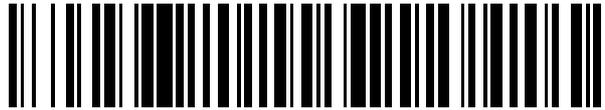


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 546**

51 Int. Cl.:

C08F 136/06 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

A63B 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11703902 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2536769**

54 Título: **Polibutadieno catalizado con neodimio bimodal**

30 Prioridad:

19.02.2010 EP 10154132

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

17.11.2014

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**KLOPPENBURG, HEIKE y
GROSS, THOMAS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 522 546 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

Polibutadieno catalizado con neodimio bimodal

- 5 La presente invención se refiere a polibutadieno catalizado con neodimio bimodal, de alto peso molecular, con un alto porcentaje de unidades cis-1,4 de > 95 % y un bajo porcentaje de unidades de vinilo de < 1 %, a su procedimiento de preparación y a su uso.
- 10 Los polibutadienos se usan en la industria de los neumáticos como constituyentes importantes de las mezclas de caucho, deseándose una mejora de las propiedades finales, tales como, por ejemplo, una reducción de la resistencia al desgaste por rodadura y de la abrasión. Un campo de aplicación adicional es en los núcleos de pelotas de golf o suelas para calzado, en cuyo caso una elevada resiliencia de rebote es una cuestión principal.
- 15 Se han fabricado polibutadienos con un elevado porcentaje de unidades cis-1,4 a gran escala desde hace mucho más tiempo, y se utilizan para la producción de neumáticos y de otros productos de caucho así como para la modificación de la resistencia al impacto de poliestireno.
- 20 Para conseguir altos porcentajes de unidades cis-1,4 se utilizan actualmente casi exclusivamente catalizadores a base de compuestos de las tierras raras, y se describen, por ejemplo, en el documento EP-A1 0 011 184 y el documento EP-B-A1 0 007 027.
- 25 Por el estado de la técnica se conoce que, especialmente los polibutadienos catalizados con neodimio en el grupo de los polibutadienos con elevado contenido en cis presentan propiedades especialmente ventajosas con respecto a la resistencia al desgaste por rodadura, abrasión y resiliencia de rebote.
- El experto es consciente de que para la preparación de los polibutadienos se utilizan catalizadores de sitio único definidos estructuralmente a base de complejos de alilo de las tierras raras, tal como se describe, por ejemplo, en Macromolecular Chemistry and Physics, 2002 (203/7) 1029-1039.
- 30 Los sistemas de catalizador utilizados en la preparación de polibutadienos desempeñan un papel importante.
- El catalizador de neodimio usado industrialmente, por ejemplo, es un sistema de Ziegler-Natta que se forma por varios componentes de catalizador. Durante la formación de catalizador se forman en centros de catalizador mayoritariamente diferentes que se pueden reconocer en el polímero por medio de una distribución de masa molar al menos bimodal. En el sistema de catalizador de Ziegler-Natta, se mezclan, de las más diversas formas en condiciones de temperatura determinadas, los 3 componentes de catalizador conocidos, que se componen mayoritariamente de una fuente de neodimio, una fuente de cloruro y un compuesto de organoaluminio, preparándose el sistema de catalizador para la polimerización con o sin envejecimiento.
- 35 Por el estado de la técnica se conocen varios procedimientos de preparación para sistemas de catalizador de Ziegler-Natta que se utilizan para la preparación de polibutadienos.
- El documento EP 0 375 421 B1 describe un procedimiento para la preparación de un catalizador para la polimerización de butadieno, mezclándose hidrocarburo de aluminio o hidruro de hidrocarburo de aluminio, neodecanoato de neodimio o naftenato de neodimio y una fuente de halógeno en una solución de hidrocarburo (hexano), a una temperatura de -15 °C a -60 °C, envejeciéndose el sistema de catalizador durante una duración de al menos 8 horas, antes de usarse en la polimerización. El envejecimiento se lleva a cabo preferentemente a -20 °C.
- 45 El número de extremos de cadena en el polímero es responsable de la disipación de energía. Cuanto mayor sea el número de extremos de cadena libres, mayor será la disipación de energía por el polímero. No obstante, cuanto menor sea la disipación de energía del polímero, menor será, por ejemplo, la resistencia al desgaste por rodadura y mejor será la resiliencia de rebote del polímero, por ejemplo. Por consiguiente, las propiedades finales de un polímero lineal con únicamente dos extremos de cadena por molécula son siempre mejores que las de un polímero ramificado con la misma masa molar.
- 50 Por el estado de la técnica se conocen también CoBR y NiBR; estos están estadísticamente más ramificados que los polímeros de NdBR lineales, tal como se describe por ejemplo en Tire Technology International (2009), 82-86 y Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry (2004), A41 (3), 245-256.
- 55 Las ventajas del NdBR lineal se basan, en particular, en las propiedades dinámicas mejoradas y en una baja absorción de energía, que conducen, entre otras cosas, a una menor resiliencia de desgaste por rodadura en aplicaciones de neumáticos y a una resiliencia de rebote mejorada en las aplicaciones de pelotas de golf. En el documento US 6.706.814 B2 se describe que mediante el uso de polibutadienos lineales por ejemplo en cuerpos moldeados de poliestireno HIPS (poliestireno modificado con respecto a la resistencia al impacto) se mejora la resistencia al impacto.
- 60
- 65

No obstante, por otra parte, se sabe que los cauchos lineales tienen altas viscosidades en disolución, llevando las altas viscosidades de disolución, de manera inevitable, también a elevadas viscosidades de proceso en el proceso de HIPS o ABS. Además se conoce que el tiempo de disolución depende del grado de ramificación, disolviéndose los polímeros lineales claramente de manera más lenta que los polímeros ramificados. Mediante las mayores viscosidades de proceso y los tiempos de disolución prolongados se reduce en gran medida la viabilidad económica del uso de polibutadienos lineales.

Se conoce además que las ramificaciones resultan particularmente importantes para la procesabilidad del polímero. En el caso del uso de polímeros ramificados para ABS o HIPS, los polímeros ramificados mejoran las propiedades de la disolución y reducen el tiempo de disolución. La masa molar y el grado de ramificación del polímero determinan la viscosidad de disolución.

Los polímeros de NdBR y los polibutadienos catalizados con neodimio se entienden como sinónimos.

Por tanto, resulta deseable proporcionar un polibutadieno catalizado con neodimio que presente las propiedades ventajosas de linealidad con respecto a las propiedades dinámicas y también propiedades ventajosas de ramificación con respecto a la procesabilidad.

Polibutadieno y polímero se usan como sinónimos.

Para conseguir el objetivo se propone polibutadieno del tipo mencionado al principio, que presenta una fracción principal polimérica lineal y una fracción polimérica ramificada de cadena larga, en el que la fracción principal polimérica presenta una pendiente de $> 0,5$ y la fracción polimérica ramificada de cadena larga presenta una pendiente de $< 0,3$ en la relación de RGM.

Las fracciones se eluyen por medio de fraccionamiento en flujo con campo de flujo asimétrico (AF4).

Preferentemente, se trata en este sentido de polibutadienos que estaban catalizados por sistemas de catalizador que contenía neodimio. Los sistemas de este tipo son catalizadores de Ziegler-Natta a base de compuestos de neodimio que son solubles en hidrocarburos.

Como compuesto de neodimio se utilizan de manera especialmente preferente carboxilatos de neodimio o alcoholatos de neodimio, en particular neodecanoato de neodimio, octanoato de neodimio, naftenato de neodimio, 2,2-dietil-hexanoato de neodimio y/o 2,2-dietil-heptanoato de neodimio.

De manera sorprendente, pudo determinarse que el polibutadieno de acuerdo con la invención presenta una linealidad y una ramificación y, por consiguiente, tiene una combinación de las dos propiedades.

En el pasado, la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), acoplada con la dispersión de luz o la detección de viscosidad, era el único medio disponible para caracterizar la estructura de cadena de polibutadieno así como también para determinar su distribución de peso molecular y sus parámetros. Se ha determinado que el NdBR de acuerdo con la invención se puede caracterizar de forma satisfactoria usando el presente procedimiento.

Por tanto, se usó fraccionamiento en flujo con campo de flujo asimétrico (AF4) debido a que resulta muy adecuado como procedimiento de caracterización. En este sentido, la separación tiene lugar en un conducto vacío sin fase estacionaria. Por lo tanto, la separación se puede conseguir casi libre de cizalladura e interacciones.

Las relaciones de estructura-propiedad hacen posible describir la relación existente entre parámetros moleculares y propiedades de estos polímeros.

La relación de RGM es la correlación existente entre el radio de inercia (RMS) y la masa molecular M de la macromolécula, y se evalúa en un diagrama log-log como la pendiente del radio de inercia con respecto a la masa molecular.

El radio de inercia (RMS) se determina por medio de la dispersión de luz, dispersándose la luz irradiada en el serpentín de polímero. A partir de la dependencia angular de la señal de dispersión se determina el volumen hidrodinámico y/o el radio de inercia del polímero.

En el caso de polímeros lineales, el radio de inercia aumenta proporcionalmente con respecto a la masa molar. Tal como se describe, entre otros, en *Journal of Applied Polymer Science*, 54 (1994) 91-103, los polímeros lineales tienen una pendiente de 0,5 a 0,6 en la relación de RGM. Para la misma masa molar, la densidad del serpentín de polímero aumenta y el radio de inercia disminuye al aumentar la ramificación del polímero. Cuanto más alto sea el grado de ramificación del polímero, menor será la pendiente de la relación de RGM. Los polímeros ramificados se describen de manera que presentan una pendiente menor que 0,5 en la relación de RGM, indicando una pendiente de 0,33 e inferior polímeros altamente ramificados con geometría esférica.

Para la determinación de estos parámetros se utilizaron, en el transcurso de la investigación, sistemas acoplados que consistieron en una unidad de fraccionamiento - fraccionamiento en flujo con campo de flujo asimétrico - con fotómetros de dispersión con ángulo múltiple y detectores de concentración.

5 Descripción del análisis por medio de AF4:

Antes del análisis, se disolvieron los polímeros en THF de pureza para HPLC. La concentración asciende a 3 mg/ml. En cada caso, se añadió 1 mg/ml de BHT para la estabilización. El tiempo de disolución ascendió a 16 horas a temperatura ambiente, seguido de 4 horas en el horno a 50 °C y a continuación 48 horas a temperatura ambiente. Antes y después del tratamiento térmico, se movió la solución polimérica por medio de agitación suave con la mano, de manera que no tuvo lugar homogeneización mecánica alguna. Con el fin de no eliminar las partículas de polímero de alto peso molecular, se omitió la filtración. Se equipó el canal de AF4 con una membrana de celulosa regenerada (mandato de corte de 10 kg/mol de PS).

15 Se calcularon los pesos moleculares y las concentraciones usando un incremento de índice de refracción de 0,137 ml/mg para polibutadieno. Se llevaron a cabo todas las mediciones con el sistema de bomba del sistema AF4 2000 de Postnova Analytics (Landsberg/Lech, Alemania). La combinación de detector usada es un detector de MALLS de la empresa Dawn DSP, Wyatt Technology (Santa Bárbara, EE.UU) y un detector RI de tipo PN 3140 de la empresa Postnova Analytics (Landsberg/Lech, Alemania).

20 La Figura 1 muestra una función del gradiente de flujo cruzado usado en el análisis AF4.

El volumen de inyección del análisis de AF4 ascendió a 100 µl. Tras la fase de inyección, se transportó la muestra al interior del canal con un caudal de 0,2 ml/min, para prevenir cualquier degradación de las moléculas en la solución de concentración relativamente elevada. Durante el presente procedimiento, el flujo cruzado permanece constante en su valor máximo. De igual forma, un segundo flujo, el denominado foco, se encuentra activo durante el procedimiento de inyección. Este flujo proporciona un paso de flujo a través del detector constante de 0,5 ml/min, y hace posible la fijación de la muestra inyectada en una zona muy estrecha (reduce el ensanchamiento de las bandas posterior). Tras la fase de inyección de 4 minutos, el foco se reduce de manera exponencial hasta 0 en el plazo de 1 minuto y el programa de flujo cruzado avanza.

A este respecto se puede determinar que los polímeros de acuerdo con la invención se componen de dos fracciones, en los que la fracción lineal principal presenta una pendiente de > 0,5, y la fracción polimérica ramificada de cadena larga presenta una pendiente de < 0,3 de la relación de RGM.

35 Mediante la ramificación elevada de la fracción polimérica ramificada de cadena larga se reduce el radio de inercia máximo de los polímeros disueltos, de modo que el porcentaje de polímeros con un radio de inercia mayor que 100 nm asciende a < 15 %, preferentemente < 10 %, de manera especialmente preferente < 5 %.

40 La anchura de la distribución del radio de inercia es muy estrecha y se encuentra en < 45 nm, preferentemente < 40 nm, de manera especialmente preferente < 35 nm.

45 La anchura de la distribución del radio de inercia se determina por medio del diagrama diferencial. El valor diferencial máximo de la distribución de radio se divide entre dos y la anchura de la distribución del radio de inercia se obtiene como la diferencia entre los dos valores de radio de la curva en estos valores numéricos.

Preferentemente, el polibutadieno de acuerdo con la invención presenta una fracción polimérica ramificada de cadena larga con polímeros de > 1 millón de g/mol.

50 Preferentemente, la fracción principal polimérica lineal es mayor que la fracción polimérica ramificada de cadena larga.

Se proporciona un procedimiento para la preparación de polibutadieno de acuerdo con la invención, que presenta las siguientes etapas de procedimiento:

55 1. Producción de catalizador modificado con pre-conformado usando sistemas de catalizador a base de neodimio que se componen de

60 componente A: un alcoholato, un fosfonato, fosfinato y/o fosfato, un carboxilato, un compuesto en forma de complejo de metales de las tierras raras con dicetonas y/o un compuesto de adición de haluros de metales de las tierras raras con un compuesto donador de oxígeno o de nitrógeno, preferentemente versatato de neodimio,

65 componente B: un hidruro de dialquilaluminio, preferentemente hidruro de diisobutilauminio (DIBAH),

componente C: un dieno, preferentemente butadieno o isopreno, y

- componente D: y al menos un haluro organometálico, preferentemente sesquicloruro de etilaluminio (EASC),
mezclándose en primer lugar, en una primera etapa, los componentes A, B y C a una temperatura de -20 °C a 80 °C, preferentemente de 0 °C a 40 °C, durante un periodo de tiempo de 5 minutos a 10 horas, preferentemente de 10 minutos a 2 horas, y enfriándose entonces la mezcla antes de la adición del componente D hasta por debajo de -10 °C, preferentemente hasta por debajo de -30 °C;
- 5
2. de manera opcional pre-conformar el sistema de catalizador modificado a una temperatura de -30 °C a 80 °C, preferentemente de 5 °C a 50 °C, durante la duración de 10 minutos a 250 horas, preferentemente de 20 minutos a 100 horas;
- 10
3. polimerizar los monómeros a una temperatura de entre -20 °C y 100 °C,
- 15
4. a continuación, mantener la solución de polimerización en el final, concretamente con una conversión de ≥ 85 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso y de manera especialmente preferente ≥ 95 % en peso de butadieno, a una temperatura de ≥ 100 °C, preferentemente de 100 °C a 140 °C y de manera especialmente preferente de 100 °C a 125 °C durante 10 a 120 minutos, preferentemente de 15 a 60 minutos.
- 20
- Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pudo formarse un sistema de catalizador a base de neodimio que presenta una actividad óptima y conduce al polímero deseado mencionado anteriormente. Es la interacción de la cantidad y la acción de los constituyentes del catalizador lo que determina las propiedades finales del polímero y también los aspectos económicos del procedimiento de producción.
- 25
- Preferentemente, el componente C es el mismo monómero que se usa para la producción de polibutadienos catalizados con neodimio de alto peso molecular. La presencia del dieno en la producción del catalizador resulta de particular importancia, ya que de este modo se puede formar un complejo de catalizador estable. Disolventes útiles incluyen hexano, ciclohexano, tolueno o una mezcla de disolventes de la fracción C6. De manera similar, también se conciben otros disolventes.
- 30
- El disolvente se puede añadir en forma pura o como disolvente de los componentes de catalizador individuales. La cantidad de disolvente depende del componente A, encontrándose la concentración del componente A con respecto al disolvente entre 0,05 y 0,3 mol/l, preferentemente entre 0,08 y 0,2 mol/l.
- 35
- La relación molar del componente A con respecto al componente B asciende a de 1:1 a 1:100, preferentemente de 1:3 a 1:80 y de manera especialmente preferente de 1:3 a 1:50. La relación molar del componente A con respecto al componente C asciende a de 1:1 a 1:200, preferentemente de 1:2 a 1:100 y de manera especialmente preferente de 1:3 a 1:50. La relación molar del componente A con respecto al componente D asciende a de 1:0,5 a 1:20, preferentemente de 1:0,7 a 1:10 y de manera especialmente preferente de 1:0,8 a 1:8.
- 40
- La temperatura de enfriamiento en la etapa 1 de la producción de catalizador modificado asciende preferentemente a -10 °C o -20 °C, preferentemente -30 °C, de manera especialmente preferente -60 °C.
- 45
- Es posible usar además un trialquilo de aluminio, preferentemente tributilaluminio (TIBA), para la producción del sistema de catalizador. La relación molar del componente A con respecto a trialquilo de aluminio, preferentemente tributilaluminio (TIBA), asciende a de 1:0,4 a 1:15 y preferentemente de 1:0,5 a 1:8.
- 50
- Una vez que se ha pre-conformado el sistema de catalizador, si se desea el pre-conformado, la polimerización se lleva a cabo en disolventes orgánicos. Estos disolventes tienen que ser inertes para el sistema de catalizador usado. Son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos tales como benceno, tolueno, pentano, n-hexano, iso-hexano, heptano y ciclohexano.
- La polimerización se puede llevar a cabo de manera continua así como también de manera discontinua.
- 55
- La polimerización se lleva a cabo a una temperatura entre -20 y 100 °C. En una forma de realización habitual, el catalizador que se compone de los componentes A, B, C y D opcionalmente TIBA, se añade a una mezcla de 100 partes en peso de disolvente con 5 a 50 partes en peso, preferentemente de 8 a 30 partes en peso de monómero.
- El tiempo que se mantiene al final de la polimerización también se denomina en este caso tiempo de aplicación.
- 60
- El tiempo de aplicación a la temperatura apropiada garantiza la reacción de ramificación en el caso de polímeros por encima de 1 millón de g/mol.
- La temperatura al final de la polimerización, es decir, durante el tiempo de aplicación, asciende preferentemente a de 100 a 140 °C, preferente de 100 a 120 °C.
- 65

Tras la finalización del tiempo de aplicación se desactiva el catalizador por medio de la adición de pequeñas cantidades, por ejemplo, de agua, ácidos carboxílicos o alcoholes.

Se entiende que la solución de polímero y la solución de polimerización son sinónimos.

5 Se pueden añadir estabilizadores habituales a la solución de polímero en cantidades habituales antes del tratamiento. Como estabilizadores se usan por ejemplo fenoles con impedimento estérico o aminas aromáticas o fosfitos tales como, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4,5-metil-fenol.

10 El aislamiento de los polímeros tiene lugar mediante evaporación de la solución de polímero, por medio de precipitación con una sustancia que no es disolvente tal como por ejemplo metanol, etanol, acetona, o preferentemente por medio de destilación de vapor de agua del disolvente.

15 Después de la separación con vapor de agua tiene lugar la retirada de agua usando un tamiz apropiado o conjuntos de tornillos tales como husillos de torta de presión / expansor o dispositivos de secado de lecho fluidizado.

El secado tiene lugar de acuerdo con los procedimientos habituales, por ejemplo en la estufa de secado o un dispositivo de secado de husillo.

20 Los polibutadienos de acuerdo con la invención pueden además usarse solos, mezclados con aceites aromáticos o alifáticos o mezclados con otros cauchos para la producción de mezclas de caucho y vulcanizados de caucho, tal se usan por ejemplo en la industria de los neumáticos o en la producción de suelas para calzado o en los productos de caucho industriales. Los cauchos adicionales apropiados para la producción de vulcanizados de caucho no solo incluyen caucho natural sino también cauchos sintéticos. Cauchos sintéticos preferidos se describen por ejemplo en
25 W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980 y I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989. Comprenden, entre otros,

BR - polibutadieno convencional

30 ABR - copolímeros de butadieno-éster alquílico C1-C4 de ácido acrílico

CR - policloropreno

35 IR - poliisopreno

SBR - copolímeros de estireno-butadieno que tienen contenidos en estireno del 1 a 60, preferentemente del 20 al 50 % en peso

40 IIR - copolímeros de isobutileno-isopreno

NBR - copolímeros de butadieno-acrilonitrilo con contenidos de acrilonitrilo del 5 a 60, preferentemente del 10 al 40 % en peso

45 HNBR - caucho de NBR parcialmente o completamente hidrogenado

EPDM - copolímeros de etileno-propileno-dieno

50 y mezclas de estos cauchos. Los materiales de interés para la producción de neumáticos para vehículos a motor con la ayuda de cargas modificadas en superficie son en particular caucho natural, SBR en emulsión y también cauchos de SBR en solución con una temperatura de transición vítrea por encima de - 50 °C, que de manera opcional pueden estar modificados con éteres silícicos u otros grupos funcionales, tal como se describe en el documento EP-A 0 447 066, caucho de polibutadieno de elevado contenido en cis-1,4 (> 90 %), que se produce con catalizadores a base de Ni, Co, Ti o Nd, así como caucho de polibutadieno que tiene un contenido en vinilo del 0 al 75 %, así como sus mezclas.

55 Las mezclas de caucho que contienen el polibutadieno de acuerdo con la invención representan un objeto adicional de la invención y contienen por regla general de 5 a 300 partes en peso de un material de relleno activo o inerte, tal como por ejemplo

60 - ácidos silícicos altamente dispersados, producidos por ejemplo mediante de soluciones de silicatos, o hidrólisis de haluros de silicio con superficies específicas de 5 a 1000 y preferentemente de 20 a 400 m²/g (superficie BET) y con tamaños de partícula primarios de 10 a 400 nm. Opcionalmente, los ácidos silícicos pueden también estar presentes como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr o Ti,

65

ES 2 522 546 T3

- silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicato de metal alcalinotérreo tal como silicato de magnesio o silicato de calcio, con superficies BET de 20 a 400 m²/g y diámetros de partícula primarios de 10 a 400 nm,
 - silicatos naturales, tales como caolín y otro ácido silícico de origen natural,
 - fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, hebras) o microesferas de vidrio,
 - óxidos de metal, tales como óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio,
 - carbonatos de metal, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de zinc,
 - hidróxidos de metal, tales como por ejemplo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio,
 - sales de metal, tales como por ejemplo, sales de zinc o magnesio de ácidos grasos [alfa],[beta]-insaturados, tales como por ejemplo, ácido acrílico o metacrílico, con 3 a 8 átomos de carbono, tales como acrilato de zinc, diacrilato de zinc, metacrilato de zinc, dimetacrilato de zinc y mezclas de los mismos;
 - negros de carbono. Los negros de carbono para su uso en este sentido se producen por medio de procedimientos de negro de lámpara, negro de horno o negro de gas, y tienen superficies BET de 20 a 200 m²/g, tal como por ejemplo negros de carbono de SAF, ISAF, HAF, FEF o GPF.
 - geles de caucho, en particular aquellos a base de polibutadieno, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo y policloropreno.
- Se prefieren especialmente diacrilatos de zinc, ácidos silícicos altamente dispersados y negros de carbono.

Los materiales de relleno mencionados se pueden usar solos o en mezcla. En una forma de realización particularmente preferida, las mezclas de caucho contienen como materiales de relleno una mezcla de materiales de relleno de color claro, tales como ácidos silícicos altamente dispersados, y negros de carbono, encontrándose la relación de mezcla de materiales de relleno de color claro con respecto a negros de carbono en de 0,05 a 20, preferentemente de 0,1 a 10.

Los materiales de relleno se añaden preferentemente como sólidos o como suspensión en agua o un disolvente a la solución de polibutadieno(s) de acuerdo con la invención. La solución de caucho se puede preparar por adelantado, pero es preferible utilizar la solución directamente procedente de la polimerización. A continuación, se retira el disolvente térmicamente o preferentemente con ayuda de vapor. Las condiciones de este proceso de separación se determinan de forma sencilla mediante ensayos preliminares.

Además preferentemente, los materiales de relleno se agregan al polibutadieno sólido de acuerdo con la invención o a una mezcla de cauchos, y de manera conocida por ejemplo, mediante una amasadora.

Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención contienen opcionalmente agentes reticulantes. Como agentes reticulantes pueden utilizarse azufre o peróxidos, prefiriéndose especialmente el azufre. Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención pueden contener productos auxiliares de caucho adicionales, tales como aceleradores de reacción, agentes antienviejimiento, estabilizadores térmicos, agentes fotoprotectores, antiozonantes, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes de pegajosidad, agentes espumantes, colorantes, pigmentos, ceras, agentes de extensión, ácidos orgánicos, retardadores, óxidos metálicos así como activadores tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, etc., que se conocen en la industria del caucho.

En las mezclas de caucho preferidas con ácidos silícicos precipitados altamente activos, el uso de activadores de material de relleno adicionales es especialmente ventajoso. Activadores de material de relleno preferidos son silil éteres que contienen azufre, en particular polisulfuros de bis(trialcoxisililalquilo) tal como se describe en el documento DE-A 1.141.159 y el documento DE-A 2.255.577, silil éteres que contienen azufre oligoméricos y/o poliméricos de los documentos DE-A 4.435.311 y EP-A 0 670 347, mercaptoalquiltrialcoxisilanos, en particular mercaptopropiltrióxosilano y tiocianatoalquilsilil éteres, tal como se describen por ejemplo en el documento DE-A 195 44 469.

Los materiales auxiliares de caucho se utilizan en cantidades habituales, que dependen del uso pretendido entre otras consideraciones. Las cantidades habituales varían por ejemplo del 0,1 al 50 % en peso, con respecto al caucho.

Se puede llevar a cabo la mezcla adicional de los cauchos con otros productos auxiliares de caucho anteriormente mencionados, agentes reticulantes y aceleradores de manera convencional usando unidades de mezclado apropiadas, tales como rodillos, mezcladoras internas y extrusoras de mezclado.

La combinación y la vulcanización se describen de forma más particular por ejemplo en Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering, Vol. 4, página 66 y siguientes (combinación) y Vol. 17, página 666 y siguientes (vulcanización).

5 La vulcanización de las mezclas de caucho de acuerdo con la invención puede tener lugar a temperaturas habituales de 100 a 200 °C, preferentemente de 130 a 180 °C (opcionalmente a presión de 1 a 20 MPa (10 a 200 bar)).

Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención son excelentemente adecuadas para la producción de cuerpos moldeados de todo tipo.

10 Ejemplos no limitantes de estos cuerpos moldeados son anillos en O, perfiles, juntas, membranas, neumáticos, bandas de rodadura para neumáticos, elementos de amortiguación y tubos flexibles.

15 Se prefieren especialmente los diferentes elementos estructurales de neumáticos y las bandas de rodadura para neumáticos.

Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención son además adecuadas para la modificación de la resistencia al impacto de materiales termoplásticos, en particular para poliestireno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo.

20 Para la preparación de masas de moldeo modificadas con respecto a la resistencia al impacto, tales como HIPS o ABS, el polímero (sinónimo de polibutadieno) de acuerdo con la invención se disuelve en primer lugar en presencia de monómeros vinilaromáticos, en particular en presencia de estireno, alfa-metilestireno, dímero de alfa-metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno y/u otros alquilestirenos sustituidos en el núcleo, que preferentemente presentan de 2 a 6 átomos de carbono en el resto alquilo. Existe ahora una solución polimérica vinilaromática.

25 A continuación, se produce la composición de moldeo por medio de polimerización por radicales de la solución polimérica vinilaromática o en presencia de un monómero de nitrilo etilénicamente insaturado y, opcionalmente, con la adición de otros monómeros vinilaromáticos y opcionalmente en presencia de disolventes en un modo de proceder continuo, semi-continuo o discontinuo de la solución polimérica vinilaromática de acuerdo con el procedimiento de polimerización en masa, en disolución o en suspensión.

30 Preferentemente, puede utilizarse hasta el 30 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso de la cantidad total de los monómeros acrílicos o derivados de ácido maleico.

35 En caso de llevarse a cabo la polimerización por radicales en disolventes, se tienen en cuenta como disolventes hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, etilbenceno, xilenos y cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilpropilcetonas, metilbutilcetonas así como mezclas de estos disolventes. Se prefieren etilbenceno, metiletilcetona y acetona, así como mezclas de los mismos.

40 De manera ventajosa, la polimerización comienza por medio de iniciadores de radicales, pero también se puede llevar a cabo de forma térmica; se puede ajustar el peso molecular del polímero formado por medio de reguladores de peso molecular.

45 Iniciadores adecuados para la polimerización por radicales son peróxidos activos de injerto, que se descomponen en radicales.

Para el ajuste de los pesos moleculares pueden utilizarse reguladores de peso molecular habituales tales como mercaptanos, olefinas, por ejemplo, terc-dodecilmercaptano, n-dodecilmercaptano, ciclohexeno, terpinoleno, dímero de alfa-metilestireno.

50 El procedimiento se puede llevar a cabo de forma discontinua, semicontinua o continua.

55 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden procesar de forma termoplástica por medio de extrusión, fundición inyectada, calandrado, soplado de cuerpos huecos, prensado y sinterización para dar piezas moldeadas.

Es especialmente adecuado el uso de mezclas de caucho para pelotas de golf, más particularmente para los núcleos de pelotas de golf.

60 A continuación, se describe en detalle la invención por medio de ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

65

Producción de catalizador y pre-conformado:

5 Se introdujeron 7,5 ml (42 mmoles) de hidruro de diisobutilaluminio, 1,2 ml (12 mmoles) de isopreno, así como 11,3 ml (3 mmoles) de una solución 0,265 molar de versatato de neodimio en hexano en un recipiente Schlenk seco, inertizado con argón. Esto fue seguido de 90 minutos de agitación a 50 °C. A continuación se enfrió hasta 5 °C y añadieron 8 ml (2 mmoles) de una solución 0,25 molar de sesquicloruro de etilaluminio en hexano. Se dejó reposar la solución de catalizador pre-conformado durante la noche a temperatura ambiente y a continuación se utilizó para la polimerización.

10 Polimerización:

15 Se introdujeron 580 g de hexano (seco sobre un tamiz molecular), 1,68 ml de solución de catalizador pre-conformado descrito anteriormente y 120 g de butadieno en un autoclave de vidrio de 1,9 l seco, inertizado con argón. Se calentó hasta 65 °C y se polimerizó durante 90 min con agitación. Se tomó una muestra de conversión. La conversión de butadieno tras la polimerización ascendió al 95 %.

Para alcanzar el tiempo de aplicación, se calentó la solución polimérica a través de un calentamiento de pared durante 60 min hasta 105 °C.

20 A continuación, se drenaron 586 g de solución viscosa, y se incorporaron, bajo agitación, 2 ml de metanol así como 0,6 g de bis[3-t-butil-2-hidroxi-5-metilfenil]metano. Después se secó el polímero a vacío a 70 °C. Pesada tras el secado: 99,3, g.

Viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C): 43 MU; ML-Relax 30 s: 5,4 %

Viscosidad de solución (5,43 % en tolueno, a temperatura ambiente): 183 mPas

25 Relación de viscosidad de solución con respecto a Mooney (LV/ML): 43

Relación de RGM y radio de inercia (RMS):

30 Para determinar la relación de RGM, se eluyó el polibutadieno de acuerdo con la invención por medio de AF4 y se analizó. En cuanto a la preparación de la muestra y los mandatos de análisis se remite en este caso a las páginas 4 y 5 de la descripción.

35 En primer lugar, se determina un radio de inercia (RMS) para el polibutadieno de acuerdo con la invención. En este caso se remite a las páginas 3, 4 y 5 de la descripción.

40 La Figura 2 muestra la distribución de radio de polibutadieno de acuerdo con la invención, representado como distribución de radio diferencial (línea continua) y como distribución de radio integral (línea discontinua). El porcentaje de radio integral con un radio de inercia por encima de 100 nm asciende al 1,4 %. La anchura del valor medio de la distribución de radio asciende a 29,0 nm.

Para calcular la pendiente de la relación de RGM, se formó el valor medio estadístico a partir de 5 números en cada caso, siendo los números usados los dos valores de medición más próximos por debajo y por encima de la masa molar indicada y la propia masa molar.

45 Habitualmente, el radio de inercia se abrevia con el nombre RMS. Se calcula la pendiente de la relación de RGM en un diagrama log-log como la pendiente del radio de inercia a lo largo del masa molar. Para esto, se calculó el logaritmo natural de la masa molar y del radio de inercia RMS. La pendiente de la relación de RGM con respecto al intervalo de masa molar especial viene dada por el cociente de la diferencia entre logaritmos naturales de RMS en los límites del intervalo considerado, dividido entre la diferencia de logaritmos naturales de la masa molar en los límites del intervalo considerado.

La Tabla 1 muestra los valores numéricos determinados.

Tabla 1

	Masa molar	ln masa molar	RMS	ln RMS	Pendiente relación de RGM (cociente de diferencia de ln RMS entre diferencia de ln masa molar)
Fración principal polimérica lineal	250.000	12,43	33,6	3,51	
	1.000.000	13,82	69,4	4,24	

Diferencia		1,39		0,73	0,52	Pendiente N° 1 de RGM
Fracción polimérica ramificada de cadena larga	1.000.000	13,82	69,4	4,24		
	10.000.000	16,12	109,8	4,70		
Diferencia		2,30		0,46	0,20	Pendiente N° 2 de RGM

La Figura 3 muestra una representación gráfica de la relación de RGM del polibutadieno de acuerdo con la invención. Una pendiente menor a partir de una masa molar de 1 millón de g/mol resulta claramente evidente. Esto significa que el polibutadieno de acuerdo con la invención tiene una estructura lineal por debajo de 1 millón de g/mol de masa molar, mientras que la masa molar por encima de ésta tiene una ramificación de cadena larga.

Ejemplo Comparativo

Polimerización sin pre-conformado del catalizador y sin tiempo de aplicación

Se introdujeron 8500 g de hexano (seco sobre un tamiz molecular), 23,0 ml de solución al 18,45 % de hidruro de diisobutilamonio en hexano, 2,75 ml de una solución al 40 % de versatato de neodimio en hexano, 5,1 ml de una solución al 10 % de sesquicloruro de etilaluminio en hexano y 1300 g de butadieno en un autoclave de vidrio de 1,9 l seco, inertizado con argón. Se calentó hasta 73 °C y se agitó durante 90 min con agitación. A continuación, se drenaron 1012 g de solución viscosa, y se incorporaron, con agitación, 2 ml de metanol así como 2,5 g de bis[3-t-butil-2-hidroxi-5-metilfenil]metano. A continuación, se secó el polímero a vacío a 70 °C. Pesada tras el secado: 129,5, g.

Viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C): 43 MU; ML-Relax 30 s: 6,2 %

Solución de viscosidad de (5,43 % en tolueno, a temperatura ambiente): 663 mPas

Relación de viscosidad de solución con respecto a Mooney (LV/ML): 15,4

Relación de RGM y distribución de radio:

De manera análoga al ejemplo 1 se determinó la relación de RGM y el radio de inercia de polibutadieno del ejemplo comparativo.

La Figura 4 muestra la distribución de radio del ejemplo comparativo, representado como distribución de radio diferencial (línea continua) y como distribución de radio integral (línea discontinua). El porcentaje de radio integral con un radio de inercia de más de 100 nm asciende al 12,2 %. La anchura del valor medio de la distribución de radio asciende a 50,7 nm.

Para calcular la pendiente de la relación de RGM, se formó el valor medio estadístico a partir de 5 números en cada caso, siendo los números usados los dos valores de medición más próximos por debajo y por encima de la masa molar indicada y la propia masa molar.

Habitualmente el radio de inercia se abrevia con la denominación RMS. Se calcula la pendiente de la relación de RGM en un diagrama log-log como la pendiente del radio de inercia a lo largo de la masa molar. Para esto, se calculó el logaritmo natural de la masa molar y del radio de inercia RMS. La pendiente de la relación de RGM con respecto al intervalo de masa molar especial viene dada por el cociente de la diferencia de los logaritmos naturales de RMS en los límites del intervalo considerado, dividido entre la diferencia de los logaritmos naturales de la masa molar en los límites del intervalo considerado.

La Tabla 2 muestra los valores numéricos determinados.

Tabla 2

	Masa molar	ln masa molar	RMS	ln RMS	Pendiente relación de RGM (cociente de diferencia de ln RMS entre diferencia de ln masa molar)	
Fracción principal polimérica lineal	250000	12,43	34,2	3,53		
	1000000	13,82	68,9	4,23		
Diferencia		1,39		0,70	0,51	Pendiente N° 1 de RGM

ES 2 522 546 T3

Fracción polimérica ramificada de cadena larga	1000000	13,82	68,9	4,23		
	10000000	16,12	193,5	5,27		
Diferencia		2,30		1,03	0,45	Pendiente N° 2 de RGM

La Figura 5 muestra una representación gráfica de la relación de RGM del polibutadieno comparativo. Resulta claramente evidente que la pendiente a partir de 1 millón de g/mol es aproximadamente idéntica a la pendiente hasta 1 millón de g/mol de masa molar. Esto significa que el polibutadieno comparativo presenta una estructura completamente lineal.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polibutadieno de alto peso molecular catalizado con neodimio bimodal, con un porcentaje elevado de unidades cis-1,4 de > 95 % y un bajo porcentaje de contenido en 1,2-vinilo de < 1 %, **caracterizado por que** el polibutadieno presenta una fracción principal polimérica lineal y una fracción polimérica ramificada de cadena larga, en el que la fracción principal polimérica presenta una pendiente de > 0,5 y la fracción polimérica ramificada de cadena larga presenta una pendiente de < 0,3 en la relación de RGM, eluyéndose las fracciones por medio de fraccionamiento en flujo con campo de flujo asimétrico (AF4).
- 10 2. Polibutadieno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** su porcentaje con un radio de inercia por encima de 100 nm asciende a < 15 %, preferentemente a < 10 %, de manera especialmente preferente a < 5 %.
- 15 3. Polibutadieno de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** la anchura de la distribución de radio de inercia del polibutadieno se encuentra en < 45 nm, preferentemente en < 40 nm, de manera especialmente preferente en < 35 nm.
- 20 4. Procedimiento para la preparación de polibutadienos catalizados con neodimio bimodales de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas de procedimiento:
- 25 1) preparar catalizadores modificados con pre-conformado usando sistemas de catalizador a base de neodimio que se componen de
- componente A: un alcoholato, un fosfonato, fosfinato y/o fosfato, un carboxilato, un compuesto en forma de complejo de los metales de las tierras raras con dicetonas y/o un compuesto de adición de los haluros de los metales de las tierras raras con un compuesto donador de oxígeno o de nitrógeno, preferentemente versatato de neodimio,
- componente B: un hidruro de dialquilaluminio, preferentemente hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH),
- componente C: un dieno, preferentemente butadieno o isopreno, y
- 30 componente D: y al menos un haluro organometálico, preferentemente sesquicloruro de etilaluminio (EASC),
- mezclándose en primer lugar, en una primera etapa, los componentes A, B y C a una temperatura de -20 °C a 80 °C, preferentemente de 0 °C a 40 °C, durante un periodo de tiempo de 5 minutos a 10 horas, preferentemente de 10 minutos a 2 horas, y enfriándose entonces la mezcla antes de la adición del
- 35 componente D hasta por debajo de -10 °C, preferentemente hasta por debajo de -30 °C;
- 2) de manera opcional pre-conformar el sistema de catalizador modificado a una temperatura de -30 °C a 80 °C, preferentemente de 5 °C a 50 °C, durante la duración de 10 minutos a 250 horas, preferentemente de 20 minutos a 100 horas;
- 40 3) polimerizar los monómeros a una temperatura entre -20 °C y 100 °C,
- 4) a continuación, mantener la solución de polimerización hacia el final, concretamente con una conversión de ≥ 85 % en peso, preferentemente de ≥ 90 % en peso y de manera especialmente preferente de ≥ 95 % en peso de butadieno, a una temperatura de ≥ 100 °C, preferentemente de 100 °C a 140 °C, de manera especialmente preferente de 100 °C a 125 °C durante 10 a 120 minutos, preferentemente de 15 a 60 minutos.
- 45 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** la producción del sistema de catalizador se puede llevar a cabo de manera opcional con trialquilo de aluminio, preferentemente tributilaluminio.
- 50 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado por que** al final de la polimerización, la temperatura del tiempo de aplicación se mantiene a de 90 °C a 110 °C, preferentemente a de 95 °C a 100 °C.
7. Mezclas de caucho que contienen un polibutadieno de acuerdo con la reivindicación 3.
8. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 7 para la producción de cuerpos moldeados de todo tipo.
- 55 9. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el cuerpo moldeado es un elemento estructural de neumático.
- 60 10. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 7 para la modificación de la resistencia al impacto de materiales termoplásticos.
11. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 7 para poliestireno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo.
- 65 12. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 7 para pelotas de golf.

Fig. 1

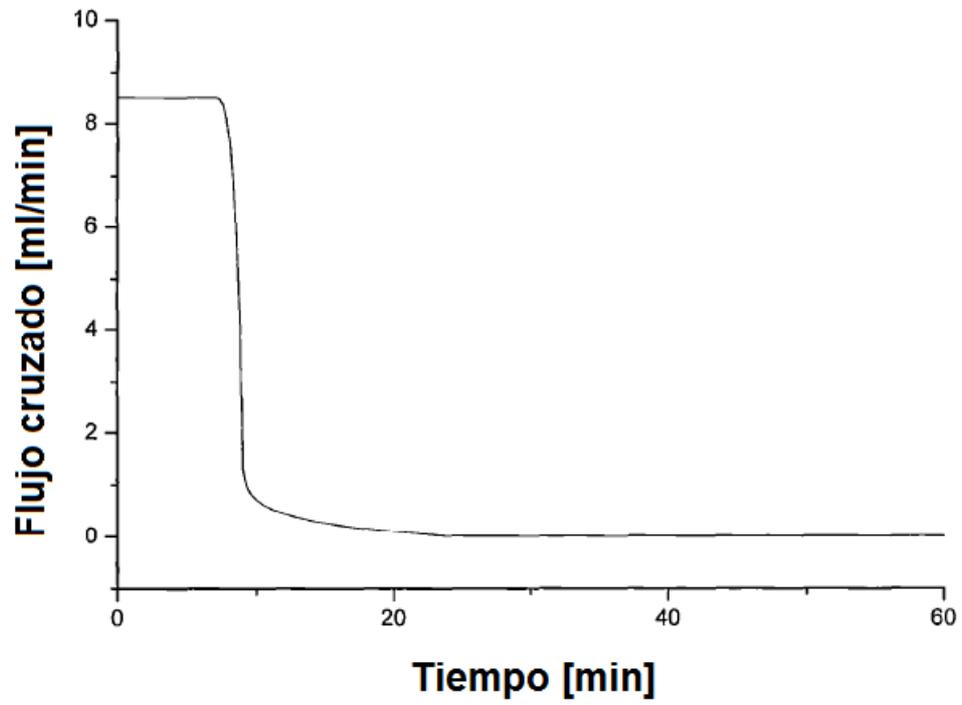


Fig. 2

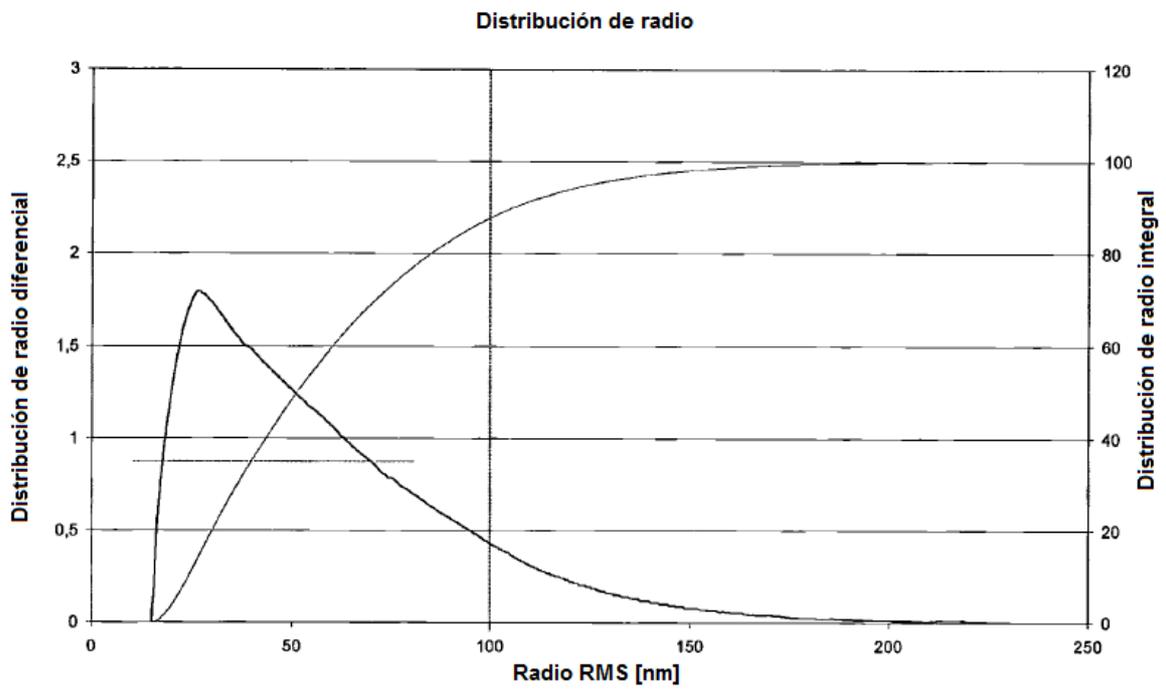


Fig. 3

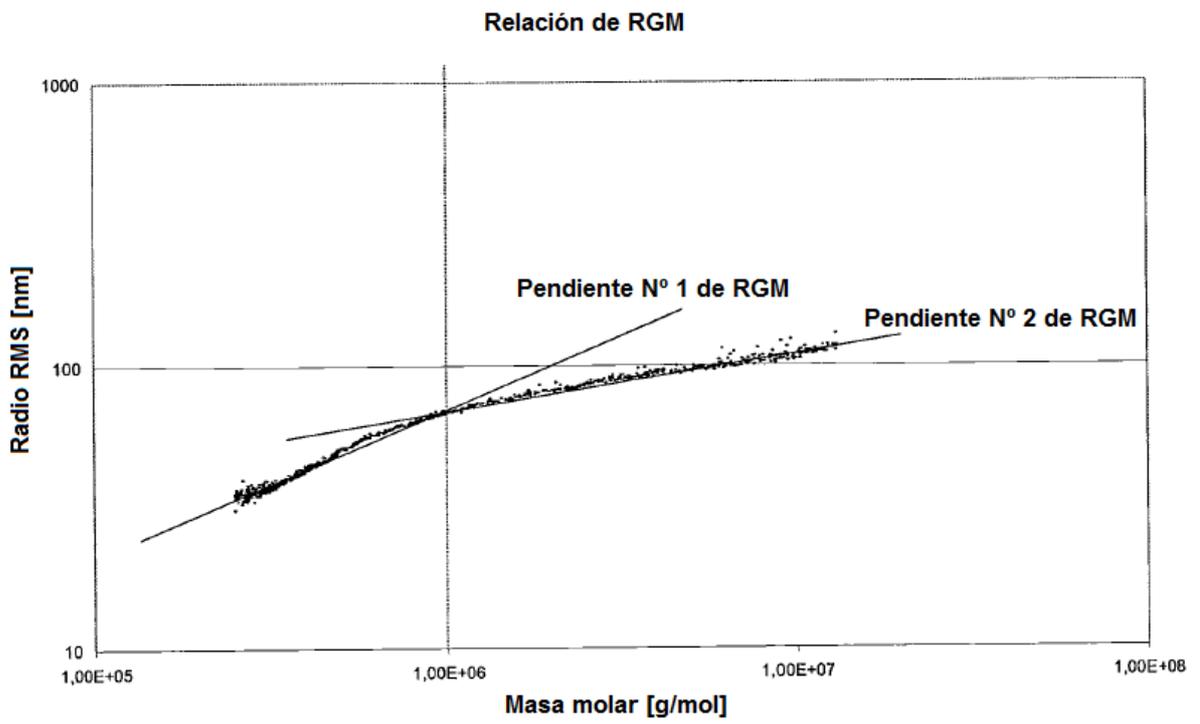


Fig. 4

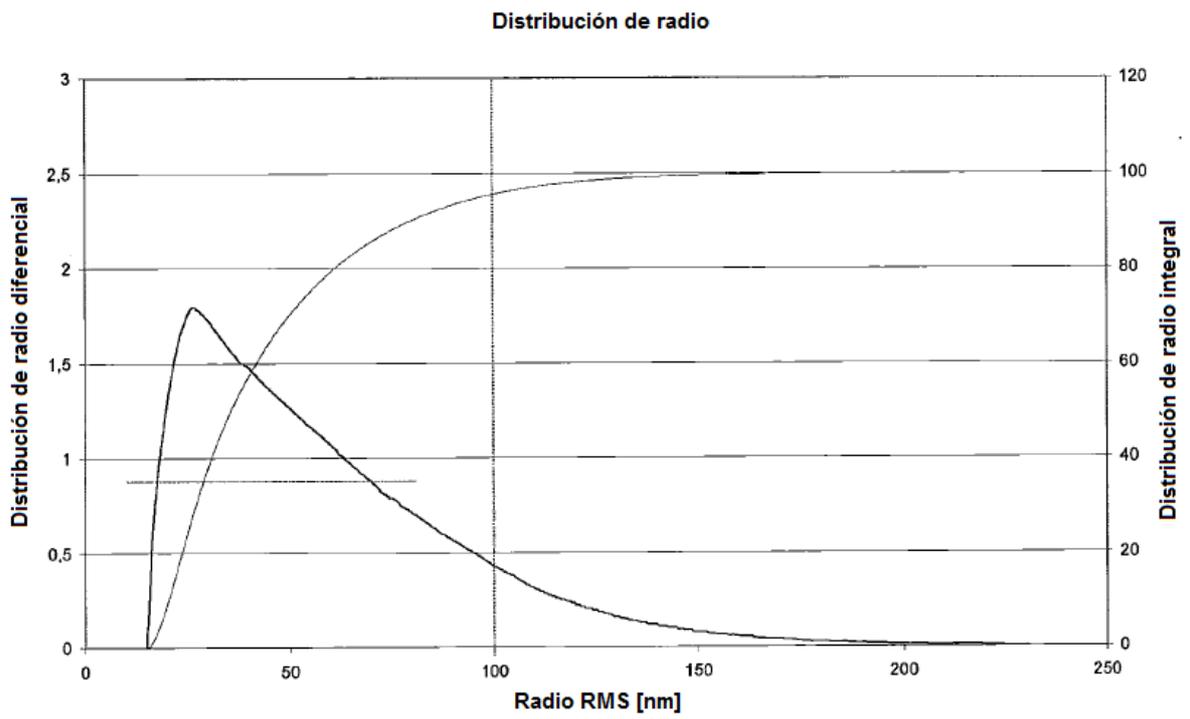


Fig. 5

