresión "viscosidad Mooney" se refiere a la viscosidad del polímero medida a 100°C con un ancho del rotor (L) precalentando durante 1' y la efectuando la medición durante 4 minutos según el método ASTM D 1646.

En la etapa (a), el butadieno está presente en una concentración que oscila entre 5 y 40% en peso, preferentemente entre 10 y 25% en peso. Resulta preferido utilizar butadieno destilado y, opcionalmente, tratado con tamices moleculares y/o alúmina activada.

En lo que concierne a los carboxilatos de neodimio, el preferido es $Nd(\text{versatato})_3$, que tiene una relación molar H_2O/Nd inferior a 1, preferentemente inferior a 0,1, y una relación molar $-COOH/Nd$ inferior a 2, preferentemente inferior a 0,5. El carboxilato de neodimio se utiliza en una cantidad que oscila entre 0,1 y 10 mmoles por 1.000 gramos de butadieno que va a polimerizarse. Cuando la cantidad es inferior a 0,1 mmoles, la velocidad de reacción se reduce a valores inaceptables, mientras que cuando la cantidad excede de 10 mmoles, la concentración de catalizador es demasiado alta y el peso molecular medio del producto resultante es demasiado para su utilización. El carboxilato de neodimio se utiliza preferentemente en una cantidad que oscila entre 0,5 y 5 mmol por 1.000 g de monómero.

Con respecto a los compuestos (a2), es decir los alquilos de aluminio de fórmula general (Ia) AlR^4_3 o (Ib) $AlHR^4_3$ en la que R^4 representa un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, son ejemplos típicos trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-isopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, isobutilaluminio, tri-t-butilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, triciclohexilaluminio, triocilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de di-isobutilaluminio, hidruro de dihexilaluminio, hidruro de di-isohexilaluminio, hidruro de dioctilaluminio, hidruro de di-iso-octilaluminio, dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio. De entre los compuestos orgánicos de aluminio se prefieren, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, hidruro de dietilaluminio e hidruro de di-isobutilaluminio.

En lo que concierne a los derivados de órgano-aluminio que contienen al menos un átomo de halógeno (a3), éstos son preferentemente derivados de bromo- o cloro- órgano-aluminio, aún más preferentemente derivados de cloro órgano-aluminio. Los ejemplos típicos de compuestos orgánicos de cloro-aluminio son: cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de etil aluminio, sesquicloruro de etilaluminio.

La relación entre el componente (a1) y el componente (a2) por lo general oscila entre 1/0,5 y 1/30, preferentemente entre 1/2 y 1/15.

La relación entre el componente (a1) y el componente (a3) por lo general oscila entre 1/0,5 y 1/10, preferentemente entre 1/1 y 1/5.

Con respecto al disolvente utilizado en la etapa (a), éste se selecciona de disolventes orgánicos inertes previamente anhidridificados, tales como hidrocarburos alifáticos saturados, por ejemplo butano, pentano, hexano, heptano; hidrocarburos alicíclicos saturados, por ejemplo ciclopentano y ciclohexano; monoolefinas tales como 1-buteno y 2-buteno; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno. En la forma de realización preferida, el disolvente se selecciona de

entre hidrocarburos alifáticos saturados. Como se ha mencionado anteriormente, el disolvente debe ser tan anhidro como sea posible y desprovisto de sustancias protógenas. Una destilación seguida de un tratamiento sobre perlas de alúmina y y tamices moleculares 3A es suficiente para la obtención de un disolvente adecuado.

- 5 La reacción de la etapa (a) puede llevarse a cabo en condiciones adiabáticas o isotermas. En cualquier caso, la temperatura de la etapa (a) oscila entre 20 y 120°C, preferentemente entre 25 y 95°C.

10 En lo que concierne a los tiempos de reacción, éstos varían dependiendo de las condiciones de operación. A título de ejemplo, en la etapa (a), se obtiene una conversión completa en 1-1,5 horas a una temperatura de 60°C; a temperaturas más altas la velocidad de reacción aumenta y las conversiones se terminan en tiempos más cortos, por ejemplo en 30' a 80°C.

15 Otra vez en la etapa (a), el grado de polimerización se regula actuando sobre la relación $v = BDE/(Nd + Al/n)$. La cantidad de Nd determina la velocidad de la reacción, ésta generalmente oscila entre 1 y 2,5 mmoles/kg de monómero, y se selecciona dependiendo de las condiciones de funcionamiento preestablecidas; si se requieren altas velocidades de reacción, se utilizan mayores cantidades de componente (a1), aumentando posiblemente la relación (a1)/(a2), y manteniendo la relación (a1)/(a3) dentro del intervalo indicado. El valor n depende de la temperatura y es igual a 3 para polimerizaciones isotérmicas realizadas a 60°C hasta un valor de 1 para las polimerizaciones llevadas a cabo a temperaturas de hasta 100°C.

20 Otra vez, en lo que concierne a la etapa (a), en la forma de realización preferida, el componente (a1) se añade a la mezcla de reactivos como último ingrediente. Si se utiliza un reactor discontinuo, la cantidad medida de componente (a1) se añade a la mezcla constituida por el disolvente, el monómero, el componente (a2) y el componente (a3). La adición del componente (a3) como último ingrediente a la mezcla constituida por el disolvente, el monómero, el componente (a1) y el componente (a2), produce un ensanchamiento de la distribución del peso molecular, con un enriquecimiento consiguiente en la fracción de peso molecular $>10^6$ y generalmente una tasa de polimerización inferior; ambos parámetros demuestran estar en relación con el tiempo de contacto entre el componente (a1) y el componente (a2) y la temperatura a la que los dos componentes anteriores interactúan.

25 Cuando el polímero se prepara en un reactor continuo, la alimentación del componente (a1) se efectúa preferentemente lo más cerca posible del reactor de polimerización o, incluso más preferentemente, en el propio reactor de polimerización.

30 Al final de la etapa (a) la solución polimérica se trata con un peróxido en una cantidad que oscila entre 0,2 g y 2 g por cada 1.000 g de butadieno inicial, preferentemente entre 0,4 g y 1 g por cada 1.000 g de butadieno inicial.

35 En la forma de realización preferida, el peróxido anterior puede alimentarse a la mezcla a la salida de la etapa (a) mediante una solución en uno o más hidrocarburos compatibles con el disolvente de polimerización. La temperatura de la etapa (b) oscila entre 20°C y 150°C, preferentemente entre 70 y 120°C. La reacción entre la corriente de salida de la etapa (a) y los peróxidos tiene lugar en tiempos rápidos, normalmente en menos de 15 minutos.

40 Una parte de la invención incluye que habiendo hallado una ventaja en la alimentación del peróxido en la solución polimérica que está todavía activa (etapa b), sin proceder con su desactivación previa mediante, por ejemplo, ácido esteárico, como se indica en la solicitud de patente US-A-5.567.784.

45 La reacción entre peróxidos y compuestos organometálicos es inmediata y se describe como una reacción redox, generando radicales primarios alquilo o alcoxilo, entre los compuestos orgánicos de Al y una forma de oxígeno oxidado (-1) [véase *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Primera edición 1982, Pergamon Press, 1, (577)]. Según esta hipótesis los radicales primarios (alquilo o alcóxido dependiendo del tipo de peróxido utilizado) extraen protones de los alilos de metileno de la cadena polimérica y/o reaccionan con el butadieno. La reacción de los radicales primarios con la macromolécula genera macrorradicales que, por acoplamiento, proporcionan macromoléculas ramificadas. Existe por lo tanto un sistema de modificación posterior que no introduce sustancias extrañas en el caucho, sustancias que pueden modificar, por interacción con los agentes aceleradores, la velocidad de vulcanización.

50 El peróxido utilizado en la etapa (b) se puede seleccionar de entre peróxidos de alquilo, bencilo y arilo; perésteres; peranhídridos o percarbonatos. En la forma de realización preferida, el peróxido utilizado en la etapa (b) se selecciona de entre peroxidicarbonato de dimiristilo y peróxido de di(3,5,5-trimetil hexanoil). Estos últimos son productos comerciales, comercializados por ejemplo por Akzo con la denominación comercial de Perkadox® 26 y Trigonox® 36, respectivamente.

55 Cualquier posible deficiencia en alquilos de Al (debe recordarse que se adopta una relación de operación Al/Nd muy baja), insuficiente para garantizar la finalización de la reacción redox entre el peróxido y los compuestos organometálicos en solución, puede compensarse introduciendo una alícuota adicional de alquilo de Al antes de la adición del peróxido. Se ha descubierto, de hecho, que la adición de una sustancia reductora tal como, por ejemplo, un compuesto organometálico de Al añadido al final de la polimerización, es capaz de reaccionar con el peróxido

añadido, permitiendo que la reacción de ramificación se complete, si ésta está limitada debido a la posible escasez de compuestos organometálicos catalíticamente activos: esta situación puede surgir cuando se adopta una cantidad de catalizador menor en moles que el peróxido agregado.

5 La reacción de la etapa (b) no crea ningún problema relacionado con el color o los malos olores.

La etapa (c) consiste en recuperar el polibutadieno por medio de una operación llamada *flash*; la rápida disminución de la presión origina la pérdida por evaporación del monómero residual y parte del disolvente con el consiguiente aumento en la concentración del polímero en la solución: esta operación se lleva a cabo cuando la etapa (b) se ha completado y se lleva a cabo con las técnicas convencionales; es seguida por el enfriamiento rápido del sistema catalítico por medio de sustancias próticas, por ejemplo agua.

10 Con respecto al proceso descrito en el documento US-A-5.567.784, el procedimiento de la presente invención permite obtener un polibutadieno ramificado sin la utilización de compuestos sulfurados.

15 El polibutadieno con un grado de ramificación bajo obtenido según el procedimiento de la presente invención tiene características reológicas que son tales como para optimizar su comportamiento en la fase de mezclado con cargas de refuerzo.

20 Más específicamente, algunos de los polibutadienos obtenidos según el proceso de la presente invención son particularmente interesantes, ya que son capaces de reducir significativamente los ciclos de tratamiento que se refieren a la adición de la carga y de los procesos de extrusión posteriores. Los polibutadienos anteriores por consiguiente demuestran ser particularmente útiles como componentes elastómeros en mezclas vulcanizables.

25 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a mezclas elastómeras vulcanizables con azufre que comprenden polibutadieno que tiene un contenido de unidades 1,4-cis mayor del 92%, caracterizándose el polibutadieno anterior por las siguientes propiedades:

30 (x) índice de polidispersión de 2,4 a 2,7, preferentemente 2,5 a 2,6;

(xi) valor de $\text{tg } \delta$ que oscila entre 0,9 y 1,30, preferentemente entre 1,15 y 1,25;

(xii) valor g_M que oscila entre 0,80 y 0,99, preferentemente entre 0,90 y 0,96;

35 (xiii) valor de la viscosidad Mooney que oscila entre 40 y 47, preferentemente entre 44 y 46.

Estos parámetros se determinan según los métodos descritos en el párrafo siguiente.

40 En la mezcla de la presente invención, la parte elastómera puede constar únicamente del polibutadieno descrito anteriormente, o en parte del polibutadieno descrito anteriormente y en parte de otros elastómeros.

Por ejemplo, el polibutadieno descrito anteriormente se puede mezclar con caucho natural o con copolímeros estadísticos de estireno-butadieno obtenidos mediante polimerización aniónica o radical en emulsión con composiciones en estireno hasta del 70%.

45 La parte elastómera sin embargo contiene preferentemente por lo menos 60% del polibutadieno descrito anteriormente.

50 Las mezclas de la presente invención se pueden utilizar en la preparación de bandas de rodadura de las ruedas de automóviles o para la construcción de la parte de contacto entre el neumático y la llanta de la rueda; en este último caso, se prefieren las mezclas, en las que el principal constituyente, si no el único constituyente, consiste en el polibutadieno de la presente invención junto con un alto contenido de relleno de refuerzo que consiste generalmente en negro de humo.

55 Como es conocido por los expertos en la materia, las mezclas anteriores, por razones económicas y/o prácticas en el tratamiento posterior, se mezclan normalmente con cargas de refuerzo (por ejemplo negro de humo y sílice) hasta un máximo de 50% en peso, preferentemente hasta un máximo de 30% en peso, y/o plastificantes, aceites aromáticos o nafténicos o parafínicos, ceras parafínicas, hasta un máximo de 60% en peso.

60 Las mezclas de la presente invención comprenden por lo tanto, además del componente elastómero, negro de humo, cargas minerales, plastificantes y aditivos de vulcanización.

Como ejemplo, el total del componente elastómero de la mezcla objeto de la invención correspondiente a 100 partes, las partes restantes de la mezcla se dividen de la siguiente manera:

65 ** de 20 a 350 partes de negro de humo, preferentemente de 50 a 200;

** de 0 a 200 partes, preferentemente de 0 a 50 partes, de carga mineral, preferentemente seleccionados de entre carbonato de calcio, caolín, sílice y talco;

5 ** de 0 a 150 partes, preferentemente de 25 a 90 partes de plastificante; por ejemplo aceite mineral con varias composiciones parcialmente aromáticas, nafténicas y parafínicas y cera parafínica;

** prefiriéndose de 0 a 2 partes de aditivo coadyuvante de proceso, ácido esteárico y polietilenglicol;

10 ** de 0 a 5 partes de antioxidante;

** de 0 a 10 partes de óxido de cinc o de plomo.

15 El negro de humo utilizado en las mezclas puede ser de los tipos HAF, ISAF, SAF y similares. Más específicamente, el negro de humo tiene una absorción de yodo no inferior a 60 mg/g y una absorción de ftalato de dibutilo no inferior a 80 ml/100 gramos.

20 Se adoptan también agentes de vulcanización bien conocidos por los expertos en la materia y utilizados para la vulcanización de mezclas a base de polibutadieno, preferentemente azufre. El último se utiliza en una cantidad que oscila entre 0,1 y 3 partes en peso, preferentemente entre 0,5 y 2 partes en peso por 100 partes de la composición elastómera.

25 También pueden utilizarse agentes aceleradores de vulcanización, por ejemplo, compuestos derivados de tiazol, por ejemplo, "M" (2-mercapto benzotiazol), "CZ" (N-ciclohexil-2-benzotiacilsulfenamida), TBBS, N-terc-butyl-2-benzotiazol sulfenamida. Estos agentes aceleradores de vulcanización están normalmente presentes en una cantidad que oscila entre 0,1 y 5 partes en peso, preferentemente entre 0,2 y 3 partes en peso con respecto a la composición elastómera.

30 Estos agentes de vulcanización pueden añadirse bien durante la primera fase de la mezcla o, preferentemente, durante una fase posterior: la elección del sistema de vulcanización y del procedimiento de alimentación, sin embargo, depende del tipo de equipo y tecnologías utilizadas en la fase de mezclado.

35 La mezcla de la presente invención se obtiene mezclando en un mezclador, por ejemplo utilizando mezcladores internos (por ejemplo Brabender), conformación y vulcanización.

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

Ejemplos

40 Caracterización de los polímeros

Las siguientes mediciones analíticas se efectúan normalmente en los polímeros:

45 - **Viscosidad Mooney**, según la norma ASTM D 1646

- **Análisis de IR de la microestructura (contenido de cis)**. El método se basa en el cálculo de los cocientes entre las intensidades de las bandas atribuidas a los isómeros 1,4-trans y 1,2-vinilo y una banda de referencia (patrón interno) situada a 1312 cm^{-1} (L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, vol. I tercera edición, Chapman and Hall). El contenido de 1,4-cis se determina por la diferencia a 100. La preparación de la muestra se efectúa sobre una película de polibutadieno obtenida a partir de una solución evaporada en un comprimido de KBr.

50 - **Determinación de la distribución del peso molecular (DPM)**, según el método habitualmente utilizado vía SEC (GPC) en tetrahidrofurano a $T = 25^{\circ}\text{C}$, utilizando columnas PL-MIXED A (x 4) y la determinación de los pesos moleculares según el método de Calibración Universal ($\kappa = 0,000457\text{ dl/g}$ y $\alpha = 0,693$).

55 - **Determinación del peso molecular medio y medición del grado de ramificación por medio de la técnica SEC/MALLS** según un método interno deducido a partir del trabajo descrito en *Application Note, Nr. 9*, Wyatt Technology and Pavel Kratochvil, *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Polymer Science Library, 5, Elsevier Science Publishers B.V. 1987. Mediante el acoplamiento de un detector de difusión de la luz multi-ángulo (MALLS) con un sistema de elución SEC/RI tradicional, es posible medir simultáneamente en absoluto el peso molecular y el radio de giro de las macromoléculas que son separadas por el sistema cromatográfico; la cantidad de luz difusa de una especie macromoleculares en solución puede, de hecho, utilizarse directamente para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular de la dispersión se correlaciona directamente con sus dimensiones medias de la molécula en solución. La relación fundamental que se utiliza es la siguiente:

65

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2c \quad 1)$$

en la que:

- 5 • K^* = constante óptica, que depende de la longitud de onda de la luz utilizada, de la dn/dc del polímero, del disolvente utilizado
- M_w = peso molecular medio en peso
- 10 • c = concentración de la solución polimérica
- R_θ = intensidad de la luz difusa medida a un ángulo θ .
- P_θ = función que describe la variación angular de luz difusa
- 15 • A_2 = segundo coeficiente del virial del disolvente, igual a 1 para el ángulo θ igual a 0.

Para concentraciones muy bajas (típicas de un sistema SEC), 1 se reduce a

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

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

25 Además, como esta medición se efectúa para cada porción del cromatograma, es posible obtener tanto un peso molecular como la distribución del radio de giro.

30 Las dimensiones macromoleculares en disolución se correlacionan directamente con su grado de ramificación: con el mismo peso molecular, cuanto menores sean las dimensiones de la macromolécula con respecto a la macromolécula lineal correspondiente, mayor será el grado de ramificación; los datos relativos a la macroestructura de un polímero se deducen cuantitativamente, mediante la evaluación del índice de ramificación g_M , que se define para cada macromolécula, como una relación entre el radio de giro cuadrático medio de la macromolécula ramificada y el de la macromolécula lineal, con el mismo peso molecular:

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

35 El índice de ramificación medio g_M representa el promedio de dicha relación en relación con la distribución del peso molecular, y oscila entre 0 y 1.

Determinación de las características viscoelásticas de polímeros lineales, modificados.

40 Los polímeros lineales (A, B, C, D, E), preparados exclusivamente según la primera etapa del procedimiento de la presente invención, y los correspondientes polímeros modificados con diferentes grados de ramificación, introducidos según el procedimiento de la presente invención (BM, CM, DM1, DM2, DM3, EM), se caracterizan por medio de análisis dinámico-mecánico midiendo el factor de amortiguamiento, es decir, $\text{tg } \delta$ a 0,01 Hz, 100°C y 1% de deformación.

45 La medición de $\text{tg } \delta$ permite evaluar el efecto combinado de la distribución de pesos moleculares y la presencia de ramificaciones: valores bajos de $\text{tan } \delta$ (<1) son típicos de un polímero con características de elasticidad mayores que las de un polímero con $\text{tg } \delta > 1$. La contribución de los pesos moleculares elevados (véase polímero A) produce una buena elasticidad, lo que es perjudicial, sin embargo, para una fase de humectación rápida de la carga: la eliminación del MW alto (véanse los polímeros B, C, D, E) favorece la proporción de la fase de humectación, pero no la eficacia de la dispersión: la introducción de ramificaciones, con la misma DPM (polímeros BM, CM, DM1, DM2, DM3, EM), proporciona elasticidad (G' aumenta, $\text{tg } \delta$ disminuye), facilitando la dispersión del negro de humo.

Caracterización de las mezclas

Las mezclas se caracterizan de la manera siguiente:

- **Medición de la viscosidad Mooney según la norma ASTM D 1646.**
- **Cálculo de la Δ Mooney de la mezcla:** la diferencia entre la viscosidad Mooney del polímero como tal se compara con la de la mezcla.
- **Determinación dinámico-mecánica del módulo elástico de la mezcla:** G' a 1 Hz, 100°C y 1% de deformación.

Estos parámetros, tomada en su conjunto, proporcionan una indicación válida de la proporción de incorporación y la excelencia de la dispersión de la carga en la matriz polimérica.

Versatato de neodimio utilizado en la preparación de polímeros.

Las síntesis de los polímeros se efectúan utilizando dos tipos de versatato-Nd, Nd1 y Nd2, caracterizados por la presencia de diferentes alícuotas de agua y ácido versático libre, en particular

	RCOOH/Nd (moles/moles)	H ₂ O/Nd (moles/moles)
Nd1	2	1
Nd2	0,3	0,05

Se preparó Nd1 haciendo reaccionar Nd₂O₃ y ácido versático en presencia de HCl en un disolvente hidrocarbonado en el punto de ebullición, efectuando una eliminación parcial del agua por destilación, una vez que la reacción se ha completado;

Se preparó Nd2 siguiendo las descripciones de la patente Rhodia (documento US nº 6.090.926).

Ejemplos

Síntesis de polibutadienos A-E

Las tablas 1 y 2, respectivamente, indican las condiciones de preparación de los polibutadienos y las características relativas.

Ejemplo Comparativo 1 - Síntesis del polímero A

Se alimentan 10 kg de un disolvente de hidrocarburo anhidro que consiste en una mezcla de hexanos a un autoclave de veinte litros equipado con un agitador y sistema de refrigeración y se llevan a una temperatura de 60°C. Se añaden en orden los siguientes productos a este disolvente: 1200 g de butadieno anhidro, versatato de Nd del tipo Nd1, correspondiente a 2,8 mmoles de Nd por 1.000 g de butadieno, DIBAH en una relación molar con respecto al Nd igual a 6 y, al final, DEAC en una relación molar con respecto al Nd igual a 3. Después de 90' la reacción se considera completa y se interrumpe; se mide una conversión de 98%; se elimina el disolvente de la solución que contiene antioxidante fenólico (Irganox® 1520, en una cantidad de 0,06% con respecto al polímero), mediante la introducción de vapor. El producto coagulado se seca antes de ser presionado en una calandra de frío y el secado se completa a continuación en una calandra con rodillos a 80°C.

El M_w medido por GPC tiene un valor de 390.000, mientras que el índice de dispersión M_w / M_n medido por GPC es igual a 3,8. Durante el análisis MALLS en el polímero demuestra ser lineal ($g_M = 1$) el contenido cis igual a 97% y la viscosidad de Mooney 42.

Ejemplo 2 - Síntesis del polímero B

Un polímero que tiene las características indicadas en la Tabla 1 se prepara en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de reactivos, utilizando sin embargo un versatato Nd del tipo Nd2. La velocidad de reacción se incrementa de tal forma que se alcanza una conversión prácticamente completa (99,5%) en 60'. Después de la adición de 0,06% en peso con respecto al polímero Irganox® 1520, el disolvente se elimina utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente; el análisis del polímero muestra varias diferencias con respecto al punto anterior: en particular, M_w de GPC es igual a 290.000 y el índice de dispersión es igual a 2,6. La viscosidad Mooney es por consiguiente inferior (30). El valor de g_M es igual a 1, lo que indica un polímero lineal.

Ejemplo 3 Síntesis del polímero C

La cantidad de versatato Nd del tipo Nd2 se reduce, en las mismas condiciones especificadas en el Ejemplo 2, a 2,5 mmoles por 1.000 g de butadieno, como también la relación de DIBAH/Nd, que se lleva a 3,6 y la relación DEAC/Nd, que se lleva a 2,5. También en este caso, la conversión es prácticamente completa después de 60' (99%). El polímero C que contiene 0,06% en peso de Irganox® 1520 se recupera.

Ejemplo 4 - Síntesis del polímero D

El Butadieno anhidro y el disolvente anhidro por paso sobre un lecho de tamices moleculares 3A, se alimentan a una planta que consta de dos reactores de 100 l, equipados con agitadores raspadores de pared y dispositivos específicos de control de temperatura, en proporciones tales que la concentración de monómero es igual a 12.5% en peso por hora y la cantidad de butadieno es igual a 8 kg/hora: la temperatura de la mezcla de monómero-disolvente es 25°C. DIBAH y DEAC se alimentan en el orden en la misma línea de alimentación, mientras que el versatato-Nd se alimenta por separado directamente en el reactor (220 g/hora de una solución al 1,35% de Nd). La cantidad por hora de DIBAH alimentado resultó ser de 280 g/hora (solución al 0,79% de Al, igual a una relación de DIBAH/Nd = 3,98), la de DEAC igual a 105 g/hora (solución al 1,6% en peso de Al, igual a una relación DEAC/Nd = 3).

La conversión a la salida del primer reactor (60' de tiempo de residencia) fue igual a 85% en peso (con una temperatura de 85°C), mientras que a la salida del segundo reactor, la conversión fue del 99,5% en peso: en este caso, la temperatura se mantuvo a aproximadamente 95°C también con la posible ayuda de vapor introducido en la camisa del reactor. El peso molecular (M_w) del material medido con GPC demostró ser igual a 320.000 con un índice de dispersión centrado a 2,6 y una estructura lineal. La cantidad de antioxidante (Irganox® 1520) añadido al polímero resultó ser igual a 0,06%. Véase la Tabla 2 para las características del polibutadieno.

Ejemplo 10a - Preparación de polímero E

El Butadieno anhidro y el disolvente anhidro por el paso sobre un lecho de tamices moleculares 3A, se alimentan a una planta que consta de dos reactores de 100 l, equipado con agitadores raspadores de pared y dispositivos específicos de control de temperatura, en proporciones tales que la concentración de monómero es igual a 12.5% en peso y la cantidad por hora de butadieno es igual a 8 kg/hora: la temperatura de la mezcla monómero-disolvente alimentada al primer reactor es 25°C. DIBAH y DEAC se alimentan en este orden en la misma línea de alimentación, mientras que el versatato-Nd se alimenta por separado directamente en el reactor (200 g/hora de una solución al 1,35% de Nd igual a 2,34 mmoles de Nd por 1.000 g de butadieno). La cantidad por hora de DIBAH alimentada resultó ser 240 g/hora (solución al 0,79% de Al, que corresponde a una relación molar DIBAH/Nd = 3,75), la de DEAC igual a 95 g/hora (solución al 1,6% en peso de Al, igual a una relación DEAC/Nd = 3).

La conversión a la salida del segundo reactor fue de 99,5% en peso: la temperatura se mantuvo a aproximadamente 95°C además con la posible ayuda de vapor introducido en la camisa del reactor. El peso molecular (M_w) medido en una muestra extraída del proceso medido con GPC demostró ser igual a 350.000 con un índice de dispersión centrado a 2,6 y una estructura lineal. La viscosidad Mooney resultó ser 40. El Irganox® 1520 se añadió como antioxidante en una cantidad de 0,06% con respecto al polímero.

Ejemplos 5-10b - Modificación posterior de polibutadienos

Los ejemplos siguientes se refieren a la modificación posterior de los polímeros A-E (etapa b del procedimiento de la presente invención) y a la recuperación de los polibutadienos modificados de este modo (etapa c del procedimiento).

La anterior modificación posterior se efectúa añadiendo una solución, en un disolvente hidrocarbonado, de un peróxido orgánico a la solución polimérica en condiciones tales que el sistema catalítico es todavía activo y, en todos los casos, no en contacto con el agua, aire o sustancias capaces de reaccionar con los compuestos organometálicos que los contienen.

Se utilizaron dos tipos de peróxido: peroxidicarbonato de dimiristilo comercializado por Akzo Nobel con la denominación comercial de Perkadox® 26 (MW 514,8) y peróxido de di(3,5,5,5-trimetil hexanoil) comercializado por AKZO NOBEL con la denominación comercial de Trigonox® 36-CD75 (MW 314,5).

Ejemplo 10 (preparación de polímero E) describe el procedimiento de la etapa (a) anterior y la fase posterior después de la modificación (b y c).

Ejemplo comparativo 5 - Modificación posterior del polímero (A) para proporcionar el polímero AM después de la modificación.

Cuando la reacción llevada a cabo según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se ha completado, la mezcla de reacción obtenida al final del proceso descrito en el Ejemplo 1 se trata con una solución de hexano al 3% de peroxidicarbonato de dimiristilo. La solución se transfiere a un segundo reactor después del paso en un mezclador

en el que el exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo de los sistemas catalíticos se destruye con agua. Se añaden entonces el antioxidante primario Irganox® S65 y antioxidante secundario TMPP. Después de la eliminación del disolvente y el secado, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 49 (Polímero AM).

5 **Ejemplo 6 - Modificación posterior del polímero B para proporcionar el polímero BM modificado posteriormente.**

10 Se alimentan 10 kg de un disolvente hidrocarbonado anhidro que consiste en una mezcla de hexanos y se lleva a una temperatura de 60°C, a un autoclave de veinte litros equipado con un agitador y sistema de refrigeración. Se añaden en orden al disolvente los siguientes productos: 1200 g de butadieno anhidro, versatato de Nd del tipo Nd2, correspondiente a 2,8 mmoles de Nd por 1.000 g de butadieno, DIBAH en una relación molar con respecto al Nd igual a 6 y, al final, DEAC en una relación molar con respecto al Nd igual a 3. Después de 60' la reacción se considera completa (la conversión es igual a 99,7%). Se añaden 0,8 g/1.000 g de butadieno, peroxidicarbonato de dimiristilo en una solución de una mezcla de hexanos al 3%, en 10' al recipiente de reacción, cuya temperatura ha alcanzado 90°C. La solución se transfiere a un segundo reactor después del paso en un mezclador, donde el exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico se destruye por reacción con agua. El antioxidante principal Irganox® 565 y el antioxidante secundario TNPP se añaden a continuación a 0,15 y 0,05% en peso respectivamente con respecto a la goma. Esto es seguido por una fase de eliminación del disolvente utilizando vapor de agua a una temperatura de 105°C, la separación de los coágulos húmedos y su posterior secado completo en una calandra. El producto (BM) tiene una viscosidad Mooney igual a 45; las características moleculares se indican en la Tabla 3.

25 **Ejemplo 7 - Modificación posterior del polímero C para proporcionar el polímero CM modificado posteriormente.**

30 Se alimentan 10 kg de un disolvente de hidrocarburo anhidro que consiste en una mezcla de hexanos y se lleva a una temperatura de 60°C, a un autoclave de veinte litros equipado con un agitador y sistema de refrigeración. Se añaden en orden a este disolvente los siguientes productos: 1200 g de butadieno anhidro, versatato de Nd del tipo Nd2, correspondiente a 2,5 mmoles de Nd por 1.000 g de butadieno, DIBAH en una relación molar con respecto al Nd igual a 3,6 y, al final, DEAC en una relación molar con respecto al Nd igual a 3. Después de 60' la reacción se considera completa (la conversión es igual a 99,4%). Se añaden 0,4 g/1000 g de butadieno, peroxidicarbonato de dimiristilo en una solución de una mezcla de hexanos al 3%, en 10' al recipiente de reacción, cuya temperatura ha alcanzado 90°C. La solución se transfiere a un segundo reactor después del paso a un mezclador, donde el exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico, se destruye por reacción con agua. El antioxidante principal Irganox® 565 y el antioxidante secundario TNPP se añaden a continuación a 0,15 y 0,05% en peso, respectivamente, con respecto a la goma. Esto es seguido por una fase de eliminación del disolvente mediante vapor de agua a una temperatura de 105°C, la separación de los coágulos húmedos y su posterior secado completo en una calandra. El producto (CM) tiene una viscosidad Mooney igual a 45; las características moleculares se indican en la Tabla 3.

Ejemplo 8 - Modificación posterior del polímero D para proporcionar el polímero DM1 modificado posteriormente

45 La solución de hidrocarburo que contiene polibutadieno preparado según las indicaciones del Ejemplo 4, que contiene compuestos organometálicos que forman la zona catalítica, evitando el contacto con el aire, agua o sustancias capaces de oxidar la especie organometálica presente, se envió por medio de una tubería específica equipada con un sistema de medición de caudal fijado en 100 litros/hora, a dos mezcladores dispuestos en serie, consistente cada uno en un recipiente de 5 litros, con una relación h:w (altura : anchura) alta en el que la agitación se efectuó por impulsores radiales y dispositivos interruptores de flujo. Una solución de hidrocarburo al 3% de peróxido de di(3,5,5-trimetil hexanoil) se añadió a cada mezclador, utilizando dos líneas diferentes en cada una de los cuales había un medidor de caudal, en una cantidad de 0,6 g/hora de peróxido para cada punto de alimentación. Después de la adición, el polímero se envió a una mezcla: esto fue seguido por la neutralización completa de los compuestos organometálicos con agua, la adición de Irganox® 565 y TNPP en una cantidad de 0,15 y 0,5% en peso respectivamente, y la eliminación del disolvente por medio de vapor a una temperatura de 105°C. Los coágulos húmedos de polímero recogidos en un tamiz vibratorio se seca posteriormente mediante la utilización de un extrusor con temperaturas del molde que no excedan de 160°C. Un polímero (DM1) se obtuvo con un viscosidad Mooney igual a 39, un peso molecular MALLS (Mw) igual a 339.000, un índice de dispersión (GPC) igual a 2,6 y un contenido de unidades cis igual al 95%.

60 **Ejemplo 9 - Modificación posterior del polímero D para proporcionar el polímero DM2 modificado posteriormente**

65 Una solución de hidrocarburo al 3% de peróxido de di(3,5,5-trimetil hexanoil) se alimenta a cada mezclador, en las mismas condiciones que en el Ejemplo 7 a partir de un polímero original que tiene las características del polímero D, en una cantidad de 0,8 g/hora de peróxido. Se obtiene un polibutadieno (DM2) con una viscosidad Mooney igual a

42, un M_w MALLS igual a 339.000, un índice de dispersión (GPC) igual a 2,6 y un contenido de unidades cis igual a 95,4%.

5 Ejemplo 9b - Modificación posterior del polímero D para proporcionar el polímero DM3 modificado posteriormente

Una solución de hidrocarburo al 3% de di(3,5,5-trimetil hexanoil) peróxido se alimenta a cada mezclador, en las mismas condiciones que en el Ejemplo 7 a partir de un polímero original que tiene las características del polímero D, en una cantidad de 1 g/hora de peróxido. Se obtiene un polibutadieno (DM3) con una viscosidad Mooney igual a 46, un M_w MALLS igual a 347.000, un índice de dispersión (GPC) igual a 2,6 y un contenido de unidades cis igual a 95,2%.

15 Ejemplo 10 Modificación posterior del polímero E para dar polímero EM modificado posteriormente

15 Cuando la reacción llevada a cabo según el procedimiento descrito en el Ejemplo 10a se completó, la solución de hidrocarburo que contiene polibutadieno que contiene compuestos organometálicos que forman la zona catalítica, evitando el contacto con el aire, agua o sustancias capaces de oxidar la especie organometálica presente, se envía por medio de una tubería específica equipada con un sistema de medición de caudal fijado en 100 litros/hora, a dos mezcladores dispuestos en serie, consistente cada uno en un recipiente de 5 litros, con una relación h:w (altura: anchura) alta en los que la agitación se efectuó mediante impulsores radiales y dispositivos interruptores de flujo. Una solución de hidrocarburo al 3% de peróxido de di(3,5,5-trimetil hexanoil) se añadió a cada mezclador, utilizando dos líneas diferentes en cada una de las cuales había un medidor de caudal, en una cantidad de 0,4 g/hora de peróxido/1000 g de monómero para cada punto de alimentación. Después de la adición, el polímero se envió a una mezcla: esto fue seguido por la neutralización completa de los compuestos organometálicos con agua, la adición de Irganox® 565 y TNPP en una cantidad de 0,15 y 0,5% en peso respectivamente, y la eliminación de la disolvente por medio de vapor a una temperatura de 105°C. Los coágulos húmedos de polímero recogidos en un tamiz vibratorio se secaron posteriormente con un extrusor con temperaturas del molde que no exceden de 160°C. Se obtuvo un polímero (EM) con un viscosidad Mooney igual a 45, un M_w MALLS igual a 339.000, un índice de dispersión (GPC) igual a 2,6 y un contenido de unidades cis igual al 95%.

30 Tabla 1 – Condiciones de polimerización

Polímero	T (°C)	Tiempo (')	Nd-V ₃ *	DIBAH/Nd**	DEAC/Nd***
A# comp.	60	90	2,8	6	3
B#	60	60	2,8	6	3
C#	60	60	2,5	3,6	2,5
D##	25-95	60+60	2,57	3,98	3
E##	25-95	60+60	2,34	3,75	3

35 * mmoles de Nd/1.000 g de butadieno

** moles/moles

*** moles/moles

40 # polimerización discontinua

polimerización en continuo

45 Tabla 2 – Caracterización de polibutadienos no modificados (obtenidos al final de la etapa a)

Polímero	M_w SEC	M_w MALLS	M_w/M_n SEC	g_M MALLS	Cis %	ML
A comp.	390.000	409.000	3,8	1	97	42
B	290.000	304.000	2,6	1	96	30
C	350.000	367.000	2,5	1	94	40
D	290.000	304.000	2,6	1	95	30
E	350.000	370.000	2,6	1	96	40

Tabla 3 – Caracterización de polibutadienos modificados posteriormente (obtenidos al final de la etapa c)

Polímero modificado abrev.	Precursor del polímero	Tipo de peróxido	Peróxido*	M _w MALLS	M _w /M _n SEC	ML
AM	A	---	---		3,9	49
BM	B	Perkadox 26	0,8	379.000	2,6	45
CM	C	Perkadox 26	0,4	380.000	2,5	45
DM1	D	Trigonox 36	0,6	339.000	2,6	39
DM2	D	Trigonox 36	0,8	361.000	2,6	42
DM3	D	Trigonox 36	1	388.000	2,6	46
EM	E	Trigonox 36	0,4	390.000	2,6	45

* g peróxido/x 1.000 g. butadieno

Tabla 4 – Caracterización de los polímeros como tales y modificados posteriormente

Polímero	ML	g _M	M _w /M _n	tg δ
A	42	1	3,8	0,87
AM	49	0,95	3,9	0,80
B	30	1	2,6	1,40
BM	45	0,89	2,6	0,87
C	40	1	2,5	1,25
CM	45	0,96	2,6	1,15
D	30	1	2,6	1,40
DM1	39	0,95	2,6	0,91
DM2	42	0,93	2,6	0,89
DM3	46	0,88	2,6	0,87
E	40	1	2,6	1,25
EM	45	0,95	2,6	1,18

5 Nota: Cabe señalar que el valor del parámetro g_M se correlaciona directamente con el grado de ramificación introducido sólo si, como en este caso, el proceso de modificación posterior y por consiguiente, el tipo de ramificación, son del mismo tipo.

10 Comentarios sobre la Tabla 4

15 La medición de tg δ permite evaluar el efecto combinado de la distribución del peso molecular y la presencia de ramificaciones: bajos valores de tg δ (<1) son típicos de un polímero con mayores características elásticas que las de un polímero con tg δ > 1. La contribución de los pesos moleculares elevados (véase el polímero A) proporciona una buena elasticidad, sin embargo perjudicial para una fase de humectación rápida de la carga: la eliminación del MW alto (véanse los polímeros B, C, D, E) favorece la velocidad de fase de humectación, pero no la eficacia de la dispersión: la introducción de ramificaciones proporciona elasticidad (aumenta G', disminuye tg δ), lo que facilita la dispersión del negro de humo durante la preparación de las mezclas.

20 En el caso de los polímeros modificados posteriormente con M_w/M_n <2,7, excluyendo por lo tanto el polímero AM, que procede de un polímero que tiene M_w/M_n > 2,7, es posible correlacionar el factor de amortiguación con la presencia más o menos extensa de ramificaciones. El valor de g_M <1 (índice directo de la presencia de ramificaciones) sólo sigue este esquema en el caso de polímeros que, preparados de la misma manera, tienen el mismo tipo de ramificaciones y difieren sólo en la cantidad de éstas.

25 Preparación de las mezclas

Las formulaciones de las mezclas, las condiciones de preparación y caracterizaciones relativas, se especifican a

continuación.

A título comparativo, se preparó una mezcla con un polibutadieno comercial indicado con la abreviatura RIF, cuyas características se indican en la Tabla 5.

5

Tabla 5

	M _w MALLS	M _w /M _n	gM	ML	Cis %	Irganox 1520 (% en peso)
RIF	397,000	2,6	0,85	46	96	0,06

El polímero RIF se sometió a extracción (se extrajeron dos alícuotas durante 40 horas con metanol), para una eliminación completa de los productos extraíbles, y posteriormente se sometió a análisis de fluorescencia de rayos X (FRX). Los resultados obtenidos se compararon con los obtenidos a partir de otras dos alícuotas de polibutadieno como tales, no sometidas a extracción.

Se obtuvieron los siguientes resultados (promedio de dos determinaciones) para el polímero como tal antes de la extracción:

15

Elemento	[mg/kg]	[mmoles/kg]
Al	330	12,22
Nd	135	0,94
S	300	9,38
Cl	225	6,36

El polímero obtenido después de la extracción tenía el análisis siguiente:

Elemento	[mg/kg]	[mmoles/kg]
Al	220	8,15
Nd	110	0,76
S	95	2,97
Cl	115	3,25

La extracción con metanol por consiguiente eliminó parte de los compuestos que contienen Cl y S, en particular los que no están unidos a la macromolécula. La parte de estos elementos que todavía están presentes, en el polímero sometido a extracción, ya que están unidos a la macromolécula, están en una relación molar prácticamente unitaria, como se puede esperar de la presencia de un grupo -CH(Cl)=CH-S-S-CH=CH(Cl)- que procede de la suma de S₂Cl₂ en un doble enlace C=C que pertenece a una cadena polimérica de polibutadieno [J.R. Shelton *et al.*, *Proceeding of Inter. Rubber Conf.*, Washington D.C. (1959)]. La formulación de la mezcla utilizada es la siguiente (Tabla 6):

25

Tabla 6

Polibutadieno	100 phr
Negro de humo (N330)	50 phr
Aceite MES	10 phr
ZnO	4 phr
6PPD**	3 phr
Ácido esteárico	3 phr

** la abreviatura 6PPD se refiere a N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, comercializado bajo la denominación comercial de Santoflex^R 13.

30

La mezcla se preparó en un mezclador interno Brabender con rotores Roller, una cámara de 350 cm³, 30 rpm. La temperatura inicial fue de 50°C, mientras que los tiempos de mezclado fueron iguales a 3' y 10'. El grado de

5 dispersión de la carga y la velocidad a la que se dispersa se evalúan combinando los resultados de la viscosidad Mooney y el módulo elástico G' medidos en las mezclas en 3' y 10' de tiempo en el mezclador; una Δ Mooney superior en 10' corresponde a una mezcla que es más difícil de procesar y para la que 10' de elaboración no son suficientes, mientras que una pequeña diferencia entre la Δ Mooney en 3' y 10' indica un proceso de mezcla más rápido. En todos los casos, el valor G' menor en 10' corresponde a una mejor dispersión de la carga. Las mediciones se indican en la Tabla 7.

Tabla 7

POLIMERO	Δ Mooney 3'	Δ Mooney 10'	G' 10' kPa
A	35	27	450
B	31	30	410
BM	31	24	380
C	28	27	400
CM	23	21	350
D	31	29	400
DM1	28	24	380
DM2	30	24	400
DM3	30	22	430
E	27	26	390
EM	22	20	350
RIF	22	18	330

10 Comentarios a la Tabla 7

Se identifican 4 grupos de polímeros, se distinguen por su comportamiento en la mezcla:

- 15 a) fase de humectación rápida y óptima dispersión;
- b) fase de humectación lenta y dispersión óptima;
- 20 c) fase de humectación rápida y dispersión insatisfactoria;
- d) fase de humectación lenta y dispersión insatisfactoria.

25 Los polímeros con un grado de ramificación baja y una distribución reducida de peso molecular (polímeros CM, DM1, EM) pertenecen al grupo a). Estos polímeros se caracterizan por valores de $\text{tg } \delta$ oscilan entre 1,2 y 0,9; valores g_M que oscilan entre 0,95 y 0,99; M_w/M_n inferior a 2,7.

30 Los polímeros con un alto grado de ramificación y una distribución reducida de peso molecular (polímeros DM2 y DM3, BM) pertenecen al grupo b). Estos polímeros se caracterizan por valores de $\text{tg } \delta$ inferiores a 0,9; valores g_M inferiores a 0,95; M_w/M_n inferior a 2,7.

Polímeros lineales con una distribución reducida (polímeros B, C, D y E de la Tabla 5) con M_w/M_n inferior a 2,7, pertenecen al grupo c) de los polímeros. Estos polímeros se caracterizan por valores de $\text{tg } \delta$ superiores a 1,2 y, obviamente, $g_M = 1$.

35 Polímeros lineales o ramificados con una amplia distribución de peso molecular (A y AM) pertenecen al grupo d). Estos polímeros se caracterizan por valores de $\text{tg } \delta$ inferiores a 0,9, y M_w/M_n superiores a 2,7.

40 La Tabla 7 también indica las mediciones Δ Mooney de las mezclas obtenidas a los 3 minutos y a los 10 minutos de tiempo en el mezclador.

El grupo a) se considera que es el más satisfactorio por los transformadores, ya que combina los ciclos de preparación cortos con una dispersión óptima de la carga (y por lo tanto refuerzo).

Vulcanización de las mezclas

5 La misma formulación para la preparación de las mezclas descritas anteriormente se utiliza como base para la producción de las muestras vulcanizadas. El azufre (agente de vulcanización) en una cantidad de 1 phr y un agente acelerador (TBBS, N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida) en una cantidad de 1 phr, se añaden a la mezcla preparada en 3' y 10' de tiempo en el mezclador Brabender y se mezcla durante un período adicional de 3' de nuevo en un mezclador Brabender.

10 La vulcanización se lleva a cabo en una prensa a una temperatura de 150°C durante 40 minutos.

Sigue una comparación entre las características de los productos vulcanizados preparados utilizando mezclas clasificadas según las categorías indicadas anteriormente y la mezcla obtenida utilizando el mismo procedimiento partiendo del polímero de referencia RIF.

15 Se utilizan los siguientes polímeros en particular:

1. EM en el grupo a)
2. DM3 para el grupo b)
3. E para el grupo c)
4. A para el grupo d)

25 Los resultados se especifican en la Tabla 8.

Tabla 8

	Resistencia a la tracción final*	Alargamiento final*	tg δ 3' **	tg δ 10' **
EM	17,3	510	0,147	0,141
DM3	17,7	520	0,155	0,144
E	16,2	480	0,158	0,156
A	18,1	530	0,156	0,149
RIF	17,8	520	0,144	0,145

30 *) según ASTM D412

***) tiempo en el mezclador

35 La medición del factor de amortiguación se efectúa en productos vulcanizados obtenidos a partir de las mezclas preparadas en 3' y 10' de tiempo en el mezclador: de esta manera es posible medir en el producto vulcanizado el efecto sobre las propiedades finales de la longitud del ciclo de mezclado.

40 A partir de los datos indicados en la Tabla 8, es evidente que tanto los polímeros EM como RIF alcanzan el mejor rendimiento desde el punto de vista de la tg δ ya después de 3', a diferencia de los polímeros A y DM3 para los que son necesarios 10' (fase de dispersión más lenta).

El polímero E que no existe desde el punto de vista del componente elástico no es capaz sin embargo de alcanzar las mismas prestaciones que los demás, incluso a tiempos más prolongados.

45 Todos los polímeros probados, a excepción de RIF, mantienen sus valores de tg δ con una disminución en el tiempo de mezclado; este hecho puede correlacionarse con la técnica diferente con la que se introducen las ramificaciones y por lo tanto se correlaciona con la estabilidad termomecánica del material, siendo el sistema antioxidante sustancialmente equivalente.

50 Las curvas de tg δ frente a frecuencia se indican a continuación a 60°C y 0,1% de deformación para los polímeros EM y RIF mezclados durante 3' en un Brabender, sin ningún aditivo excepto para el antioxidante que, como ya se ha mencionado, es el mismo tipo de ambos y en la misma cantidad.

55 En tanto que el polímero EM permanece prácticamente inalterado, el polímero RIF presenta una variación en la tg δ en casi todo el campo de frecuencias cubiertas: esta variación se puede atribuir a una modificación en la distribución del peso molecular y ramificación, como puede apreciarse en las figuras siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polibutadieno con un grado de ramificación bajo que presenta las siguientes características:

** valor del índice de ramificación (g_m) inferior a 1;

** valor del coeficiente de amortiguación ($\text{tg } \delta$), definido como la tangente trigonométrica de la relación entre el módulo viscoso (G'') y el módulo elástico (G') [$\text{tg } \delta = G''/G'$] medido a 0,01 Hz, 100°C y 1% de deformación, comprendido entre 0,80 y 1,40;

** viscosidad de Mooney inferior a 49;

** M_w/M_n inferior a 2,9;

** porcentaje de unidades 1,4-cis superior a 93%;

resultando afectado el procedimiento anterior por la polimerización del 1,3-butadieno en presencia de catalizadores de neodimio, comprendiendo el procedimiento anterior:

(a) una primera etapa de polimerización de butadieno en presencia de disolventes orgánicos y en presencia de un sistema catalítico que comprende (a1) un derivado de neodimio seleccionado de entre carboxilatos de neodimio con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}$ inferior a 1, una relación molar $-\text{COOH}/\text{Nd}$ inferior a 2; (a2) un alquilo de aluminio que presenta la fórmula general (I) $\text{AlR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ en el que R_1 y R_2 , iguales o diferentes, son un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, R_3 es un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono; (a3) un derivado de órganoaluminio que contiene al menos un átomo de halógeno, preferentemente cloro; llevándose a cabo la primera etapa anterior hasta una conversión en butadieno $\geq 98\%$ para proporcionar polibutadieno lineal ($g_m = 1$) con un contenido de unidades 1,4-cis superior a 93%, y una M_w/M_n comprendida entre 2,2 y 2,9;

(b) tratar la solución polimérica obtenida al final de la etapa (a) con un peróxido hasta que se obtiene polibutadieno con un grado de ramificación bajo;

(c) recuperar el polibutadieno con un grado de ramificación bajo obtenido al final de la etapa (b).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el carboxilato de neodimio es el versatato de neodimio.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el carboxilato de neodimio está presente en una cantidad comprendida entre 0,0001 y 1,0 mmoles por 1,000 gramos de butadieno que va a polimerizarse.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el carboxilato de neodimio está presente en una cantidad comprendida entre 0,0005 y 5,0 mmoles por 1,000 gramos de butadieno que va a polimerizarse.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los compuestos de aluminio (a2) se seleccionan de entre trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, hidruro de dietilaluminio e hidruro de di-isobutilaluminio.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los derivados de halógeno alquil aluminio (a3) se seleccionan de entre los derivados de cloro órgano aluminio.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que los derivados de cloro órgano aluminio se seleccionan de entre cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de etil aluminio, sesquicloruro de etilaluminio.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Nd}$ es inferior a 0,1, y la relación molar $-\text{COOH}/\text{Nd}$ es inferior a 0,5.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la conversión de butadieno al final de la etapa (a) es superior a 99%.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polibutadieno con un grado de ramificación bajo presenta un valor del índice de ramificación (g_m) comprendido entre 0,80 y 0,99.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el polibutadieno con un grado de ramificación bajo presenta un valor del índice de ramificación (g_m) comprendido entre 0,90 y 0,96.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el coeficiente de amortiguación ($\text{tg } \delta$) del polibutadieno con un

- grado de ramificación bajo está comprendido entre 0,90 y 1,30.
- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el coeficiente de amortiguación ($\text{tg } \delta$) del polibutadieno con un grado de ramificación bajo está comprendido entre 1,15 y 1,25.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la viscosidad Mooney del polibutadieno con un grado de ramificación bajo está comprendida entre 35 y 48.
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la viscosidad Mooney está comprendida entre 39 y 46.
16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la M_w/M_n del polibutadieno con un grado de ramificación bajo está comprendida entre 2,4 y 2,7.
- 15 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la M_w/M_n está comprendida entre 2,5 y 2,6.
18. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el porcentaje de unidades 1,4-cis del polibutadieno con un grado de ramificación bajo es superior a 94%.
- 20 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el porcentaje de unidades 1,4-cis está comprendido entre 95% y 99%.
20. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de la etapa (a) se lleva a cabo en condiciones adiabáticas o en condiciones isotérmicas.
- 25 21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que la temperatura de la etapa (a) está comprendida entre 20 y 120°C.
22. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b) la solución polimérica obtenida al final de la etapa (a) se trata con un peróxido en una cantidad comprendida entre 0,2 y 2 gramos de peróxido por 1.000 gramos del butadieno inicial.
- 30 23. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que en la etapa (b) la solución polimérica obtenida al final de la etapa (a) se trata con un peróxido en una cantidad comprendida entre 0,4 y 1 gramos de peróxido por 1.000 gramos del butadieno inicial.
- 35 24. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b) la solución polimérica obtenida al final de la etapa (a) se trata con un peróxido seleccionado de entre peroxidicarbonato de dimiristilo y peróxido de di(3,5,5-trimetil hexanoil).
- 40 25. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de la etapa (b) está comprendida entre 80°C y 120°C.
- 45 26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que la temperatura de la etapa (b) está comprendida entre 90°C y 110°C.
27. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre que comprenden polibutadieno que puede obtenerse según el procedimiento de la reivindicación 1.
- 50 28. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre según la reivindicación 27, en las que el polibutadieno presenta las propiedades siguientes:
- (x) un índice de polidispersión de 2,4 a 2,7;
- (xi) un valor de $\text{tg } \delta$ comprendido entre 0,9 y 1,30;
- 55 (xii) un valor g_M comprendido entre 0,80 y 0,99;
- (xiii) un valor de la viscosidad Mooney comprendido entre 40 y 47.
- 60 29. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre según la reivindicación 28, en las que el polibutadieno presenta un índice de polidispersión comprendido entre 2,5 y 2,6.
30. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre según la reivindicación 28, en las que el polibutadieno presenta un valor de $\text{tg } \delta$ comprendido entre 1,15 y 1,25.
- 65 31. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre según la reivindicación 28, en las que el polibutadieno presenta

un valor de gM comprendido entre 0,90 y 0,96.

32. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre según la reivindicación 28, en las que el polibutadieno presenta una viscosidad Mooney comprendida entre 44 y 46.

5 33. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre según la reivindicación 27, que comprenden además negro de humo en una cantidad comprendida entre 20 y 350 partes por 100 partes de componente elastomérico.

Fig.1

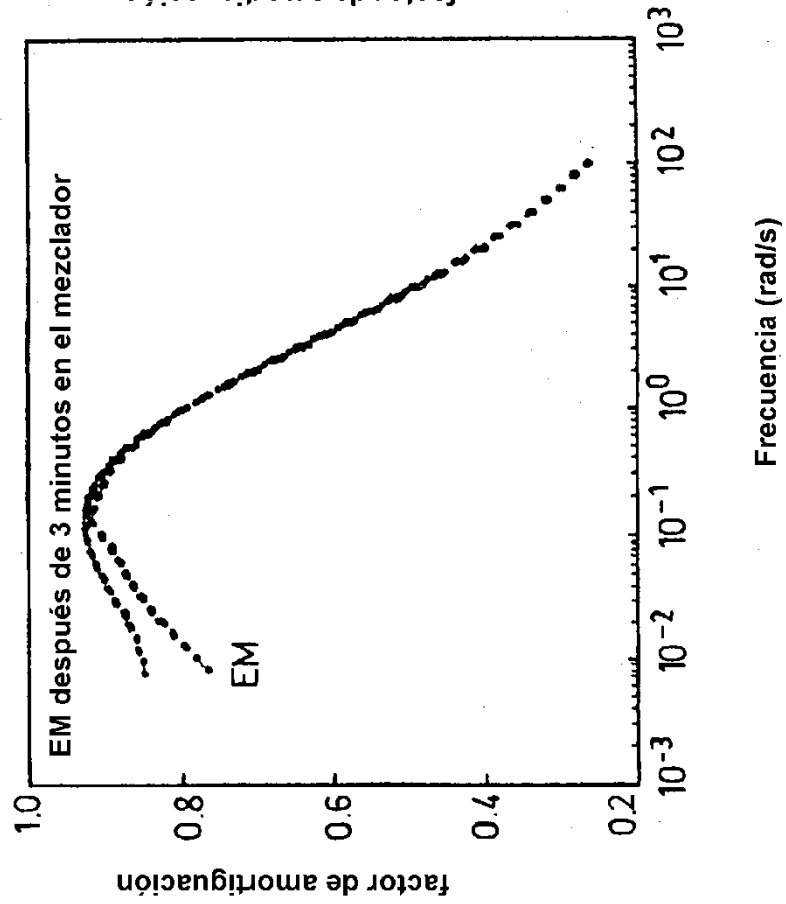


Fig.2

