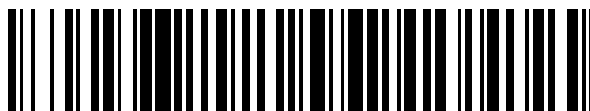


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 843**

51 Int. Cl.:

C08L 9/02 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2003 E 03779596 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 1554342**

54 Título: **Mezclas poliméricas que comprenden caucho de nitrilo de bajo peso molecular**

30 Prioridad:

17.10.2002 CA 2409434

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

05.12.2013

73 Titular/es:

**LANXESS INC. (100.0%)
1265 Vidal Street South
Sarnia, Ontario N7T 7M2, CA**

72 Inventor/es:

**ONG, CHRISTOPHER M. y
GUERIN, FREDERIC**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 432 843 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

Mezclas poliméricas que comprenden caucho de nitrilo de bajo peso molecular

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una mezcla polimérica que comprende al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 10 y al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por encima de 30 en la que el caucho de nitrilo hidrogenado de Mooney bajo se puede obtener mediante una síntesis en dos etapas que comprende una reacción de metátesis y una posterior hidrogenación y en la que dicha mezcla polimérica tiene una distribución de pesos moleculares multimodal, a un proceso para la preparación de dicha mezcla polimérica en la
10 que al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 10 y al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por encima de 30 se mezclan en un disolvente y la mezcla se aísla del disolvente. Un objeto adicional es un proceso para la fabricación de un artículo conformado que comprende someter una mezcla polimérica a moldeo por inyección, a moldeo por compresión y/o por transferencia o a extrusión.

Antecedentes de la invención

15 El caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR), preparado mediante la hidrogenación selectiva de caucho de acrilonitrilo-butadieno (caucho de nitrilo; NBR, un copolímero que comprende al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo insaturado y opcionalmente comonomeros adicionales), es un caucho de especialidad que tiene una muy buena resistencia térmica, una resistencia química y al ozono excelentes, y una resistencia excelente a aceites. Junto con el elevado nivel de propiedades mecánicas del caucho (en particular la elevada resistencia a la abrasión) no es sorprendente que el NBR y el HNBR hayan encontrado un uso generalizado en la industria automotriz (juntas, tubos, bloques de los cojinetes), petrolífera (estatores, sellos para la cabeza de los pozos, placas de válvulas), eléctrica (revestimiento de cables), ingeniería mecánica (ruedas, rodillos) y construcción naval (juntas de tuberías, acoplamientos), entre otras.

25 El HNBR disponible en el mercado tiene una viscosidad de Mooney en el intervalo de 55 a 105, un peso molecular en el intervalo de 200.000 a 500.000 g/mol, una polidispersidad superior a 3,0 y un contenido residual en dobles enlaces (RDB) en el intervalo del 1 al 18 % (mediante espectroscopia IR).

30 Una limitación en el procesamiento del HNBR es una viscosidad de Mooney relativamente elevada. En principio, el HNBR con un menor peso molecular y una viscosidad de Mooney inferior tendría una mejor procesabilidad. Se han acometido intentos para reducir el peso molecular del polímero mediante masticación (rotura mecánica) y por medios químicos (por ejemplo, utilizando ácidos fuertes), pero dichos métodos tienen la desventaja de que producen la introducción de grupos funcionales (tales como grupos ácidos carboxílicos y ésteres) en el polímero, y la alteración de la microestructura del polímero. Esto produce cambios desventajosos en las propiedades del polímero.

35 Un caucho de nitrilo hidrogenado que tiene un Mooney bajo (<55) y una procesabilidad mejorada, pero que tiene la misma estructura que los cauchos disponibles actualmente, es difícil de fabricar utilizando las tecnologías actuales. La hidrogenación de NBR para producir HNBR da como resultado un incremento en la viscosidad de Mooney del polímero en bruto. La relación de incremento de Mooney (MIR) en general está en torno a 2, dependiendo de la calidad del polímero, el nivel de hidrogenación y la naturaleza de la materia prima. Por otra parte, las limitaciones asociadas a la producción del propio NBR dictan el intervalo de baja viscosidad para la materia prima de HNBR.
40 Actualmente, uno de los productos con una viscosidad de Mooney más baja disponibles es Therban® VP KA 8837 (disponible en Bayer), que tiene una viscosidad de Mooney de 55 (ML 1+4 a 100 °C) y un RDB del 18 %.

45 Las solicitudes pendientes de tramitación CA-2.351.961, CA-2.357.470, CA-2.350.280 y CA-2.357.465 desvelan un NBR y un HNBR de Mooney bajo y un método para producir dichos NBR y HNBR de Mooney bajo. A pesar de que el HNBR desvelado es perfectamente adecuado para la presente invención, dichas solicitudes no dicen nada acerca de mezclas poliméricas que comprendan dichos NBR y/o HNBR de Mooney bajo y de métodos de producción de artículos conformados a partir de dichos NBR y/o HNBR de Mooney bajo.

50 La solicitud DE 3229871 A1 desvela una composición de caucho que comprende un nitrilo insaturado parcialmente hidrogenado/copolímero de dieno conjugado-caucho y un copolímero líquido que tiene un peso molecular numérico medio de 500 a 10.000. No se proporciona ninguna información acerca de que el copolímero líquido esté hidrogenado o se pueda hidrogenar. En consecuencia, no se desvelan mezclas poliméricas que comprenden dos polímeros de caucho hidrogenados.

55 En la solicitud EP 0174551 A2 se desvela otra composición de caucho. En ese documento, la composición desvelada comprende un NBR de bajo peso molecular opcionalmente hidrogenado y un NBR de Mooney elevado. De nuevo, no se proporciona información acerca de si el NBR de Mooney elevado está hidrogenado o se puede hidrogenar de manera que no se desvelan mezclas poliméricas que comprendan dos polímeros de caucho hidrogenados.

Sumario de la invención

En uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a una mezcla polimérica que comprende al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 10 (polímero de Mooney bajo) y al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por encima de 30 (polímero de Mooney elevado) en el que el caucho de nitrilo hidrogenado de Mooney bajo se puede obtener mediante una síntesis en dos etapas que comprende una reacción de metátesis y una hidrogenación posterior y en el que dicha mezcla polimérica tiene una distribución de pesos moleculares multimodal. El NBR está completa o parcialmente hidrogenado ("HNBR"). En particular la invención se refiere a una mezcla polimérica que comprende al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 10, preferentemente por debajo de 5, lo más preferentemente por debajo de 1 y al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por encima de 30, en el que el caucho de nitrilo hidrogenado de Mooney bajo se puede obtener mediante una síntesis en dos etapas que comprende una reacción de metátesis y una hidrogenación posterior y en el que dicha mezcla polimérica tiene una distribución de pesos moleculares multimodal. Se prefiere que dicha mezcla tenga una distribución de pesos moleculares bi- o tri-modal.

En otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de dicha mezcla polimérica en la que al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 10 y al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por encima de 30 en el que el caucho de nitrilo hidrogenado de Mooney bajo se puede obtener mediante una síntesis en dos etapas que comprende una reacción de metátesis y una hidrogenación posterior se mezclan en un disolvente y la mezcla se aísla del disolvente.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere un proceso para la fabricación de un artículo conformado que comprende someter la mezcla polimérica a moldeo por inyección, preferentemente moldeo por inyección en estado líquido, a moldeo por compresión y/o por transferencia o extrusión.

Descripción de la invención

Como se utiliza a lo largo de esta memoria descriptiva, el término "polímero de nitrilo" o NBR está previsto que tenga un significado amplio y se pretende que englobe un copolímero que tenga unidades de repetición derivadas de al menos un dieno conjugado, al menos un nitrilo α,β -insaturado y además opcionalmente uno o más monómeros copolimerizables.

El dieno conjugado puede ser cualquier dieno conjugado conocido, en particular, un dieno C₄-C₆ conjugado. Los dienos conjugado es preferidos son butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil butadieno y sus mezclas. Los dienos C₄-C₆ incluso más preferidos son butadieno, isopreno y sus mezclas. El dieno C₄-C₆ conjugado más preferido es el butadieno.

El nitrilo α,β -insaturado puede ser cualquier α,β -insaturado conocido, en particular un nitrilo α,β -insaturado C₃-C₅. Los nitrilos α,β -insaturados C₃-C₅ preferidos son acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo y sus mezclas. El nitrilo α,β -insaturado C₃-C₅ más preferido es acrilonitrilo.

Preferentemente, el copolímero comprende un intervalo del 40 al 85 % en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más dienos conjugados y un intervalo del 15 al 60 % en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más nitrilos insaturados. Más preferentemente, el copolímero comprende un intervalo del 60 al 75 % en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más dienos conjugados y un intervalo del 25 al 40 % en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más nitrilos insaturados. Lo más preferentemente, el copolímero comprende un intervalo del 60 al 70 % en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más dienos conjugados y un intervalo del 30 al 40 % en peso de unidades de repetición derivadas de uno o más nitrilos insaturados.

Opcionalmente, el copolímero además puede comprender unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros copolimerizables, tales como ácidos carboxílicos insaturados. Los ejemplos no limitantes de ácidos carboxílicos insaturados adecuados son el ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. Las unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros copolimerizables sustituirán la fracción de nitrilo o la fracción de dieno del caucho de nitrilo y para la persona experta en la materia será evidente que los números mencionados anteriormente deberán ajustarse para que den lugar a un 100 % en peso. En el caso de los ácidos carboxílicos insaturados mencionados, el caucho de nitrilo preferentemente comprende unidades de repetición derivadas de uno o más ácidos carboxílicos insaturados en el intervalo del 1 al 10 % en peso del caucho, con esta cantidad que desplaza una cantidad correspondiente de la diolefina conjugada.

Otros monómeros adicionales opcionalmente preferidos son ácidos mono- o di-carboxílicos insaturados o sus derivados (por ejemplo, ésteres, amidas), incluyendo sus mezclas.

Por hidrogenado en esta invención preferentemente se entiende que se hidrogenan más del 50 % de los dobles enlaces residuales (RDB) presentes en el polímero de nitrilo/NBR de partida, preferentemente se hidrogenan más

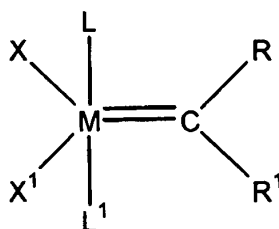
del 90 % de los RDB, más preferentemente más del 95 % de los RDB se hidrogenan y lo más preferentemente se hidrogenan más del 99 % de los RDB.

La viscosidad de Mooney del caucho se determinó utilizando el ensayo ASTM D1646.

- 5 La mezcla polimérica de la invención comprende al menos un NBR hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C de acuerdo con el ensayo ASTM D1646) inferior a 10, en particular inferior a 5, preferentemente inferior a 2 e incluso más preferentemente inferior a 1. Dicho NBR hidrogenado de Mooney bajo se mezcla con al menos un NBR hidrogenado de Mooney elevado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C de acuerdo con el ensayo ASTM D1646) superior a 30, en particular superior a 45, preferentemente superior a 50 e incluso más preferentemente superior a 70.
- 10 Se prefiere que el NBR hidrogenado de Mooney bajo de esta invención tenga un índice de polidispersidad inferior a 3, más preferentemente inferior a 2,9, incluso más preferentemente inferior a 2,8, incluso más preferentemente inferior a 2,7, incluso más preferentemente inferior a 2,6, incluso más preferentemente inferior a 2,5, incluso más preferentemente inferior a 2,4, incluso más preferentemente inferior a 2,3, e incluso más preferentemente inferior a 2,2.
- 15 No obstante, el NBR hidrogenado de Mooney bajo de la invención está disponible fácilmente en una síntesis en dos etapas que comprende una reacción de metátesis y una hidrogenación posterior como se describe en los documentos CA-2.351.961, CA-2.357.470, CA-2.350.280 y CA-2.357.465, que puede tener lugar con la misma configuración de reacción o en reactores diferentes.

Etapa 1: Metátesis

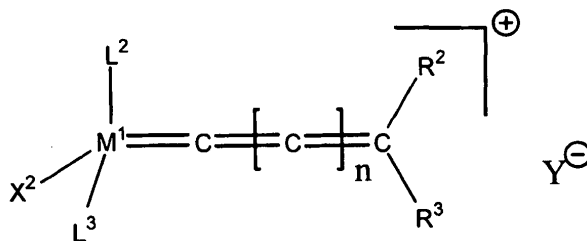
- 20 La reacción de metátesis se realiza en presencia de uno o más compuestos con la fórmula general I, II, III o IV;



Fórmula I

en la que:

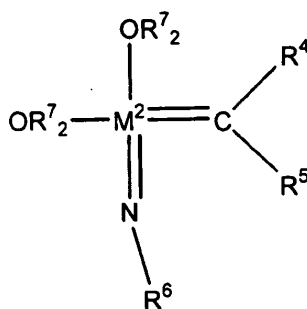
- 25 M es Os o Ru,
 R y R¹ son, independientemente, hidrógeno o un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, arilo, carboxilato C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquenoiloxi C₂-C₂₀, alquinoiloxi C₂-C₂₀, ariloxi, alcoxicarbonilo C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀ y alquilsulfinilo C₁-C₂₀,
 X y X¹ son independientemente cualquier ligando aniónico, y
 L y L¹ son independientemente cualquier ligando neutro, como fosfinas, aminas, tioéteres o imidazolidinilidenos o cualquier carbeno neutro, opcionalmente, L y L¹ pueden estar unidos entre sí para formar un ligando bidentado neutro;
- 30



Fórmula II

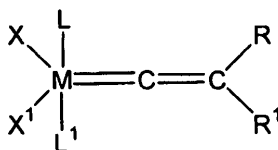
- 35 en la que:
 M¹ es Os o Ru,
 R² y R³ son, independientemente, hidrógeno o un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, arilo, carboxilato C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquenoiloxi C₂-C₂₀, alquinoiloxi C₂-C₂₀, ariloxi, alcoxicarbonilo C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀ y alquilsulfinilo C₁-C₂₀,
 X² es un ligando aniónico, y

- 5 L^2 es un ligando neutro unido por un orbital π , con independencia de si son monocíclicos o policíclicos,
 L^3 es un ligando seleccionado del grupo que consiste en fosfinas, fosfinas sulfonadas, fosfinas fluoradas,
 fosfinas funcionalizadas que llevan hasta tres grupos aminoalquil-, amonioalquil-, alcoxialquil-,
 alcoxicarbonilalquil-, hidroxycarbonilalquil-, hidroxialquil- o -cetoalquil-, fosfitos, fosfitos, fosfonitos,
 fosfinaminas, arsinas, estilbenos, éteres, aminas, amidas, iminas, tioéteres, sulfóxidos y piridinas,
 Y es un anión no coordinante,
 n es un número entero en el intervalo de 0 a 5;



Fórmula III

- 10 en la que:
 M^2 es Mo o W,
 R^4 y R^5 son, independientemente, hidrógeno o un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en
 alqueno C_2-C_{20} , alquino C_2-C_{20} , alquilo C_1-C_{20} , arilo, carboxilato C_1-C_{20} , alcoxi C_1-C_{20} , alquenoilo C_2-C_{20} ,
 alquinoilo C_2-C_{20} , arilo, alcoxycarbonilo C_2-C_{20} , alquiltio C_1-C_{20} , alquilsulfonilo C_1-C_{20} y alquilsulfino C_1-C_{20} ,
 15 R^6 y R^7 se seleccionan independientemente entre cualquiera de los grupos alquilo, arilo, aralquilo no sustituidos
 o sustituidos con halógeno, o sus análogos que contienen silicio



Fórmula VI

- 20 en la que:
 M es Os o Ru,
 R y R^1 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido o no
 sustituido, y alquilo sustituido o no sustituido,
 X y X^1 son independientemente cualquier ligando aniónico, y
 L y L^1 son independientemente cualquier ligando neutro, tales como fosfinas, aminas, tioéteres o
 25 imidazolidinilidenos o cualquier carbeno neutro, opcionalmente, L y L^1 pueden estar unidos entre sí para formar
 un ligando bidentado neutro.

Se prefieren los compuestos de fórmula I. Los compuestos de fórmula I en los que L y L^1 son trialquilsfosfinas, X y X^1 son iones cloruro y M es rutenio son incluso más preferidos.

- 30 La cantidad de compuestos dependerá de la naturaleza y actividad catalítica del compuesto(s) en cuestión.
 Normalmente, la relación de compuesto(s) a NBR está en el intervalo de 0,005 a 5, preferentemente en el intervalo
 de 0,025 a 1 y, más preferentemente, en el intervalo de 0,1 a 0,5.

- 35 La reacción de metátesis se realiza en presencia de una co-olefina que preferentemente es una olefina C_2 a C_{16}
 lineal o ramificada tal como etileno, isobuteno, estireno o 1-hexeno. Cuando la co-olefina sea un líquido (tal como 1-
 hexeno), la cantidad de co-olefina empleada preferentemente está en el intervalo del 1 al 200 % en peso. Cuando la
 co-olefina sea un gas (tal como etileno) la cantidad de co-olefina empleada es tal que produce una presión en el
 recipiente de reacción en el intervalo de 1×10^5 Pa al 1×10^7 Pa, preferentemente en el intervalo de $5,2 \times 10^5$ Pa a 4
 $\times 10^6$ Pa.

- 40 La reacción de metátesis se puede realizar en cualquier disolvente adecuado que no inactive el catalizador o
 interfiera de otro modo con la reacción. Los disolventes preferidos incluyen, pero no están limitados a,
 diclorometano, benceno, tolueno, tetrahidrofurano, ciclohexano. El disolvente más preferido es monoclorobenceno
 (MCB). En ciertos casos la propia co-olefina puede actuar como disolvente (por ejemplo, 1-hexeno), en cuyo caso no
 es necesario ningún otro disolvente.

La concentración del polímero de nitrilo (NBR) en la mezcla de reacción no es crítica pero, obviamente, debe ser tal que la reacción no se vea perjudicada si la mezcla es demasiado viscosa, por ejemplo, para que se pueda agitar eficazmente. Preferentemente la concentración de NBR está en el intervalo del 1 al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 6 al 15 % en peso.

- 5 La reacción de metátesis se realiza a una temperatura en el intervalo de 20 a 140 °C; preferentemente en el intervalo de 60 a 120 °C.

El tiempo de reacción dependerá de una serie de factores, incluyendo la concentración de cemento, la cantidad de catalizador utilizado y la temperatura a la que se realiza la reacción. La metátesis normalmente se completa en las dos primeras horas en las condiciones típicas. El progreso de la reacción de metátesis se puede controlar mediante técnicas analíticas convencionales, por ejemplo, utilizando GPC o la viscosidad de la solución. Cada vez que se hace referencia a lo largo de la memoria descriptiva a la distribución de pesos moleculares del polímero, ésta se determinó mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) utilizando un módulo de separación Waters 2690 y un refractómetro diferencial Waters 410 corriendo el *software* Waters Millenium versión 3.05.01. Las muestras se disolvieron en tetrahidrofurano (THF) estabilizado con BHT al 0,025 %. Las columnas utilizadas para la determinación fueron tres columnas secuenciales de gel mixto B de Polymer Labs. Los patrones de referencia utilizados fueron patrones de poliestireno de American Polymer Standards Corp.

Etapa 2: Hidrogenación

Después de la reacción de metátesis, el polímero de nitrilo se debe hidrogenar para producir un polímero de nitrilo completamente hidrogenado (HNBR). La reducción del producto procedente de la reacción de metátesis se puede realizar utilizando técnicas de reducción convencionales conocidas en la materia. Por ejemplo, se pueden utilizar catalizadores de hidrogenación homogéneos conocidos por los expertos en la materia, tales como el catalizador de Wilkinson $\{(PPh_3)_3RhCl\}$.

La hidrogenación se puede realizar *in situ*, es decir, en el mismo recipiente de reacción en el que se realiza la etapa de metátesis, sin necesidad de aislar en primer lugar el producto sometido a metátesis. El catalizador de hidrogenación se añade simplemente al recipiente, que a continuación se trata con hidrógeno para producir el HNBR.

El catalizador de Grubb, en presencia de hidrógeno, se convierte en un complejo dihidruro $(PR_3)_2RuCl_2H_2$, que es en sí mismo un catalizador de hidrogenación de olefinas. Así, en una reacción favorable en un único reactor, se utilizó el catalizador de Grubb para reducir el peso molecular del NBR en presencia de co-olefina. A continuación la mezcla de reacción se trató con hidrógeno, convirtiendo el complejo de Grubb a las especies de dihidruro que a continuación hidrogenaron el producto de metátesis para producir el HNBR de la invención. La velocidad de hidrogenación fue en este caso inferior que en el caso en el que se utilizó el catalizador de Wilkinson para la etapa de hidrogenación, pero es evidente que ese enfoque es de hecho un enfoque viable.

El HNBR de Mooney bajo se puede caracterizar mediante técnicas convencionales conocidas en la materia. Por ejemplo, la distribución de pesos moleculares del polímero se determinó mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) utilizando un módulo de separación Waters 2690 y un refractómetro diferencial Waters 410 corriendo el *software* Waters Millenium versión 3.05.01. Las muestras se disolvieron en tetrahidrofurano (THF) estabilizado con BHT al 0,025 %. Las columnas utilizadas para la determinación fueron tres columnas secuenciales de gel mixto B de Polymer Labs. Los patrones de referencia utilizados fueron patrones de poliestireno de American Polymer Standards Corp.

La mezcla polimérica de la invención comprende adicionalmente al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por encima de 30. La mezcla de los dos o más polímeros de caucho de nitrilo hidrogenados que tienen una viscosidad de Mooney diferente normalmente producirá una mezcla que tiene una distribución de pesos moleculares multimodal (por ejemplo, bimodal). De acuerdo con la presente invención, la mezcla final tiene al menos una distribución de pesos moleculares bimodal.

Los pesos moleculares medios se pueden calcular en función de los datos obtenidos en un análisis de GPC. Los pesos moleculares medios citados con mayor frecuencia son: pesos moleculares numéricos medios (Mn), pesos moleculares ponderados medios (Mw) y pesos moleculares medios Z (Mz). Estas medias también se conocen como los diversos momentos de la distribución. Para un sistema monodisperso (en el que cada molécula tiene el mismo peso molecular), los momentos serían iguales entre sí, pero para un sistema polidisperso como el de esta invención Mz es mayor que Mw, que es mayor que Mn. las especies de mayor peso molecular tienen una mayor influencia sobre Z y los pesos moleculares ponderados medios mientras que las especies de peso molecular más bajo influyen en mayor medida en el peso molecular numérico medio. La amplitud de la distribución en general, así como partes de ella se pueden caracterizar por referencia a diversas relaciones, por ejemplo, Mw/Mn y Mz/Mw; cuanto mayores son los valores de la relación, más amplia es la distribución de pesos moleculares. El análisis por GPC está bien establecido en la técnica y cabe remitirse a "Gel Permeation Chromatography" de Klaus H. Altgelt y Leon Segal (Marcel Dekker, Inc., 1971) páginas 3 a 37, 73 a 80, de 105 a 117 y 145 a 153.

En esta invención, la distribución total de pesos moleculares del polímero se determinó mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) utilizando un módulo de separación Waters 2690 y un refractómetro diferencial Waters 410 corriendo el *software* Waters Millenium versión 3.05.01. Las muestras se disolvieron en tetrahidrofurano (THF) estabilizado con BHT al 0,025 %. Las columnas utilizadas para la determinación fueron tres columnas secuenciales de gel mixto B de Polymer Labs. Los patrones de referencia utilizados fueron patrones de poliestireno de American Polymer Standards Corp.

La relación de polímero(s) de Mooney elevado a polímero(s) de Mooney bajo de la mezcla final influirá directamente en el Mooney total de la mezcla final así como en la propia distribución de pesos moleculares. Así, es posible preparar mezclas a la carta con propiedades específicas de procesabilidad y comportamiento. Se prefiere que la mezcla polimérica de la invención comprenda el polímero(s) de Mooney bajo en el intervalo del 0,01 al 70 % en peso, en particular en el intervalo del 8 al 33 % en peso.

Se cree que la técnica de mezcla no es crucial para la invención. Por tanto, serán adecuadas todas las técnicas de mezcla de polímeros con diferentes viscosidades de Mooney conocidas por los expertos en la materia. Normalmente, el polímero(s) de Mooney elevado se mezcla con el polímero(s) de Mooney bajo en solución. En una realización, una solución del polímero(s) de Mooney elevado se añade a una solución del polímero(s) de Mooney bajo, la mixtura resultante opcionalmente se mezcla a continuación y la mezcla polimérica se recupera mediante técnicas conocidas, tales como coagulación con vapor. Opcionalmente habrá etapas de procesamiento adicionales tales como arrastre por vapor o secado, por ejemplo, en un molino. En otra realización adicional el polímero(s) de Mooney elevado se disuelve en una solución que comprende el polímero(s) de Mooney bajo, la mixtura resultante opcionalmente se mezcla a continuación y la mezcla polimérica se recupera mediante técnicas conocidas, tales como coagulación con vapor. Opcionalmente habrá etapas de procesamiento adicionales tales como arrastre por vapor o secado, por ejemplo, en un molino. En otra realización adicional más el polímero(s) de Mooney bajo se disuelve en una solución que comprende el polímero(s) de Mooney elevado, la mixtura resultante opcionalmente se mezcla a continuación y la mezcla polimérica se recupera mediante técnicas conocidas, tales como coagulación con vapor. Opcionalmente habrá etapas de procesamiento adicionales tales como arrastre por vapor o secado, por ejemplo, en un molino. Obviamente existen muchas más formas, tales como la disolución de un polímero(s) de Mooney bajo en una mezcla de un polímero de Mooney bajo y Mooney elevado o mezclas de cauchos de nitrilo hidrogenados y no hidrogenados, que están dentro del alcance de la presente invención sin su mención explícita en esta memoria descriptiva.

Antes y/o durante todo el proceso de mezcla se pueden añadir a la mezcla otros principios habituales en el ámbito de los cauchos.

Se hace mención específica a los agentes de relleno. El agente de relleno puede ser un agente de relleno activo o inactivo o una de sus mezclas. El agente de relleno puede ser en particular:

- sílices altamente dispersas, preparadas, por ejemplo, por la precipitación de soluciones de silicato o hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio, con áreas superficiales específicas en el intervalo de 5 a 1000 m²/g, y con tamaños de las partículas principales en el intervalo de 10 a 400 nm; las sílices opcionalmente también pueden estar presentes en forma de óxidos mixtos con otros óxidos metálicos tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr y Ti;
- silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio y silicato de metal alcalino-térreo como silicato de magnesio o silicato de calcio, con áreas superficiales específicas BET en el intervalo de 20 a 400 m²/g y diámetros de las partículas principales en el intervalo de 10 a 400 nm;
- silicatos naturales, tales como caolín y demás sílices de origen natural;
- fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, extrudidos) o microesferas de vidrio;
- óxidos metálicos, tales como óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de magnesio y óxido de aluminio;
- carbonatos de metales, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio y carbonato de cinc;
- hidróxidos de metales, por ejemplo, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio;
- negros de carbono; los negros de carbono que se utilizarán aquí se preparan mediante el proceso de negro de humo, negro de horno o negro de gas y preferentemente tienen áreas superficiales específicas BET (norma DIN 66 131) en el intervalo de 20 a 200 m²/g, por ejemplo, negros de carbón SAF, ISAF, HAF, FEF o GPF;
- geles de caucho, especialmente aquellos basados en polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo y policloropreno;

o sus mezclas.

Los ejemplos de agentes de relleno minerales preferidos incluyen sílice, silicatos, arcillas tales como bentonita, yeso, alúmina, dióxido de titanio, talco y sus mezclas.

Estas partículas minerales tienen grupos hidroxilo en su superficie, haciéndolas hidrófilas y oleófilas. Esto exacerba la dificultad de conseguir una buena interacción entre las partículas del agente de relleno y el caucho. Para muchos propósitos, el mineral preferido es sílice, especialmente sílice preparada mediante la precipitación de silicato de sodio con dióxido de carbono. Las partículas de sílice amorfa secas adecuadas para su uso de acuerdo con la invención pueden tener un tamaño de partícula aglomerado medio en el intervalo de 1 a 100 micrómetros,

preferentemente entre 10 y 50 micrómetros y lo más preferentemente entre 10 y 25 micrómetros. Se prefiere que menos del 10 por ciento en volumen de las partículas de aglomerado tengan un tamaño por debajo de 5 micrómetros o por encima de 50 micrómetros. Por otra parte, una sílice amorfa seca adecuada normalmente tiene un área superficial BET, medida de acuerdo con la norma DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, en el intervalo de 50 y 450 metros cuadrados por gramo y una absorción DBP, medida de acuerdo con la norma DIN 53601, en el intervalo de 150 y 400 gramos por 100 gramos de sílice, y una pérdida por secado, medida de acuerdo con la norma DIN ISO 787/11, en el intervalo del 0 al 10 por ciento en peso. Los agentes de relleno de sílice adecuados están disponibles con las marcas registradas HiSil® 210, HiSil® 233 y HiSil® 243 de PPG Industries Inc. También son adecuados Vulkasil® S y Vulkasil® N, de Bayer AG.

Con frecuencia, la utilización de negro de carbón como agente de relleno es ventajosa. Normalmente, el negro de carbón está presente en la mezcla polimérica en una cantidad en el intervalo de 20 a 200 partes en peso, preferentemente de 30 a 150 partes en peso, más preferentemente de 40 a 100 partes en peso. Además, podría ser ventajoso utilizar una combinación de negro de carbón y agente de relleno mineral en la mezcla polimérica de la invención. En esta combinación la relación de agentes de relleno minerales a negro de carbón normalmente está en el intervalo de 0,05 a 20, preferentemente del 0,1 a 10.

De manera ventajosa la mezcla polimérica además puede comprender otros cauchos naturales o sintéticos tales como BR (polibutadieno), ABR (copolímeros de butadieno/ácido acrílico-alquiléster C₁-C₄), CR (policloropreno), IR (poliisopreno), SBR (copolímeros de estireno/butadieno) con contenidos de estireno en el intervalo del 1 al 60 % en peso, EPDM (copolímeros de etileno/propileno/dieno), FKM (fluoropolímeros o fluorocauchos), y mezclas de los polímeros indicados. La mezcla cuidadosa con dichos cauchos con frecuencia reduce el coste de la mezcla polimérica sin sacrificar la procesabilidad. La cantidad de cauchos naturales y/o sintéticos dependerá de las condiciones del proceso que se aplicarán durante la fabricación de artículos conformados y se puede determinar fácilmente mediante unos pocos experimentos preliminares.

Además la mezcla polimérica opcionalmente comprende uno o más agentes reticulantes o sistemas de curación. La invención no está limitada a sistemas de curación especiales, aunque se prefieren sistemas de curación peróxido. Por otra parte, la invención no está limitada a un sistema de curación peróxido especial. Por ejemplo, son adecuados peróxidos orgánicos o inorgánicos. Se prefieren los peróxidos orgánicos tales como dialquilperóxidos, cetilperóxidos, aralquilperóxidos, éteres de peróxido, ésteres de peróxido, tales como di-terc-butilperóxido, bis-(terc-butilperoxiisopropil)-benceno, dicumilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexeno-(3), 1,1-bis-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, benzoilperóxido, terc-butilcumilperóxido y terc-butilperbenzoato. Por lo general, la cantidad de peróxido en la mezcla polimérica está en el intervalo de 1 a 10 phr (= por cada cien partes de caucho), preferentemente de 4 a 8 phr. El curado posterior normalmente se realiza a una temperatura en el intervalo de 100 a 200 °C, preferentemente de 130 a 180 °C. Los peróxidos se pueden aplicar de forma ventajosa en una forma unida a polímero. Hay sistemas adecuados disponibles en el mercado tales como Polydispersion T(VC) D-40 P de Rhein Chemie Rheinau GmbH, D (= di-terc-butil-peroxi-isopropilbenceno unido a polímero).

La composición de caucho de acuerdo con la invención puede contener otros productos auxiliares para los cauchos, tales como acelerantes de la reacción, acelerantes de la vulcanización, agentes auxiliares para acelerar la vulcanización, antioxidantes, agentes espumantes, agentes anti-envejecimiento, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, estabilizantes del ozono, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, adherentes, agentes expansores, colorantes, pigmentos, ceras, extensores, ácidos orgánicos, inhibidores, óxidos metálicos y activadores tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, que son conocidos en la industria del caucho. Los adyuvantes del caucho se utilizan en cantidades convencionales, que dependen, entre otros, del uso previsto. Las cantidades convencionales son, por ejemplo, del 0,1 al 50 % en peso basado en el caucho. Preferentemente, la composición comprende un ácido graso orgánico en el intervalo de 0,1 a 20 phr como producto auxiliar, preferentemente un ácido graso insaturado que tiene uno, dos o más dobles enlaces de carbono en la molécula que, más preferentemente, incluye el 10 % en peso o superior de un ácido de dieno conjugado que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono conjugado en su molécula. Preferentemente, esos ácidos grasos tienen un intervalo de 8-22 átomos de carbono, más preferentemente de 12-18. Los ejemplos incluyen ácido esteárico, ácido palmítico y ácido oleico y sus sales de calcio, cinc, magnesio, potasio y amonio. Preferentemente la composición comprende un acrilato en el intervalo de 5 a 50 phr como producto auxiliar. Los acrilatos adecuados son conocidos del documento EP-A1-0319320, en particular página 3, líneas 16 a 35, del documento US-5208294, en particular columna 2, líneas 25 a 40, y del documento US-4983676, en particular, columna 2, líneas 45 a 62. Se hace mención particular al acrilato de cinc, diacrilato de cinc y dimetacrilato de cinc o un acrilato líquido, tal como trimetilolpropanotrimetacrilato (TRIM), butanodioldimetacrilato (BDMA) y etilenglicoldimetacrilato (EDMA). Podría ser ventajoso utilizar una combinación de diferentes acrilatos y/o sus sales metálicas. Con frecuencia es particularmente ventajoso utilizar acrilatos metálicos en combinación con un retardante de la abrasión, tales como fenoles estéricamente impedidos (por ejemplo, aminoalquilfenoles metil-sustituídos, en particular 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol).

Los principios de la mezcla polimérica final con frecuencia se mezclan juntos, de forma conveniente a una temperatura elevada que puede oscilar entre 25 °C y 200 °C. Normalmente el tiempo de mezcla no supera la hora y con frecuencia son adecuados periodos en un intervalo de 2 a 30 minutos. Si la mezcla polimérica se ha preparado sin disolvente o se ha recuperado de la disolución, la mezcla se realiza de forma conveniente en un mezclador

5 interno tal como un mezclador Banbury o un mezclador interno pequeño Haake o Brabender. Un mezclador de molino de rodillo doble también proporciona una buena dispersión de los aditivos dentro del elastómero. Un extrusor también proporciona una buena mezcla y permite tiempos de mezcla más cortos. Es posible realizar la mezcla en dos o más etapas, y la mezcla se puede efectuar en diferentes aparatos, por ejemplo una etapa en un mezclador interno y otra etapa en un extrusor. Sin embargo, se debe tener cuidado de que no se produzca una reticulación previa no deseada (= abrasión) durante la etapa de mezcla. Para la composición y vulcanización véase también: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 4, p. 66 y siguientes (Composición) y vol. 17, p. 666 y siguientes. (Vulcanización).

10 Debido a la baja viscosidad de la mezcla polimérica, la mezcla polimérica es ideal para su procesamiento mediante la tecnología de moldeo por inyección, aunque no está limitada a ella. La mezcla polimérica también puede ser útil para el moldeo por transferencia, el moldeo por compresión o el moldeo por inyección de líquidos. La mezcla polimérica que comprende un sistema de reticulación normalmente se introduce en un sistema de moldeo por inyección convencional y se inyecta en formas calientes (160-230 °C) donde tiene lugar la reticulación/vulcanización dependiendo de la composición de la mezcla polimérica y de la temperatura del molde.

15 La mezcla polimérica de la invención es muy adecuada para la fabricación de artículos conformados, tales como sellos, juntas, correas, mangueras, asientos para cojinetes, estatores, juntas para la boca de pozos, placas de válvulas, revestimientos de cables, rodamientos de ruedas, juntas de tuberías, juntas de colocación o componentes para calzados preparados mediante tecnología de moldeo por inyección, moldeo por compresión y/o transferencia o extrusión. Por otra parte, la mezcla polimérica de la invención es muy adecuada para la producción de alambres y cables, en especial mediante procesos de extrusión.

Ejemplos

25 El cloruro de tris(trifenilfosfina) de rodio (catalizador de Wilkinson - hidrogenación), el dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)bencilideno de rutenio (catalizador de Grubb - metátesis), la trifenilfosfina (TPP) y el monoclorobenceno (MCB) se adquirieron en JMI, Boulder Scientific Company, ELF Atochem y PPG respectivamente y se utilizaron tal y como se recibieron. Se utilizó etileno de calidad "polimerización" para las reacciones de metátesis.

Ejemplo 1a-b: Preparación de polímero de Mooney bajo

Las reacciones de metátesis se realizaron en un reactor de laboratorio en las siguientes condiciones:

Concentración de cemento	6 %
Co-olefina	Etileno
Concentración de co-olefina	3447 kPa [500 psi]
Velocidad del agitador	600 rpm
Temperatura del reactor	80 °C
Carga del catalizador	0,5 phr
Disolvente	Monoclorobenceno
Sustrato	Terpolímero estadístico de butadieno-acrilonitrilo con un contenido de butadieno del 47 % molar, un contenido de acrilonitrilo del 21 % molar, un contenido de acrilato de butilo del 32 % molar y una viscosidad de Mooney ML (1+4) a 100 °C de 29

30 El polímero (75 g) se disolvió en monoclorobenceno (1175 g). La solución se desgasificó tres veces utilizando etileno (689 kPa [100 psi]). 60 ml de la solución de monoclorobenceno que contiene el catalizador de Grubb se transfirieron a presión al reactor utilizando etileno. El reactor se calentó a 80 °C. El reactor se presurizó con etileno a una presión de 3447 kPa [500 psi]. La temperatura y presión del etileno se mantuvieron constantes durante el transcurso de la reacción. Para regular la temperatura se utilizó un serpentín de refrigeración conectado a un controlador de temperatura y un sensor térmico. El progreso de la reacción se siguió utilizando mediciones de la viscosidad de la disolución para los cementos al 6 %. Después de 1 hora, el etileno se evacuó y la presión del reactor se redujo hasta 345 kPa [50 psi] aproximadamente. Se utilizó hidrógeno para purgar el etileno restante.

Las reacciones de **hidrogenación** se realizaron en el mismo reactor que la metátesis en las siguientes condiciones:

Concentración de cemento sólido	6 %
Presión de H ₂ (g)	8274 kPa [1200 psi]
Velocidad del agitador	600 rpm
Temperatura del reactor	138 °C
Carga del catalizador (Wilkinson)	0,08 phr
Trifenilfosfina	1 phr
Disolvente	Monoclorobenceno

5 El cemento procedente de la reacción de metátesis se desgasificó 3 veces con H₂ (689 kPa [100 psi]) con agitación total. La temperatura del reactor se incrementó hasta 130 °C y se añadió al reactor una solución de monoclorobenceno que contiene el catalizador de Wilkinson y trifenilfosfina. Se dejó que la temperatura se incrementase hasta 138 °C y se mantuvo constante durante el transcurso de la reacción. La reacción de hidrogenación se siguió midiendo el nivel de dobles enlaces residuales (RDB) a diferentes intervalos utilizando espectroscopia IR. En el caso del compuesto 1a, la hidrogenación se detuvo después de 4 horas, y en el caso del compuesto 1b, la hidrogenación se detuvo después de 3 horas. El compuesto 1a presentaba una hidrogenación del 99,6 % de todos los dobles enlaces residuales, y el compuesto 1b del 99,3 %.

10 De manera alternativa, para hidrogenar el polímero se podría utilizar el catalizador de metátesis de rutenio.

Ejemplos 2a-f: Mezcla

15 Las soluciones del Ejemplo 1 que comprenden el compuesto 1a o 1b a continuación se mezclaron con HNBR sólido (copolímero estadístico de butadieno-acrilonitrilo hidrogenado con un contenido de acrilonitrilo del 34 % molar, un contenido de dobles enlaces residuales del <0,9 % y una viscosidad de Mooney ML (1+4) a 100 °C de 70 MU). Se mantuvo un contenido total de sólidos del 6 % para cada mezcla. Las mezclas, una vez mezcladas, se agitaron durante 12 horas para completar la disolución del HNBR sólido añadido y garantizar la mezcla total con el compuesto del experimento 1a o 1b. A continuación las mezclas se coagularon con vapor a alta presión hasta el azeótropo del monoclorobenceno. El polímero(s) resultante a continuación se secó en un horno de vacío a 70 °C hasta que se alcanzó un peso(s) constante.

20 La distribución de pesos moleculares de las mezclas poliméricas se determinaron mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) utilizando un módulo de separación Waters 2690 y un refractómetro diferencial Waters 410 corriendo el *software* Waters Millennium versión 3.05.01. Las muestras se disolvieron en tetrahidrofurano (THF) estabilizado con BHT al 0,025 %. Las columnas utilizadas para la determinación fueron tres columnas secuenciales de gel mixto B de Polymer Labs. Los patrones de referencia utilizados fueron patrones de poliestireno de American Polymer Standards Corp.

25

La tabla 1 muestra las propiedades de los polímeros en bruto y las mezclas.

	Mn	Mw	PDI	ML 1+4 a 100 °C	Viscosidad (Cp) ^Φ
Sustrato para 1a y 1b	85000	468000	5,5	27,3	123,7
Compuesto 1a	12000	22000	1,8	N/D *	2,1
Compuesto 1b	13000	24000	1,9	N/D *	2,2
HNBR para las mezclas 2a-2f	103000	320000	3,1	69,9	N/D
mezclas (% en peso)					
2a 8/92: 1b/HNBR	77000	272000	3,5	55,6	N/D
2b 17/83: 1a/HNBR	56000	210000	3,8	44,6	N/D
2c 25/75: 1b/HNBR	46000	170000	3,7	35,3	N/D
2d 33/67: 1a/HNBR	34000	134000	3,9	26,3	N/D
2e 42/58: 1a/HNBR	31000	112000	3,6	20,5	N/D
2f 50/50: 1b/HNBR	33000	129000	3,9	15,5	N/D

* Debido a la composición "líquida" del polímero, no fue posible el análisis de Mooney

Φ Los valores de la viscosidad basados en soluciones al 6 %, con toma de muestras después de 1 hora del proceso de metátesis

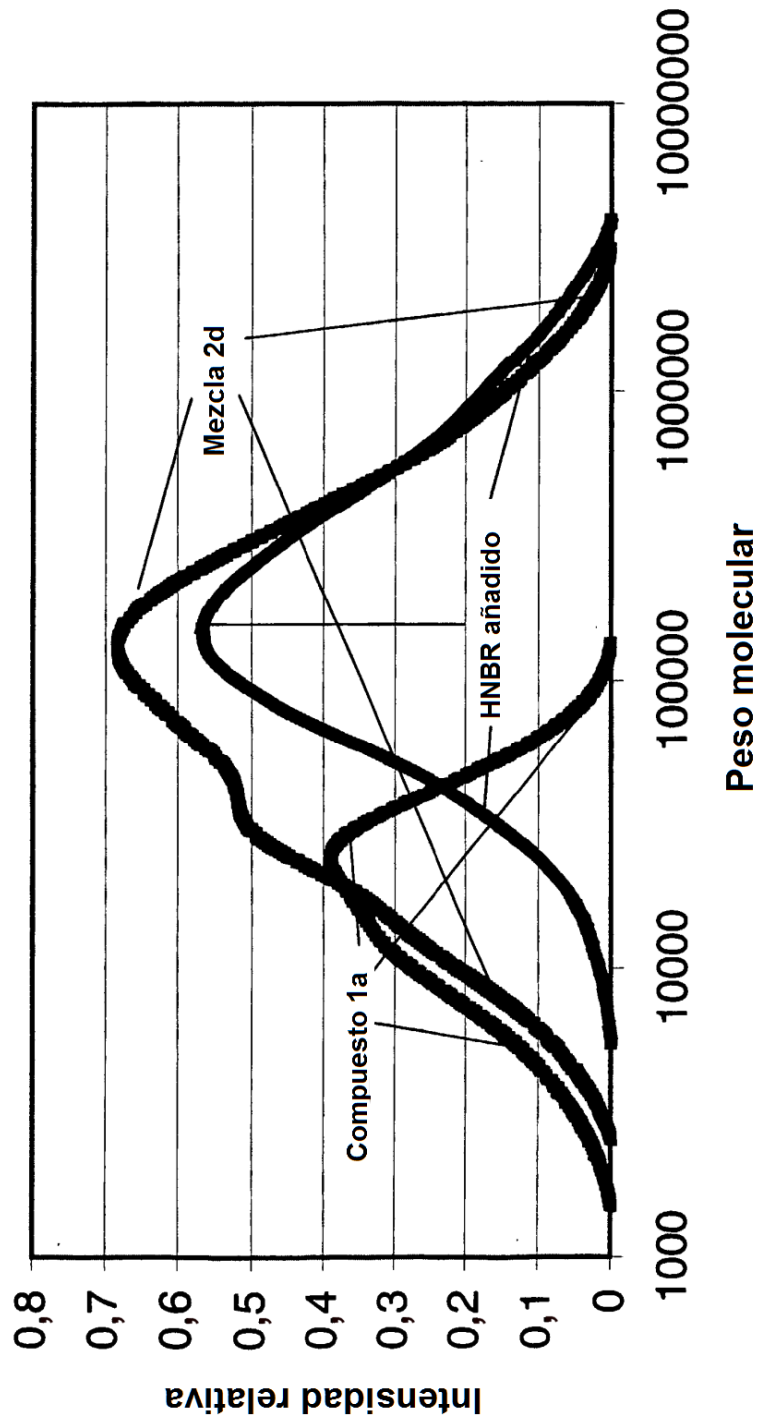
Las Figuras 1 y 2 muestran la intensidad relativa del peso molecular o el tiempo de retención en un análisis de GPC del compuesto 2d en comparación con el análisis de GPC de los materiales de partida.

5 Las Figuras 1 y 2 demuestran el contraste en las propiedades de los pesos moleculares entre un polímero de HNBR y un polímero de HNBR de Mooney bajo, el compuesto 1a. La curva de la GPC representativa de la mezcla 2d en las Figuras 1 y 2 ilustra la incorporación del polímero de HNBR de Mooney bajo, el compuesto 1a, dentro de la mezcla de HNBR mediante la presencia de la fracción de cola de la curva de GPC. Es el efecto de la cola mostrado por la curva GPC para la mezcla 2d el que demuestra la distribución bimodal de pesos moleculares del polímero mezclado.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla polimérica que comprende
 - (a) al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 10 y
 - 5 (b) al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por encima de 30 en donde
 - (i) el caucho de nitrilo hidrogenado (a) se puede obtener mediante una síntesis en dos etapas que comprende una reacción de metátesis y una posterior hidrogenación y
 - (ii) dicha mezcla polimérica tiene una distribución de pesos moleculares multimodal.
- 10 2. Una mezcla polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 10 tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 5.
- 15 3. Una mezcla polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 10 tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 1.
4. Una mezcla polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la mezcla polimérica tiene una distribución de pesos moleculares bimodal.
- 20 5. Un proceso para la preparación de una mezcla polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que (a) al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por debajo de 10 y (b) al menos un polímero de caucho de nitrilo hidrogenado que tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) por encima de 30 se mezclan en un disolvente y la mezcla se aísla del disolvente, en donde
 - (i) el caucho de nitrilo hidrogenado (a) se puede obtener mediante una síntesis en dos etapas que comprende una reacción de metátesis y una posterior hidrogenación.
- 25 6. Un proceso para la fabricación de un artículo conformado que comprende someter una mezcla polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 a moldeo por inyección, o a moldeo por compresión y/o transferencia o a extrusión.
- 30 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el artículo conformado es un sello, junta, correa, manguera, asiento para cojinetes, estator, junta para la boca de pozos, placa de válvulas, revestimiento de cables, rodamiento de ruedas, junta de colocación, junta de tuberías o un componente para calzado.
8. Un proceso para la fabricación de un artículo conformado de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende someter la mezcla polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 a un moldeo por inyección de líquidos.

Fig. 1



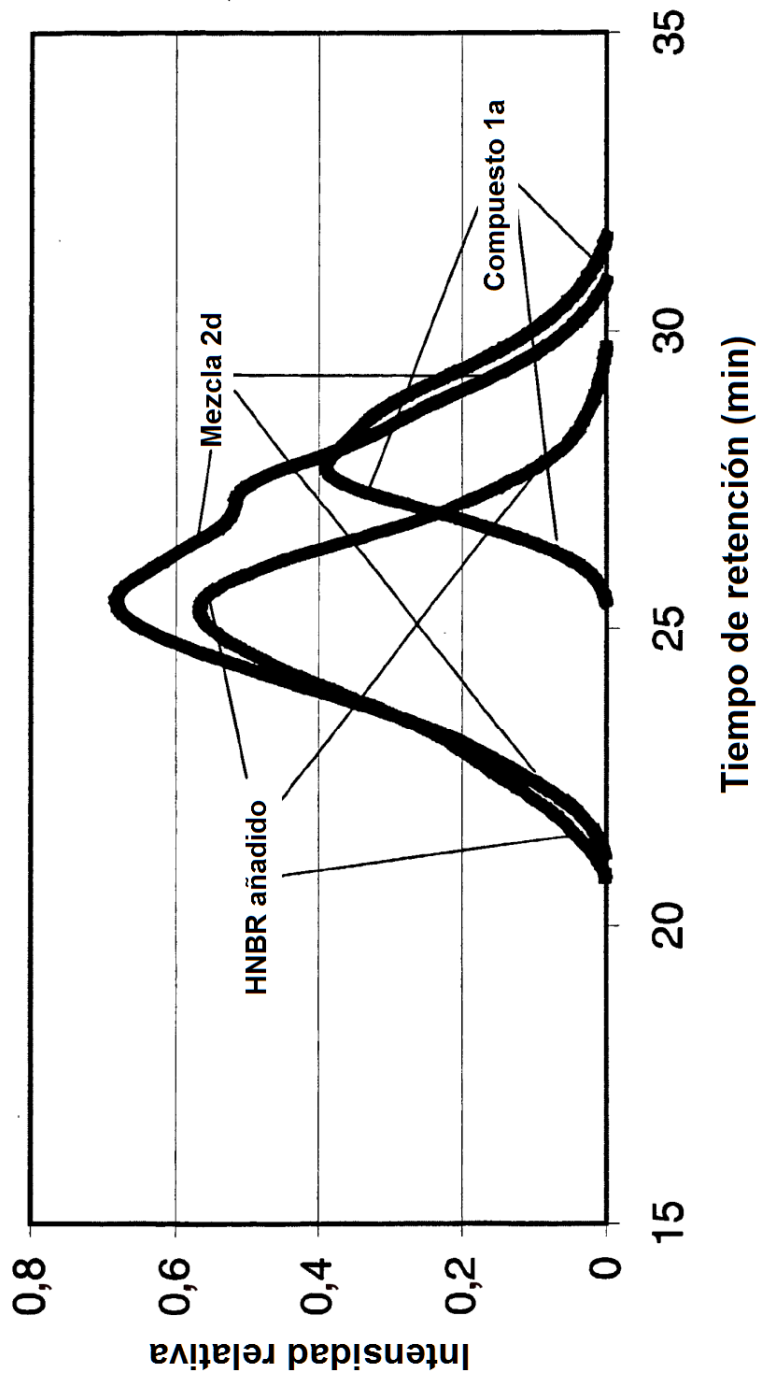


Fig. 2