

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 019**

51 Int. Cl.:

C08F 8/22 (2006.01)

C08F 210/12 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 8/44 (2006.01)

C08F 8/40 (2006.01)

C08F 236/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2011 E 11701052 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2526127**

54 Título: **Procedimiento para la producción de nanocompuestos de polímero**

30 Prioridad:

20.01.2010 EP 10000568

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

27.02.2014

73 Titular/es:

**LANXESS INTERNATIONAL S.A. (100.0%)
Route Louis Braille 12
1763 Granges-Paccot, CH**

72 Inventor/es:

**ADKINSON, DANA;
GRONOWSKI, ADAM;
KREUDER, CARSTEN;
LOVEGROVE, JOHN;
MAGILL, PHIL;
PAUL, HANNS-INGOLF y
FELLER, ROLF**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 445 019 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 producción de nanocompuestos de polímero

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nanocompuestos de polímero que comprenden ionómeros de caucho de butilo que se prepararon mediante un procedimiento energéticamente eficiente, ambientalmente favorable que utiliza un medio común para la polimerización en solución, la bromación de caucho y opcionalmente la posterior formación de nanocompuesto de polímero. Los nanocompuestos de polímero de acuerdo con la presente invención exhiben una alta impermeabilidad al oxígeno

Antecedentes

15 El término "caucho de butilo" como se usa en la presente memoria significa en general y abarca copolímeros de isoolefinas C₄ a C₇, dienos conjugados C₄ a C₁₄ y, opcionalmente, otros monómeros copolimerizables, si no se define de otro modo. El término "caucho de bromobutilo" como se usa en la presente memoria significa en general y abarca cauchos de butilo bromados si no se define de otro modo. Un ejemplo ilustrativo y preferido de caucho de butilo es un caucho obtenido por copolimerización de isopreno e isobutileno, al que se hace referencia en lo sucesivo como IIR. Su análogo bromado también se conoce como BIIR.

25 El poli (isobutileno-co-isopreno) o IIR, es un elastómero sintético, conocido normalmente como caucho de butilo, que se ha preparado desde la década de 1940 mediante copolimerización catiónica aleatoria de isobutileno con pequeñas cantidades de isopreno. El IIR comercial resultante tiene un contenido de multiolefina de entre 1 y 2 % en mol. Como resultado de su estructura molecular, el IIR posee impermeabilidad al aire superior, un alto módulo de pérdida, una estabilidad oxidativa y una resistencia a la fatiga extendida (véase Chu, CY y Vukov, R., *Macromolecules*, 18, 1423-1430, 1985).

30 Se ha demostrado que el tratamiento del caucho de bromobutilo con nucleófilos a base de nitrógeno y/o fósforo conduce a la generación de ionómeros con propiedades físicas y químicas interesantes, que dependen entre otras cosas de su contenido inicial de isopreno (véase EP 1 922 361 A, EP 1 913 077 A, Parent, J. S.; Liskova, A.; Whitney, R.A.; Parent, J. S.; Liskova, A.; Resendes, R. *Polymer* 45, 8091-8.096, 2004, Parent, J. S.; Penciu, A.; Guillen-CasteUanos, S. A.; Liskova, A.; Whitney, R. A. *Macromolecules* 37, 7477-7483, 2004.

35 El campo de los nanocompuestos poliméricos es un campo multidisciplinar, en rápida expansión, que representa una alternativa radical a los polímeros o mezclas de polímeros con carga convencionales. Los nanocompuestos poliméricos se forman mediante la incorporación de cargas nanométricas en una matriz ionomérica. Los materiales híbridos, reforzados con cargas similares a placas, de alta relación de altura a anchura, puras y/o modificadas orgánicamente, representan la clase de nanocompuestos más ampliamente estudiada. Las fuertes interacciones interfaciales entre las capas dispersadas y la matriz polimérica conducen a propiedades mecánicas y de barrera mejoradas en comparación al compuesto convencional. Entre las muchas áreas de investigación de nanocompuestos de polímeros, la industria del neumático se ha interesado particularmente en las cargas de alta relación de altura a anchura. Estudios recientes han demostrado que la adición de cargas de alta relación de altura a anchura en las formulaciones de revestimiento interior de los neumáticos ha mostrado un incremento en la impermeabilidad de hasta el 40 % (véase, por ejemplo, el documento US 7.019.063 B2 y EP 1 942 136 A.

50 Maximizando las cargas de alta relación de altura a anchura a su máximo potencial requiere la morfología correcta, haciendo que la selección tanto del polímero como de la carga sea crítica. Deben conseguirse una intercalación del polímero en las galerías entre las plaquetas, una deslaminación y una exfoliación de la plaqueta y un alineamiento anisotrópico de las placas en la matriz de caucho. Con el fin de conseguir, como mínimo, una intercalación y una deslaminación, es ventajoso establecer un enlace químico entre la matriz polimérica y la superficie de la carga.

55 Los ionómeros, en particular, los ionómeros de butilo, utilizados para preparar materiales nanocompuestos de polímeros se preparan normalmente en un procedimiento de múltiples etapas que comprende una polimerización en suspensión, la halogenación en solución y una reacción de amasado para formar los ionómeros y los nanocompuestos.

60 En el procedimiento en suspensión convencional para la producción de caucho de bromobutilo, primero se polimerizan los monómeros de isobutileno e isopreno en un medio de hidrocarburo halogenado polar, tal como cloruro de metilo con un sistema de iniciación de aluminio, normalmente tricloruro de aluminio (AlCl₃) o dicloruro de etil-aluminio (EtAlCl₂). El caucho de butilo no se disuelve apreciablemente en este medio polar, pero está presente como partículas suspendidas y es por lo que este procedimiento se conoce normalmente como un procedimiento en suspensión. Los monómeros residuales y el medio de polimerización se extraen con vapor a continuación del caucho de butilo, antes de su disolución en un medio de bromación, normalmente un medio no polar tal como hexano. El procedimiento de bromación produce en última instancia el producto bromado final. Por tanto, el procedimiento convencional emplea pasos de polimerización y bromación separados que emplean dos medios

diferentes. El uso de un medio polar para la polimerización y un medio no polar para la bromación requiere pasos de separación y disolución intermedios y es ineficiente desde un punto de vista energético.

5 La etapa de separación de los monómeros y del cloruro de metilo del polímero de butilo se lleva a cabo antes de la bromación con el fin de evitar la formación de subproductos altamente tóxicos de la reacción del bromo con monómeros residuales. Los puntos de ebullición normales de los componentes utilizados en el procedimiento son: cloruro de metilo, -24 °C; isobutileno, -7 °C e isopreno, 34 °C. Cualquier procedimiento de separación que elimina el más pesado de los monómeros residuales (isopreno) también eliminará esencialmente todo el cloruro de metilo y el isobutileno. El procedimiento de eliminación de todos los componentes que no han reaccionado de la suspensión de caucho requiere cantidades significativas de energía. El mayor peso molecular (y por lo tanto mayor punto de ebullición) de los monómeros bromados también excluye la eliminación de estas especies siguiendo el procedimiento de bromación.

15 Los procedimientos en solución para la polimerización del caucho de butilo se conocen desde hace muchos años y se practican comercialmente en Rusia. Un ejemplo del procedimiento en solución se describe en el documento CA 1.019.095, que divulga el uso de isopentano como el medio de polimerización preferido. Los polímeros producidos usando el procedimiento anterior no son halogenados. Aunque la bromación podría ocurrir teóricamente en isopentano, la presencia de monómeros residuales (isobutileno e isopreno) daría lugar a la formación de los subproductos indeseables anteriormente mencionados durante la bromación. La eliminación de los monómeros sin reaccionar es el desafío para un procedimiento de este tipo y no se ha resuelto todavía. Aunque sería deseable eliminar los monómeros por destilación, el punto de ebullición del isopentano (28 °C) es menor que el del monómero de isopreno residual más pesado (34 °C), por lo tanto, este tipo de separación es imposible. Incluso si se utilizase n-pentano puro (punto de ebullición 36 °C) como el medio, la diferencia en los puntos de ebullición sería insuficiente para permitir la retirada eficaz del isopreno utilizando técnicas de destilación. Como resultado, los monómeros residuales y el medio tendrían que ser todos eliminados conjuntamente del caucho de butilo, como en el procedimiento en suspensión, disolviéndose de nuevo el caucho para la bromación. Esto, de hecho, requiere más energía que la bromación del procedimiento en suspensión convencional. El uso de isopentano como un medio común para la producción de caucho de bromobutilo, por tanto, no es práctico de utilizar en el procedimiento de solución convencional.

30 En la técnica se conoce el uso de hexano es decir, un medio C6 como medio de polimerización en el procedimiento en solución. Sin embargo, la viscosidad de una solución de polímero depende en gran medida de la viscosidad del medio utilizado. Debido a que la viscosidad de un medio C6 es mucho más alta que la de un medio C5, para un peso molecular y nivel de sólidos de polímero dados, la viscosidad resultante de la solución de polímero es también mucho mayor. Esto limita el contenido de sólidos de polímero a niveles relativamente bajos cuando C6 se utiliza como disolvente, ya que de lo contrario la solución se vuelve demasiado viscosa para una buena transferencia de calor, bombeo y manipulación. La economía general de un procedimiento depende fuertemente del nivel de sólidos de polímero en la solución o suspensión que sale del reactor de polimerización; niveles más altos de sólidos significa una conversión más alta y una economía mejorada. Con el fin de hacer que el material tenga un peso molecular suficientemente alto para fines comerciales, en la polimerización del butilo es necesario emplear temperaturas relativamente bajas, a menudo menos de -80 °C. Estas bajas temperaturas exacerban el problema de la alta viscosidad de la solución y conducen a niveles aún más bajos de sólidos. En el procedimiento en solución, por lo tanto, es bastante difícil conseguir un nivel (conversión) de sólidos económico a la temperatura deseada (peso molecular) cuando se usa hexano como disolvente debido a la alta viscosidad.

45 En la patente US-5.021.509 se divulga un procedimiento mediante el cual el producto del procedimiento de polimerización en suspensión convencional se mezcla con hexano para producir una solución o cemento de caucho crudo. El hexano se añade a la suspensión de cloruro de metilo después de salir del reactor de polimerización con el fin de disolver el caucho en hexano mientras que está todavía finamente dividido y suspendido en la mezcla de cloruro de metilo/monómero. A continuación se utiliza un procedimiento de destilación para eliminar el cloruro de metilo y los monómeros de isobuteno e isopreno residuales para reciclado, dejando sólo el caucho en una solución de hexano listo para la halogenación. El llamado procedimiento de "sustitución de disolvente" requiere además la eliminación de todos los medios originales que quedan con el caucho después de la etapa de polimerización. El requisito energético es esencialmente el mismo que en el procedimiento convencional. No se emplea ningún disolvente ni para la polimerización ni para la bromación.

En consecuencia, todavía existe una necesidad de un procedimiento eficiente, ambientalmente favorable para la preparación de cauchos bromados que seguidamente se puedan transformar adicionalmente en nanocompuestos.

60 **Resumen de la invención**

Se proporciona ahora un procedimiento para la preparación de nanocompuestos de polímero que comprende al menos las etapas de:

65 a) proporcionar un medio de reacción que comprende

- un medio alifático común que comprende al menos 50 % en peso de uno o más hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa y
 - una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero de monoolefina, al menos un monómero multiolefínico y, o bien ninguno o al menos otro monómero copolimerizable en una relación de masa entre la mezcla de monómeros y el medio alifático común de 40:60 a 95:5, preferiblemente de 50:50 a 85:15 y más preferiblemente de 61:39 a 80:20;
- 5 b) polimerizar la mezcla de monómeros en el medio de reacción para formar una solución de caucho que comprende un polímero de caucho que está al menos sustancialmente disuelto en el medio que comprende el medio alifático común y los monómeros residuales de la mezcla de monómeros;
- 10 c) separar los monómeros residuales de la mezcla de monómeros a partir de la solución de caucho para formar una solución de caucho separada que comprende el polímero de caucho y el medio alifático común,
- 15 d) bromar el polímero de caucho en la solución de caucho separada para obtener una solución que comprende el polímero de caucho bromado y el medio alifático común,
- 20 e) hacer reaccionar el polímero de caucho bromado obtenido en la etapa d) con al menos un nucleófilo que contiene nitrógeno y/o fósforo y
- 25 f) añadir una carga al ionómero obtenido en la etapa e) y mezclar la carga y el ionómero para formar un nanocompuesto sin curar y
- g) opcionalmente curar el nanocompuesto.

El alcance de la invención abarca cualquier combinación posible de las definiciones, parámetros e ilustraciones que figuran en la presente memoria, ya sea en general o dentro de las áreas de preferencia.

30 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "al menos sustancialmente disuelto" significa que al menos el 70 % en peso, preferiblemente al menos el 80 % en peso, más preferiblemente al menos el 90 % en peso e incluso más preferiblemente al menos el 95 % en peso del polímero de caucho obtenido según la etapa b) se disuelven en el medio.

35 En una realización de la invención, la polimerización según la etapa b) y la obtención de una solución de acuerdo con la etapa a) se realiza usando un reactor de polimerización en solución. Los reactores adecuados son los conocidos por el experto en la técnica e incluyen reactores de polimerización de flujo continuo.

40 La presente invención proporciona ventajosamente nanocompuestos de polímero que tienen una permeabilidad a los gases reducida y/o una resistencia a la tracción superior. Los nanocompuestos de la presente invención son particularmente útiles en, por ejemplo, en aplicaciones de revestimiento interior de neumáticos.

45 La etapa c) del procedimiento puede emplear la destilación para separar monómeros residuales sin reaccionar, es decir, los monómeros isoolefina y los monómeros multiolefínicos del medio. Esto mitiga la formación de subproductos indeseables de halogenación a partir de los monómeros sin reaccionar. El procedimiento se lleva a cabo en una proporción moderada o relativamente alta entre los monómeros y el medio alifático común. Normalmente, los monómeros de isoolefina tienen una viscosidad significativamente más baja que el medio alifático común y, por lo tanto, un nivel mayor de monómeros tiene como resultado una viscosidad global más baja. La eficiencia energética general y la utilización de la materia prima del procedimiento se mejora mediante la eliminación de la necesidad de separar el caucho de un primer diluyente o disolvente utilizado para la polimerización, a continuación, volver a disolver en un segundo disolvente para la bromación y mediante el reciclado de bromuros resultantes de la bromación de nuevo en un agente de bromación. El procedimiento integrado de acuerdo con la invención, por lo tanto, proporciona una mejor eficiencia energética y de materia prima y una reducción en el número de pasos del procedimiento en comparación con los procedimientos no integrados convencionales para la fabricación de caucho de butilo bromado.

50

55

Breve descripción del dibujo

60 Habiendo resumido la invención, las realizaciones preferidas de la misma se describirán ahora con referencia a la Figura 1 que muestra un diagrama de flujo de procedimiento para un procedimiento de acuerdo con la presente invención que emplea la purificación y reciclado opcional de monómeros sin reaccionar después de la separación de los mismos de la solución de polímero.

Descripción detallada

65 Haciendo referencia a la Figura 1, se proporciona un reactor de polimerización en solución 40 con una alimentación

de monómeros M, que comprende isopreno e isobutileno y una alimentación del medio alifático común S a través de un intercambiador de calor 10 opcional, preferiblemente un intercambiador de calor recuperativo y una alimentación de enfriador 20. Los monómeros pueden mezclarse previamente con el medio alifático común o bien mezclarse dentro del reactor de polimerización 40. Una solución de catalizador, que comprende un sistema de iniciador-activador carbocatiónico del tipo usado para las polimerizaciones de butilo (por ejemplo, una especie de metal trivalente, tal como haluros de (órgano)aluminio y una pequeña cantidad de agua), se mezcla previamente con el medio alifático común S en una unidad de preparación del catalizador 30 y también se introduce en el reactor 40. A continuación, se deja que se produzca la polimerización en solución dentro del reactor de polimerización 40. Los reactores de polimerización en solución 40 de un tipo adecuado para su uso en el presente procedimiento integrado, junto con el control del procedimiento y los parámetros de funcionamiento de tales reactores, se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 053 585, que se incorpora en la presente memoria por referencia. La conversión se dejó proceder en la medida deseada y, a continuación, se añade un agente para detener la reacción, por ejemplo, agua o un alcohol, tal como metanol, y se mezcla en la corriente de descarga del reactor que comprende el medio alifático común S, los monómeros sin reaccionar M y el caucho de butilo IIR en el mezclador 50. La solución de polímero resultante que comprende los monómeros sin reaccionar M, es decir, isopreno e isobutileno, el medio alifático común S y el caucho de butilo alifático IIR se pasa a través de un intercambiador de calor recuperativo 10 donde se calienta por las alimentaciones de entrada al reactor, mientras que al mismo tiempo ayuda a enfriar estas alimentaciones antes de que entren en el enfriador 20 final de las alimentaciones. La solución de polímero calentada se dirige entonces a una columna de destilación 60 para la eliminación de los monómeros sin reaccionar M. Una vez que los monómeros sin reaccionar se han separado como corriente de reciclado M_R , salen desde la parte superior de la columna 60 y la solución de polímero separado (S, IIR) sale de la parte inferior de la columna 60 a un reactor de bromación en solución 70. Al reactor de bromación 70 se puede proporcionar medio alifático común S adicional y/o agua W con el fin de proporcionar las condiciones deseadas para la bromación. Es importante tener en cuenta que el mismo medio alifático común usado para la polimerización acompaña al caucho de butilo durante del procedimiento de bromación y que no hay necesidad de separar el polímero del disolvente antes de la bromación. Una alimentación de un agente de bromación B (como se describe más adelante) también se proporciona al reactor de bromación 70. El caucho de butilo bromado (BIIR) sale del reactor en solución (S, BIIR) y luego se convierte en los correspondientes ionómeros (ION) y aún más en los correspondientes nanocompuestos (NC), normalmente después de la neutralización y el lavado utilizando el reactor 80, por adición de un nucleófilo NUC que contiene un átomo de nitrógeno y/o fósforo y una carga F, ya sea en solución o después de la eliminación del medio alifático común. El nanocompuesto (NC) obtenido de ese modo se somete a continuación a procedimientos de acabado común y procedimientos de secado. El medio alifático común se elimina bien antes de formar los ionómeros y/o los nanocompuestos o durante dicha etapa de acabado y se envía como corriente de reciclado S_R para la recuperación del disolvente 110 antes de la introducción en la sección de purificación del disolvente 120. Se puede añadir medio alifático común adicional S_F antes de la purificación 120 o después, si el medio ya ha sido pre-purificado. El medio alifático común purificado se recicla de nuevo al intercambiador de calor recuperativo 10 y al enfriador de alimentación final 20 para su reutilización en el procedimiento. Los monómeros sin reaccionar separados de la solución de polímero en la columna de destilación 60 se envían como corriente de reciclado M_R a una unidad de recuperación de monómeros 90 y a continuación, se purifican en la sección de purificación de monómeros 100 antes de ser reciclados de nuevo al intercambiador de calor recuperativo 10 y al enfriador de alimentación 20. Se pueden añadir monómeros frescos adicionales M_F antes de la purificación del monómero 100 o después, si los monómeros han sido pre-purificados. El uso de un medio alifático común tanto para la polimerización como para la bromación y, opcionalmente, incluso para la conversión en ionómeros reduce el impacto ambiental y mejora el rendimiento económico del procedimiento integrado en comparación con los métodos convencionales.

La descripción del procedimiento descrito anteriormente en la presente memoria es ilustrativa y se puede aplicar a todas las composiciones de medios alifáticos comunes, así como a todas las composiciones de monómeros y de productos mencionados en la presente memoria.

Está dentro del alcance de la presente invención que la composición del medio alifático común pueda tener una composición ligeramente diferente antes y después de la eliminación de los monómeros sin reaccionar debido a los diferentes puntos de ebullición de sus componentes.

La mezcla de monómeros utilizada para producir el polímero de caucho por polimerización en solución no se limita a una isoolefina específica, siempre que los monómeros individuales tengan puntos de ebullición inferiores a 45 °C a 1013 hPa, preferiblemente inferiores a 40 °C a 1013 hPa y la mezcla de monómeros tenga una viscosidad menor que la del medio alifático común. Sin embargo, las isoolefinas dentro del intervalo de 4 a 5 átomos de carbono, tales como iso-buteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno o mezclas de las mismas son las preferidas. La isoolefina más preferida es isobuteno.

La mezcla de monómeros no se limita a una multiolefina específica, siempre que los monómeros individuales tengan puntos de ebullición inferiores a 45 °C a 1013 hPa, preferiblemente inferiores a 40 °C a 1013 hPa y la mezcla de monómeros tenga una viscosidad menor que la del medio alifático común. Se pueden utilizar multiolefinas que son conocidas por los expertos en la materia por ser copolimerizables con las isoolefinas mencionados anteriormente. Sin embargo, se utilizan preferiblemente multiolefinas que comprenden dienos, en particular dienos conjugados, dentro del intervalo de 4 a 5 átomos de carbono, tales como isopreno, butadieno o mezclas de los mismos. La

multiolefina más preferida es isopreno.

En una realización, la mezcla de monómeros para la preparación del polímero de caucho, preferiblemente caucho de butilo, puede comprender en el intervalo del 80,0 % al 99,5 %, preferiblemente del 92,0 % al 99,5 % en peso de al menos uno, preferiblemente un monómero de iso-olefina y en el intervalo del 0,5 % al 20,0 %, preferiblemente del 0,5 % al 8,0 % en peso de al menos uno, preferiblemente un monómero multiolefínico. Más preferiblemente, la mezcla de monómeros comprende en el intervalo del 95,0 % al 98,5 % en peso de al menos uno, preferiblemente un monómero de iso-olefina y en el intervalo del 1,5 % al 5,0 % en peso de al menos uno, preferiblemente un monómero multiolefínico. Lo más preferiblemente, la mezcla de monómeros comprende en el intervalo del 97,0 % al 98,5 % en peso de al menos uno, preferiblemente un monómero de isoolefina y en el intervalo del 1,5 % al 3,0 % en peso de al menos uno, preferiblemente un monómero multiolefínico.

En una realización preferida de la invención, los intervalos indicados anteriormente se aplican a las mezclas de monómero en las que la isoolefina es isobuteno y la multiolefina es isopreno.

En una realización, el contenido de multiolefina de los cauchos de butilo producidos de acuerdo con la invención está, por ejemplo, en el intervalo del 0,5 % en moles al 20,0 % en moles, preferiblemente del 0,5 % en moles al 8,0 % en moles, más preferiblemente en el intervalo del 1,0 % en moles al 5,0 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,5 % en moles al 5 % en moles, aún más preferiblemente en el intervalo del 1,8 % en moles al 2,2 % en moles.

En otra realización, el contenido multiolefina de los cauchos de butilo producidos de acuerdo con la invención está, por ejemplo, preferiblemente en el intervalo de 3,5 % en moles a 20,0 % en moles, más preferiblemente de 3,5 % en moles a 6,0 % en moles y aún más preferiblemente en el intervalo de 3,5 mol % a 5,0 % en moles.

Una de las maneras en las que se han superado los problemas de viscosidad anteriormente mencionados es mediante la selección de una alta relación entre monómeros y disolvente en la etapa de polimerización. Aunque en la técnica anterior se han utilizado relaciones de masa de hasta 60:40 monómeros:disolvente de hidrocarburo alifático, en un aspecto, la presente invención utiliza relaciones más altas, por ejemplo de 61:39 a 80:20, preferiblemente de 65:35 a 70:30. La presencia de niveles más altos de monómeros, que son predominantemente compuestos C4 y tienen menor viscosidad que el medio alifático común, reduce la viscosidad de la solución a los límites tolerables y también permite conseguir un mayor nivel de sólidos durante la polimerización. El uso de niveles más altos de monómeros también permite alcanzar un peso molecular aceptable para llegar a una temperatura más alta que cuando se emplean niveles más bajos de monómero. El uso de una temperatura más alta a su vez reduce la viscosidad de la solución y permite un mayor nivel de sólidos de polímero en la solución.

Otra de las formas en las que se han superado los problemas de viscosidad mencionados anteriormente es seleccionando el medio alifático común como un disolvente. Un disolvente que tiene un contenido superior o que consiste en compuestos que tienen un punto de ebullición de menos de 45 °C o menos a 1013 hPa tendría un punto de ebullición tan cercano al de los monómeros que la separación de la solución provocaría una significativa eliminación del disolvente.

El uso de un disolvente que tiene un contenido superior o que consiste en compuestos que tienen un punto de ebullición de más de 80 °C a 1013 hPa crearía dificultades en la separación del caucho después de la bromación. La viscosidad de la solución proporcionada por el uso de tales disolventes es también significativamente más alta que con el medio alifático común, haciendo más difícil de manejar la solución e impidiendo la transferencia de calor en el reactor, incluso cuando se proporcionan las elevadas relaciones entre monómero y disolvente descritas anteriormente.

En una realización preferida de la invención, el medio alifático común comprende al menos 80 % en peso de uno o más hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa, preferiblemente al menos 90 % en peso, incluso más preferiblemente al menos 95 % en peso y todavía aún más preferiblemente al menos 97 % en peso. Hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa incluyen ciclopentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano, metilciclopentano y 2,2-dimetilpentano.

El medio alifático común puede, por ejemplo, comprender además otros compuestos que son al menos sustancialmente inertes en condiciones de polimerización tales como otros hidrocarburos alifáticos, como por ejemplo, heptanos y octanos que tienen un punto de ebullición de más de 80 °C a una presión de 1013 hPa, propanos, butanos, n-pentano, ciclohexano, así como hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metilo y otros hidrocarburos alifáticos clorados que son al menos sustancialmente inertes en las condiciones de reacción, así como los hidrofluorocarbonos, donde los hidrofluorocarbonos son, por ejemplo, los representados por la fórmula: $C_xH_yF_z$ en la que x es un número entero de 1 a 20, de forma alternativa de 1 a preferiblemente de 1 a 3, en la que y y z son números enteros y al menos uno.

En otra realización preferida de la invención, el medio alifático común está sustancialmente libre de hidrocarburos halogenados.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente libre" significa un contenido de hidrocarburos halogenados en el medio alifático común de menos de 2 % en peso, preferiblemente menos de 1 % en peso, más preferiblemente menos de 0,1 % en peso e incluso más preferiblemente ausencia de hidrocarburos halogenados.

La relación preferida entre monómeros y un disolvente de hidrocarburo no es calculable con antelación, pero puede, sin embargo, determinarse fácilmente mediante unos pocos experimentos de rutina. Aunque el aumento de la cantidad de monómeros debería reducir la viscosidad de la solución, se pueden hacer predicciones teóricas precisas de la medida en la que la reducción no es factible debido en parte al efecto complejo sobre la viscosidad de la interacción de varios componentes de la solución a las concentraciones y temperaturas empleadas en el procedimiento.

En una realización, la temperatura del procedimiento está en el intervalo de -100 °C a -40 °C, preferiblemente en el intervalo de -95 °C a -65 °C, más preferiblemente en el intervalo de -85 °C a -75 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de -80 °C a -75 °C.

Aunque son deseables temperaturas más altas en las que el uso de energía para la refrigeración y bombeo (debido a la menor viscosidad a temperatura superior) es más reducido, esto generalmente conduce a polímeros de menor peso molecular que no son tan comercialmente deseables. Sin embargo, debido a la utilización en la presente invención de altas relaciones entre monómero y disolvente, con temperaturas más altas se puede obtener un peso molecular reducido, pero todavía aceptable.

Por lo tanto, en una realización alternativa, se utilizan temperaturas en el intervalo de -50 °C a menos de -75 °C, preferiblemente de -55 °C a -72 °C, más preferiblemente de -59 °C a -70 °C, aún más preferiblemente de -61 °C a -69 °C, obteniendo aun así el peso molecular deseado de caucho butilo.

El peso molecular ponderado medio de los polímeros de caucho de butilo producidos usando los procedimientos de acuerdo con la invención, tal como se mide antes de la bromación, normalmente está en el intervalo de 200 a 1000 kg/mol, preferiblemente de 200 a 700 kg/mol, más preferiblemente de 325 a 650 kg/mol, incluso más preferiblemente de 350 a 600 kg/mol, aún más preferiblemente de 375 a 550 kg/mol, incluso más preferiblemente de 400 a 500 kg/mol. Si no se menciona lo contrario, los pesos moleculares se obtienen mediante cromatografía de permeación en gel en solución de tetrahidrofurano (THF) usando patrones de peso molecular de poliestireno.

La viscosidad de la solución en la descarga del reactor 40 es normalmente y preferiblemente menos de 2000 cP, preferiblemente menos de 1500 cP, más preferiblemente menos de 1000 cP. Un intervalo más preferido de la viscosidad es de 500 a 1000 cP. Si no se menciona lo contrario, las viscosidades se midieron en un reómetro rotacional de tipo cono-placa (Haake). Todas las viscosidades dadas se refieren a la viscosidad de cizallamiento extrapolada a cero.

El contenido de sólidos de la solución obtenida después de la polimerización está preferiblemente en el intervalo del 3 al 25 %, más preferiblemente del 10 al 20 %, incluso más preferiblemente del 12 al 18 %, aún más preferiblemente del 14 al 18 %, incluso más preferiblemente del 14,5 al 18 %, aún más preferiblemente del 15 al 18 %, más preferiblemente del 16 al 18 % en peso. Como se describió anteriormente, se prefieren contenidos mayores de sólidos, aunque esto implica un aumento de la viscosidad de la solución. Las relaciones mayores entre monómero y disolvente utilizadas en el presente procedimiento permiten alcanzar mayores contenidos de sólidos que en el pasado y, ventajosamente, también permiten el uso de un medio alifático común tanto para la polimerización como para la bromación.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "contenido de sólidos" se refiere al porcentaje en peso del polímero obtenido según la etapa b) es decir, en la polimerización y presente en la solución de caucho.

En la etapa c), los monómeros residuales sin reaccionar se eliminan de la solución después de la polimerización preferiblemente usando un procedimiento de destilación. Los procedimientos de destilación para separar líquidos de diferentes puntos de ebullición son bien conocidos en la técnica y se describen en, por ejemplo, la Enciclopedia de Tecnología Química, Kirk Othmer, 4^a edición, págs. 8-311, que se incorpora aquí por referencia.

El grado de separación depende en gran medida del número de bandejas utilizadas en la columna. Un nivel aceptable y preferido de monómeros residuales en la solución después de la separación es menos de 20 partes por millón en peso. Se ha observado que aproximadamente 40 bandejas son suficientes para lograr este grado de separación. La separación del medio alifático común a partir de los monómeros no es tan crítica y el contenido de por ejemplo hasta el 10 % en peso de componentes del medio alifático común son aceptables en la corriente de cabeza del procedimiento de destilación. En una realización preferida el contenido de componentes del medio alifático común en la corriente de cabeza del procedimiento de destilación es de menos del 5 % en peso, más preferiblemente menos del 1 % en peso.

- Con referencia a la Figura 1, el procedimiento de la presente invención incluye preferiblemente la purificación de los monómeros que no han reaccionado separados de la solución de polimerización usando la columna de destilación 60. Para este fin puede proporcionarse una unidad de purificación 100, como alternativa, la purificación puede tener lugar fuera de las instalaciones en una unidad de purificación separada. Los monómeros purificados se reciclan normalmente de nuevo en el procedimiento y se mezclan con monómeros frescos, sin embargo, estos se pueden utilizar alternativamente en un procedimiento diferente o venderse por separado. Las realizaciones preferidas del procedimiento incluyen estas etapas de purificación y reciclado opcional con el fin de lograr un procedimiento global ventajosamente económico.
- La purificación de los monómeros se puede llevar a cabo haciendo pasar a través de columnas adsorbentes que contienen tamices moleculares adecuados o materiales adsorbentes a base de alúmina. Con el fin de minimizar la interferencia con la reacción de polimerización, la concentración total de agua y sustancias tales como alcoholes y otros compuestos oxigenados orgánicos que actúan como venenos para la reacción se reduce preferiblemente a menos de alrededor de 10 partes por millón en peso. La proporción de monómeros que están disponibles para su reciclado depende del grado de conversión obtenido durante el procedimiento de polimerización. Por ejemplo, tomando una relación entre monómero y medio alifático común de 66:34, si el nivel de los sólidos en la solución de caucho producido es del 10 %, entonces el 85 % de los monómeros están disponibles para ser devueltos a la corriente de recirculación. Si el nivel de sólidos se incrementa al 18 %, entonces el 73 % de los monómeros están disponibles para su reciclado.
- Tras la eliminación de los monómeros residuales sin reaccionar, el polímero de butilo se broma en la etapa d). El caucho de butilo bromado se produce utilizando técnicas en fase de solución. Un "cemento" que comprende una solución del caucho de butilo disuelto en el medio alifático común utilizado durante la etapa de polimerización se trata con un agente de bromación que se utiliza ya sea en ausencia o presencia de un agente de reoxidación.
- Agentes de reoxidación adecuados incluyen peróxidos y sustancias formadoras de peróxido como se ilustra con las siguientes sustancias: peróxido de hidrógeno, clorato de sodio, bromato de sodio, hipoclorito o hipobromito de sodio, oxígeno, óxidos de nitrógeno, ozono, peroxidato de urea, ácidos como ácido pertánico, percircónico, percrómico, permolibdico, pertungstico, perunánico, perbórico, perfosfórico, perpirofosfórico, persulfatos, perclórico, perclorato y periódico o mezclas de los agentes de oxidación antes mencionados.
- Se puede añadir disolvente adicional, por ejemplo, que comprenda medio alifático común fresco y/o agua a la solución de caucho separada con el fin de formar un cemento que tiene las propiedades deseadas para la bromación.
- La bromación en el medio alifático común utilizado durante la etapa de polimerización ventajosamente ahorra energía en comparación con el procedimiento en suspensión convencional, eliminando así la necesidad de separar el polímero del medio de polimerización, disolviéndolo de nuevo a continuación en un medio diferente para la bromación.
- Preferiblemente, la cantidad de agente de bromación está en el intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20 %, preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 8 %, aún más preferiblemente de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 4 %, aún incluso más preferiblemente de aproximadamente el 0,8 % a aproximadamente el 3 %, incluso aún más preferiblemente de aproximadamente del 1,5 % a aproximadamente el 2,5 % y más preferiblemente aún más preferiblemente del 1,5 al 2,5 % en peso del polímero.
- En otra realización, la cantidad de agente de bromación es de 0,2 a 1,2 veces la cantidad molar de dobles enlaces contenidos en el polímero de butilo, preferiblemente de 0,8 a 1,2 veces la cantidad molar.
- El agente de bromación puede comprender bromo elemental (Br_2), interhalógenos tales como cloruro de bromo ($BrCl$) y/o precursores de organo-haluro de los mismos, por ejemplo, dibromo-dimetil hidantoína, N-bromosuccinimida o similares. El agente de bromación más preferido comprende bromo. Incluso más preferiblemente se utiliza bromo como agente de bromación.
- El procedimiento de bromación se puede realizar a una temperatura de 10 °C a 90 °C, preferiblemente de 20 °C a 80 °C y el tiempo de reacción puede ser de 1 a 10 minutos, preferiblemente de 1 a 5 minutos. La presión en el reactor de bromación puede ser de 0,8 a 10 bar.
- La cantidad de bromación durante este procedimiento se puede controlar de manera que el polímero final tenga las cantidades preferidas de bromo descritas anteriormente en la presente memoria. El modo específico de fijar el halógeno al polímero no está particularmente restringida y los expertos en la materia reconocerán que se pueden usar diferentes modos a los descritos anteriormente consiguiendo los beneficios de la invención. Para obtener detalles adicionales y realizaciones alternativas de procedimientos de bromación en fase de solución, véase, por ejemplo, Enciclopedia Ullmann de Química Industrial (Quinta edición, completamente revisada, Volumen A231 Editors Elvers, et al.) y/o "Tecnología del Caucho" (Tercera edición) de Maurice Morton, Capítulo 10 (Van Nostrand Reinhold Company © 1987), especialmente págs. 297-300, que se incorporan aquí como referencia.

De acuerdo con la etapa e) el polímero de caucho de butilo bromado obtenido en la etapa d) se hace reaccionar con al menos un nucleófilo que contiene nitrógeno y/o fósforo.

5 Después de la terminación de la reacción de bromación en la etapa d), el polímero se puede recuperar por métodos convencionales, por ejemplo, neutralización con sosa cáustica diluida, lavado con agua y eliminación del disolvente, tales como por arrastre con vapor o precipitación usando un alcohol inferior tal como isopropanol, seguido de secado.

10 La cuaternización y la formación de ionómero pueden realizarse fácilmente por amasado reactivo que puede, por ejemplo, llevarse a cabo en un mezclador interno, a una temperatura y tiempo de residencia suficientes para llevar a cabo la reacción. Alternativamente, la reacción puede llevarse a cabo en solución opcionalmente a presión y temperatura elevadas.

15 Cuando se aplican técnicas de solución, se prefiere neutralizar la solución de caucho que comprende el polímero de caucho de bromobutilo y el medio alifático común obtenido en la etapa d) con un material acuoso básico, por ejemplo una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio, separar la fase orgánica que comprende el polímero de caucho de bromobutilo y el medio alifático común obtenidos de este modo y hacer reaccionar dicha solución, opcionalmente después de una etapa de secado adicional, con al menos un nucleófilo que contiene nitrógeno y/o fósforo.

20 Tal como se usa en la presente memoria, el término "nucleófilo" denota un compuesto que tiene un par de electrones solitarios localizados sobre el nitrógeno o fósforo que es capaz de formar un enlace covalente para formar iones fosfonio o iones amonio.

25 Nucleófilos que contienen nitrógeno y/o fósforo preferidos son los de fórmula I



en la que

30 A denota nitrógeno o fósforo y

R¹ R² y R³ se seleccionan independientemente uno del otro del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₈, arilalquilo C₆-C₁₅ o arilo C₅-C₁₄.

35 Alquilo C₁-C₁₈ denota un radical alquilo de cadena lineal, cíclico, ramificado o no ramificado que puede estar opcionalmente sustituido adicionalmente por grupos hidroxilo o alcoxi. Lo mismo se aplica al resto alquilo de un radical alquilarilo C₆-C₁₅.

40 Arilo C₅-C₁₄ no sólo denota radicales carbocíclicos, sino también radicales heteroaromáticos en el que cero, uno, dos o tres átomos de carbono de cada anillo aromático, pero al menos un átomo de carbono en todo el radical, se sustituye por un heteroátomo seleccionado del grupo formado por nitrógeno, azufre u oxígeno.

Alcoxi denota un radical alcoxi de cadena lineal, cíclico o ramificado o no ramificado.

45 Nucleófilos preferidos de fórmula (I) son aquellos en los que dos o tres de los residuos R¹, R² y R³ son idénticos.

Los nucleófilos más preferidos de fórmula (I) son: trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, trimetilfosfina, trietilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina, trifetilfosfina 2-dimetilaminoetanol, 1-dimetilamino-2-propanol, 2-(isopropilamino)etanol, 3-dimetilamino-1-propanol, N-Metildietanolamina, 2-(dietilamino)etanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, 2-[2-(dimetilamino)etoxi]etanol, 4-(dimetilamino)-1-butanol, N-etildietanolamina, trietanolamina, 3-dietilamino-1-propanol, 3-(dietilamino)-1,2-propanodiol, 2-[[2-(dimetilamino)etil]-metilamino]etanol, 4-dietilamino-2-butin-1-ol, 2-(diisopropilamino)etanol, N-Butildietanolamina, N-terc-butildietanolamina, 2-(metilfenilamino)etanol, alcohol 3-(dimetilamino)bencílico, 2-[4-(dimetilamino)fenil]etanol, 2-(N-Etilanilino)etanol, N-bencil-N-metiletanolamina, N-fenildietanolamina, 2-(dibutilamino)etanol, 2-(N-etil-N-m-toluidino)etanol, 2,2'-(4-metilfenilimino)dietanol, tris[2-(2-metoxietoxi)etil]amina, 3-(dibencilamino)-1-propanol o mezclas de los nucleófilos anteriormente mencionados.

60 La cantidad de nucleófilo que reacciona con el caucho de bromobutilo obtenido en la etapa c) está, por ejemplo, en el intervalo de 0,05 a 5 equivalentes molares, más preferible de 0,1 a 4 equivalentes molares y aún más preferiblemente de 0,2 a 3 equivalentes molares basado en la cantidad molar total de haluro alílico presente en el polímero de bromobutilo.

65 El polímero bromado y el nucleófilo, pueden reaccionar, por ejemplo, durante aproximadamente 0,5 a 90 minutos.

En otra realización, el nanocompuesto se produce *in situ* por reacción del bromado con al menos un nucleófilo a base de nitrógeno y/o fósforo en presencia de la carga.

En este caso las etapas e) y f) se realizan simultáneamente.

5 Dado que los nucleófilos reaccionan preferiblemente con una funcionalidad bromuro alílico de los cauchos de bromobutilo, el resto ionomérico resultante es una unidad repetitiva derivada de un bromuro alílico. El contenido total del resto ionomérico en el ionómero de butilo, por tanto, no puede exceder la cantidad de partida de bromuro alílico en el polímero de bromobutilo, sin embargo, pueden estar presentes bromuros alílicos residuales y/o multiolefinas residuales. Según la presente invención, el ionómero resultante también podría ser una mezcla del resto ionomérico unido al polímero y el haluro alílico de tal manera que la cantidad molar total del resto ionomérico y la funcionalidad haluro alílico estén presentes en el intervalo del 0,05 al 20,0 % en moles, más preferiblemente del 0,2 al 1,0 % en moles y aún más preferiblemente del 0,5 al 0,8 % en moles, estando la multiolefina residual presente en el intervalo del 0,2 al 5 % en moles y aún más preferiblemente del 0,5 al 0,8 % en moles. Los bromuros alílicos residuales pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 % en moles hasta una cantidad que no exceda el contenido de bromuro alílico original del polímero de bromobutilo utilizado para producir el ionómero de butilo. La multiolefina residual puede estar presente en una cantidad del 0,1 % en moles hasta una cantidad que no exceda el contenido multiolefina original del polímero de butilo utilizado para producir el polímero de halobutilo. Normalmente, el contenido residual de multiolefina del ionómero es de al menos el 0,4 % en moles, preferiblemente al menos el 0,6 % en moles, más preferiblemente al menos el 1,0 % en moles, aún más preferiblemente al menos el 2,0 % en moles, aún más preferiblemente al menos el 3,0 % en moles, incluso más preferiblemente al menos el 4,0 % en moles.

En una realización de la invención, las cargas se seleccionan de entre el grupo de cargas de alta relación de altura a anchura.

25 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "alta relación de altura a anchura" significa una relación de altura a anchura de al menos 1:3, por lo que la relación de altura a anchura se define como la relación entre el diámetro medio de un círculo de la misma área que la cara de la placa y el espesor medio de la placa. La relación de altura a anchura para cargas con forma de aguja y fibra es la relación entre la longitud y el diámetro.

30 Las cargas pueden incluir materiales acirculares o nonisométricos con una estructura laminar o en forma de aguja. Las cargas con una alta relación de altura a anchura preferidas tienen una relación de altura a anchura de al menos 1:5, más preferiblemente al menos 1:7, aún más preferiblemente de 1:7 a 1:250. Las cargas de acuerdo con la presente invención tienen un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0,001 a 100 micras, preferiblemente entre 35 0,005 y 50 micras y más preferiblemente entre 0,01 y 10 micras.

Una carga adecuada tiene un superficie específica BET, medida de acuerdo con la norma DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, de 5 a 200 metros cuadrados por gramo.

40 En una realización preferida, las cargas con una alta relación de altura a anchura se seleccionan del grupo que consiste en nanoarcillas, preferiblemente una nanoarcilla modificada orgánicamente. La presente invención no se limita a una nanoarcilla específica; sin embargo, arcillas naturales de esmectita en polvo, tales como montmorillonita de sodio o calcio o arcillas sintéticas, tales como hidrotalcita y laponita, son preferidas como materiales de partida. Se prefieren especialmente las nanoarcillas de montmorillonita modificadas orgánicamente. Las arcillas se modifican 45 preferiblemente por sustitución del metal de transición por un ion onio, tal como se conoce en la técnica, para proporcionar funcionalidad tensioactiva a la arcilla, lo que ayuda en la dispersión de la arcilla en el entorno del polímero generalmente hidrófobo. Los iones onio preferidos se basan en fósforo (por ejemplo: iones fosfonio) y en nitrógeno (por ejemplo: iones amonio) y contienen grupos funcionales que tienen de 2 a 20 átomos de carbono (por ejemplo: NR₄⁺ MMT).

50 Las arcillas se proporcionan, preferiblemente, en tamaños de partículas de escala nanométrica, preferiblemente menos de 25 µm por volumen, más preferiblemente, de 1 a 50 µm, aún más preferiblemente, de 1 a 30 µm, aún más preferiblemente, de 2 a 20 µm.

55 Además de sílice, las nanoarcillas preferidas pueden contener también alguna fracción de alúmina. Las nanoarcillas pueden contener del 0, 1 al 10 % en peso de alúmina, preferiblemente del 0, 5 al 5 % en peso, más preferiblemente, del 1 al 3 % en peso de alúmina.

60 Los ejemplos de nanoarcillas modificadas orgánicamente preferidas comerciales adecuadas para uso como cargas con una alta relación de altura a anchura según la presente invención, son las vendidas con los nombres comerciales de arcillas Cloisite® 10A, 20A, 6A, 15A, 30B, o 25A. Otros ejemplos de cargas con una alta relación de altura a anchura incluyen Polyfil 80™, Mistron Vapor™, Mistron HAR™, Mistron CB™, así como arcillas de hidrotalcita como Perkalite LD o Perkalite F 100.

65 Las cargas con alta relación de altura a anchura están presentes en el nanocompuesto en una cantidad de 1 a 80 phr, más preferiblemente de 2 a 20 phr, aún más preferiblemente de 5 a 10 phr.

El nanocompuesto se puede formar por la adición de la carga al caucho de bromobutilo antes de la reacción para formar el ionómero, creando de este modo un nanocompuesto de ionómero *in situ*, o puede formarse mediante la adición de la carga a un ionómero preformado usando técnicas de composición convencionales. Alternativamente, se puede formar el ionómero *in situ* seguido de la adición de la nanoarcilla en solución para formar el nanocompuesto de ionómero.

Los ingredientes del nanocompuesto pueden mezclarse entre sí usando, por ejemplo, un mezclador interno, tal como un mezclador Banbury, un mezclador interno en miniatura, tal como un mezclador Haake o Brabender, o un mezclador de molino de dos rodillos. Sin embargo, se debe tener cuidado de que no se produzca una pre-reticulación no deseada (conocida también como quemado, un precursor para la formación de gel) durante la etapa de mezclado. Para más información sobre las técnicas de composición, véase Enciclopedia de la Ciencia e Ingeniería de los Polímeros, vol. 4, pág. 66 y siguientes (Mezclado).

En un paso adicional g) el nanocompuesto obtenido de acuerdo con la etapa f) puede ser curado, por ejemplo, utilizando sistemas de curado convencionales, tales como el azufre, resina y peróxido.

El sistema de curado preferido está basado en azufre. Un sistema de curado, basado en azufre, típico, comprende: (i) un óxido metálico, (ii) azufre elemental y (iii) al menos un acelerador basado en azufre. El uso de óxidos metálicos como un componente en el sistema de curado es bien conocido en la técnica. Un óxido metálico adecuado es óxido de zinc, que se usa, normalmente, en la cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, preferiblemente, de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, partes en peso por cien partes en peso de polímero de butilo en el nanocompuesto. El azufre elemental, que comprende el componente (ii) del sistema de curado preferido es usado, normalmente, en cantidades de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 partes en peso por cien partes en peso de polímero de butilo en la composición. Los aceleradores basados en azufre adecuados (componente (iii) del sistema de curado preferido) se usan, normalmente, en cantidades de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 partes en peso, por cien partes en peso de polímero de butilo en la composición. Los ejemplos no limitativos de aceleradores basados en azufre útiles, pueden ser seleccionados de entre de los sulfuros de tiuram, tales como disulfuro de tetrametil tiuram (TMTD), los tiocarbamatos, tales como dimetil ditiocarbamato de zinc (ZDC) y los compuestos tiazilo y benzotiazilo, tales como disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS). Preferiblemente, el acelerador basado en azufre es disulfuro de mercaptobenzotiazilo.

El artículo curado puede contener productos auxiliares adicionales para cauchos, tales como aceleradores de reacción, aceleradores de vulcanización, auxiliares de aceleración de vulcanización, antioxidantes, agentes espumantes, agentes anti-envejecimiento, estabilizadores térmicos, fotoestabilizadores, estabilizadores de ozono, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes adherentes, agentes de soplado, colorantes, pigmentos, ceras, materiales de relleno, ácidos orgánicos, inhibidores, óxidos metálicos y activadores, tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, etc., que son conocidos en la industria del caucho. Los adyuvantes para el caucho son usados en cantidades convencionales que dependen, entre otras cosas, del uso previsto. El artículo curado puede contener también cargas minerales y/o no minerales. Las cantidades convencionales son del 0,1 al 50 % en peso, respecto al caucho.

Puede obtenerse más información sobre los procedimientos de vulcanización en [Enciclopedia de la Ciencia e Ingeniería de los Polímeros, vol. 17, s. 666 y siguientes. (Vulcanización).

Los nanocompuestos curados se pueden utilizar como una parte de un neumático incluyendo, pero no limitados a un revestimiento interior, la banda de rodadura, la pared lateral, un adhesivo, como parte de un elastómero termoplástico, calzado, membranas de almacenamiento, ropa de protección, tapones farmacéuticos, revestimientos, y recubrimientos de barrera.

50 Ejemplos

Ejemplo 1 – Polimerización y destilación

Los elementos clave del procedimiento que se describe en la Figura 1 se han ejecutado a escala piloto con reactores de 2 litros de capacidad total de funcionamiento en un modo continuo. Las alimentaciones de los reactores fueron 3,87 kg/h de isobuteno, 0,09 kg/h de isopreno y 2,0 kg/h de hexano, dando una relación de masas media monómero/medio alifático común de 66:34. La temperatura de reacción utilizada fue -65 °C y se produjo una solución que tenía un contenido de sólidos del 16 % en peso. Este material tenía un peso molecular ponderado medio de aproximadamente 440 kg/mol y un contenido de isopreno de aproximadamente el 1,7 % en moles. La solución de los reactores se introdujo en una columna de destilación con 40 bandejas y se realizó la separación de los monómeros a partir de la solución de caucho. La solución se precalentó a 42 °C y se utilizó un recalentador en la parte inferior de la columna para mantener una temperatura inferior de 113 °C. Se utilizó un condensador de reflujo para devolver parte de la corriente de cabeza a la parte superior de la columna manteniendo una temperatura de 36 °C. La separación lograda en la columna deja menos de 10 ppm de monómero de isopreno residual en la solución de caucho separada y aproximadamente el 1 % de componentes del medio alifático común en la corriente de monómero de cabeza. Los monómeros separados se purificaron, a continuación se reintrodujeron en el reactor de

polimerización en solución. La solución de caucho separada en el medio alifático común era tal que la bromación pudo llevarse a cabo por medios convencionales con adición de medio alifático común suplementario.

5 El medio alifático común utilizado está disponible comercialmente y contenía el 97,5 % en peso de hidrocarburos alifáticos con un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa, siendo el resto hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición de menos de 45 °C o más de 80 °C a una presión de 1013 hPa.

10 **Ejemplo 2 – Halogenación**

10 La solución de caucho separada del Ejemplo 1 fue halogenada usando un equipo de bromación a escala piloto. Se añadió medio alifático común adicional en una cantidad del 10 % a la solución de caucho separada con el fin de disminuir la viscosidad. En la solución de caucho separada se produce un polímero de butilo bromado que contiene el 1,6 % de bromo. La solución de caucho separada halogenada se finalizó a continuación, utilizando técnicas de
15 secado y acabado convencionales.

20 **Ejemplo 3 - Preparación de nanocompuesto de ionómero de fosfonio**

20 En un reactor Parr de 2 litros, se disuelven 100 g de caucho de bromobutilo del Ejemplo 2 en 1000 ml de hexanos. A esto, se añaden 4 g de trifenilfosfina y 10 g de nanoarcilla (Cloisite™15A) y se deja reaccionar durante 60 min a una temperatura de 100 °C. El cemento de polímero se coagula en etanol y el nanocompuesto de polímero resultante se seca y se analiza por RMN de ¹H y ³¹P. Se confirmó un alto contenido de ionómero. La exfoliación de la nanoarcilla se confirmó por análisis de difracción de rayos X.

25 **Ejemplo 4 - Preparación de nanocompuesto de ionómero de amonio**

30 En un reactor Parr de 2 litros, se disuelven 100 g de caucho de bromobutilo del Ejemplo 2 en 1000 ml de hexanos. A esto, se añaden 3,2 g de *N,N*-dimetilaminoetanol y 10 g de nanoarcilla (Cloisite™ 15A) y se deja reaccionar durante 60 min a una temperatura de 100 °C. El cemento de polímero se coagula en etanol y el nanocompuesto de polímero resultante se seca y se analiza por RMN de ¹H y ³¹P. Se confirmó un alto contenido de ionómero. La exfoliación de la nanoarcilla se confirmó por análisis de difracción de rayos X.

35 Lo anterior describe sólo ciertas realizaciones preferidas y otras características y aspectos de la invención serán evidentes para los expertos en la materia. Se pueden sustituir variantes o equivalentes de los elementos descritos que funcionan de la misma manera sin afectar a la forma en que la invención funciona. Todas las sub-combinaciones de las características descritas están destinadas por el inventor a que estén abarcados por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de nanocompuestos de polímero que comprende al menos las etapas de:

5 a) proporcionar un medio de reacción que comprende

- un medio alifático común que comprende al menos un 50 % en peso de uno o más hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa y
- una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero de monoolefina, al menos un monómero multiolefínico y, o bien ninguno o al menos otro monómero copolimerizable en una relación de masa entre la mezcla de monómeros y el medio alifático común de 40:60 a 95:5, preferiblemente de 50:50 a 85:15 y más preferiblemente de 61:39 a 80:20;

10 b) polimerizar la mezcla de monómeros en el medio de reacción para formar una solución de caucho que comprende un polímero de caucho que está al menos sustancialmente disuelto en el medio que comprende el medio alifático común y monómeros residuales de la mezcla de monómeros;

15 c) separar los monómeros residuales de la mezcla de monómeros a partir de la solución de caucho para formar una solución de caucho separada que comprende el polímero de caucho y el medio alifático común,

20 d) bromar el polímero de caucho en la solución de caucho separada para obtener una solución que comprende el polímero de caucho bromado y el medio alifático común,

e) hacer reaccionar el polímero de caucho bromado obtenido en la etapa d) con al menos un nucleófilo que contiene nitrógeno y/o fósforo y

f) añadir una carga al ionómero obtenido en la etapa e) y mezclar la carga y el ionómero para formar un nanocompuesto sin curar.

25

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el caucho es un caucho de butilo.

30 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la mezcla de monómeros comprende en el intervalo del 80,0 % al 99,9 % en peso al menos un monómero de isoolefina y en el intervalo del 0,1 % al 20,0 % en peso al menos un monómero multiolefínico.

4. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero de isoolefina es isobuteno y el monómero multiolefínico es isopreno.

35 5. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el medio alifático común comprende al menos un 80 % en peso de uno o más hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 45 °C a 80 °C a una presión de 1013 hPa.

40 6. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura del procedimiento de la etapa b) está en el intervalo de -100 °C a -40 °C.

7. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que el peso molecular ponderado medio del caucho de butilo medido antes de la bromación está en el intervalo de 200 a 1000 kg/mol.

45 8. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la reacción se realiza en un reactor de polimerización y en el que la viscosidad de la solución en la descarga del reactor de polimerización es inferior a 2000 cP.

50 9. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el contenido de sólidos de la solución de caucho obtenida tras la etapa b) está en el intervalo del 3 al 25 %.

10. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el bromo molecular se utiliza como agente de bromación.

55 11. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la cantidad de agente de bromación utilizado está en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso del caucho.

12. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el agente de bromación se utiliza en combinación con un agente oxidante.

60

13. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que los nucleófilos que contienen nitrógeno y/o fósforo son los de fórmula I



65

en la que

A denota nitrógeno o fósforo y

R¹ R² y R³ se seleccionan independientemente uno del otro del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₈, arilalquilo C₆-C₁₅ o arilo C₅-C₁₄.

- 5 14. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que las etapas e) y f) se realizan simultáneamente.
15. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que las cargas se seleccionan de entre el grupo de cargas de alta relación de altura a anchura.
- 10 16. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la carga tiene un superficie específica BET, medida de acuerdo con la norma DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, de 5 a 200 metros cuadrados por gramo.
- 15 17. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, en el que en una etapa adicional g) se cura el nanocompuesto.
18. Uso de un nanocompuesto preparado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17 para preparar nanocompuestos curados.
- 20 19. Uso de nanocompuestos preparados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 o un nanocompuesto curado preparado de acuerdo con la reivindicación 17 como una parte de un neumático, un adhesivo, un elastómero termoplástico, calzado, membranas de almacenamiento, ropa de protección, tapones farmacéuticos, revestimientos y recubrimientos de barrera.
- 25

Figura 1

