

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 545**

51 Int. Cl.:

C08C 19/00 (2006.01)

C08C 19/20 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2013 E 13731093 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2861629**

54 Título: **NdBR de alta viscosidad Mooney con salto de viscosidad Mooney**

30 Prioridad:

18.06.2012 EP 12172485

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

06.09.2016

73 Titular/es:

**ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

**KLOPPENBURG, HEIKE;
GROSS, THOMAS;
LUCASSEN, ALEX;
HARDY, DAVE;
ZHANG, YAN y
LE-SATTLER, ALICIA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 581 545 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

NdBR de alta viscosidad Mooney con salto de viscosidad Mooney

5 La invención se refiere a un procedimiento para el aumento brusco de la viscosidad Mooney en la producción de polibutadieno de alto peso molecular con un alto porcentaje de unidades cis-1,4 de > 95 % en peso y un bajo porcentaje de contenido de 1,2-vinilo de < 1 % en peso.

10 Los polibutadienos se usan como constituyentes importantes de mezclas de caucho en la industria de neumáticos, y resulta deseable lograr una mejora de las propiedades finales, por ejemplo una reducción de la resistencia a la rodadura y el valor de abrasión. Otro sector de aplicación se proporciona por medio de los núcleos de pelotas de golf o las suelas para calzado, donde una elevada resiliencia de rebote es una cuestión principal.

15 Los polibutadienos con un alto porcentaje de unidades cis-1,4 se han producido a escala industrial grande desde hace tiempo y se usan en la producción de neumáticos y otros productos de caucho, así como para la modificación de la resistencia al impacto de poliestireno.

20 Actualmente, el elevado porcentaje de unidades cis-1,4 se logra de manera casi exclusiva por medio del uso de catalizadores a base de los compuestos de tierras raras, tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A 1 0 011 184 y en el documento EP-B-A1 0 007 027. Los ejemplos EP 1 123 940 A1 y EP 1 650 227 describen la producción de (co)polímeros de dieno con aumento de la viscosidad Mooney.

25 Por el estado de la técnica se conoce que los polibutadienos catalizados específicamente con neodimio en el grupo de los polibutadienos de alto contenido de cis tienen propiedades particularmente ventajosas en relación con la resistencia a la rodadura, el valor de abrasión y la resiliencia de rebote. Los sistemas de catalizador usados desempeñan un papel importante en la producción de polibutadienos.

30 Por ejemplo, el catalizador de neodimio usado en la industria es un sistema de Ziegler/Natta formado por varios componentes de catalizador. En la formación de catalizador se forman en la mayoría de los casos diferentes centros de catalizador, que pueden reconocerse en el polímero mediante una distribución de masa molar al menos bimodal. Los 3 componentes de catalizador conocidos en el sistema de catalizador Ziegler/Natta están mayoritariamente formados por una fuente de neodimio, una fuente de cloruro y un compuesto de organoaluminio, mezclándose estos en condiciones de temperatura particulares en una amplia variedad de formas, una vez que se ha preparado el sistema de catalizador, con o sin curado, para la polimerización.

35 Por el estado de la técnica se conocen varios procedimientos de producción para sistemas de catalizador de Ziegler/Natta que se utilizan para la producción de polibutadienos.

40 Por el estado de la técnica se conoce así mismo el documento EP 0 127 236, en el que se produce el catalizador mezclando óxidos de neodimio, alcoholatos de neodimio y carboxilatos, con haluros organometálicos, así como con un compuesto orgánico a una temperatura de 20 °C a 25 °C. También es posible mezclar estos 4 componentes a de 50 °C a 80 °C. En esta variante, la mezcla se enfría hasta 20 a 25 °C, y a continuación se añade DIBAH. No se hace mención alguna a un curado.

45 Por el documento EP 1 176 157 B1 se conoce un procedimiento para la producción de polibutadienos con menor relación de viscosidad de solución/viscosidad Mooney, en el que la producción de catalizador usa un procedimiento de preconformado. En este caso, se mezcla en primer lugar versatato de neodimio con DIBAH e isopreno a 50 °C, a continuación se enfría esta mezcla hasta 5 °C, y después se añade sesquicloruro de etilaluminio (EASC). El curado puede durar desde varios minutos hasta varios días a una temperatura entre 10 °C y -80 °C. Durante la polimerización, se agregan comonomeros, por ejemplo un bisdieno, con el fin de aumentar el grado de ramificación del polímero y, de este modo, también para obtener la relación muy estrecha de viscosidad de solución/viscosidad Mooney. El polímero ramificado obtenido a este respecto tiene por molécula debido al acoplamiento por medio del bisdieno, al menos 4 extremos de cadena libres, mientras que las moléculas lineales tienen solamente 2 extremos de cadena.

55 El número de extremos de cadena en el polímero está directamente correlacionado con la disipación de energía. A medida que aumenta el número de extremos de cadena libres, también aumenta la disipación de energía a través del polímero. No obstante, a medida que disminuye la disipación de energía, también disminuye la resistencia a la rodadura del polímero por ejemplo, y mejora su resiliencia de rebote. Para una masa molar idéntica, por tanto, las propiedades finales de un polímero lineal que tiene únicamente 2 extremos de cadena por molécula son, por consiguiente, siempre mejores que las de un polímero ramificado.

60 Se conoce que los polímeros producidos comercialmente tienen una distribución de masa molar estadística y la amplitud de la distribución de masa molar se ve influenciada por el procedimiento de producción del catalizador.

65

La expresión “aumento brusco de la viscosidad Mooney” y expresiones similares tales como “salto de viscosidad Mooney” o “salto de Mooney” se refieren a técnicas que aumentan de manera significativa la viscosidad Mooney de los polímeros.

5 La capacidad para aumentar el peso molecular de los polímeros de dieno insaturados elastoméricos es importante por varios motivos. Esto permite la producción inicial de polímeros de base de bajo peso molecular, con la gran ventaja, en las técnicas de polimerización en solución usadas actualmente, de introducir viscosidades menores en el “cemento” (solución del polímero en el medio de disolvente orgánico usado en la polimerización) y permitir la operación con contenidos de sólidos más elevados en el “cemento”, ya que se logra una mejor transferencia de calor. También es posible reducir el flujo en frío de estos polímeros de dieno, aumentando de este modo su capacidad para la expansión con aceite.

15 También se conoce a partir del estado de la técnica que el uso de procedimientos de polimerización en solución para la producción directa de polímeros de alto peso molecular, en particular de polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular particular, resulta particularmente complicado y no es rentable debido a las elevadas viscosidades de solución. Existen dificultades con la agitación. Otros fenómenos son la heterogeneidad del sistema de polimerización y la transferencia de calor drásticamente reducida. La polimerización directa que se extiende a los pesos moleculares elevados, por tanto, requeriría tasas menores de producción de polímero debido a un menor contenido de sólidos en el espacio de reacción. Este tipo de procedimiento aumenta los costes de la producción de polímeros de manera considerable.

20 Aunque se sabe que el procedimiento de preconformado puede alterar el efecto catalítico de los catalizadores de Nd, y estos catalizadores de Nd preconformados proporcionan polímeros con un flujo en frío relativamente bajo, el procedimiento de preconformado reduce en su mayor parte la actividad del catalizador y, por tanto, el consumo de neodimio en ocasiones aumenta de manera considerable.

25 Además, se sabe que los polidienos con bajo flujo en frío se pueden producir si se tratan los polímeros de dieno después de la polimerización con dicloruro de diazufre, cloruro de azufre, cloruro de tionilo, dibromuro de diazufre o bromuro de tionilo (documento DE-AS 12 60 794). No obstante, el procedimiento descrito en el documento DE-AS 12 60 794 para la producción de polímeros de dieno elastoméricos es tal que dicho procedimiento resulta inadecuado para polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular si el salto de la viscosidad Mooney es de al menos un 50 % mayor que la viscosidad Mooney del polímero tras la polimerización, debido a que “el polímero de salto” presenta gelificación, y esto reduce el tiempo de operación del reactor, debido a los depósitos sobre las paredes internas del reactor. El mantenimiento y la limpieza de los reactores consumen tiempo y son costosos. Además, existe el riesgo de que el contenido de gel esté presente en el polímero actual y que, por tanto, no se pueda usar para aplicaciones de neumático.

30 El documento DE 44 36 059 A1, de igual forma, describe un procedimiento para el aumento brusco del peso molecular de cauchos de dieno catalizados por Nd, en los que se reduce el olor intrínseco del polímero por medio de una etapa de despresurización tras la polimerización, con el fin de retirar todos los constituyentes de bajo punto de ebullición de la mezcla de reacción. El salto de la viscosidad Mooney es aproximadamente un 27 % mayor que la viscosidad Mooney del caucho de dieno tras la polimerización.

35 Por tanto, el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento sencillo, eficaz y rentable para el aumento brusco de la viscosidad Mooney, en el que el aumento brusco de la viscosidad Mooney es de al menos un 50 % mayor que la viscosidad Mooney del polímero tras la polimerización y, al mismo tiempo, no presenta gelificación o presenta una gelificación no significativa.

40 Para conseguir el objetivo se propone un procedimiento del tipo mencionado al principio, en el que

- 50 1) al menos un monómero seleccionado de butadieno y/o isopreno se polimeriza a temperaturas entre -20 °C y 150 °C en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte y en presencia de al menos un catalizador a base de carboxilato de neodimio,
- 55 2) a continuación la polimerización se detiene mediante adición de compuestos próticos y
- 3) después se añaden al polímero cloruros de azufre, tratándose los cloruros de azufre antes de la adición con un ácido carboxílico, un ácido graso y/o un éster de ácido graso.

60 La adición de cloruros de azufre al polímero se entiende también como “modificación” del polímero.

Sorprendentemente, se descubrió que el tratamiento de los cloruros de azufre antes de la adición de un ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso permite lograr una “reacción de aumento brusco” o modificación mayor, sin ninguna gelificación no deseada como resultado de la misma.

65

Se asume, aunque sin intención alguna de adoptar teoría particular, que el tratamiento con un ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso mejora la solubilidad del cloruro de azufre en el disolvente de polimerización, en particular hexano, y de este modo garantiza la distribución uniforme de cloruro de azufre en el polímero, permitiendo de este modo evitar, o al menos reducir, la reticulación local. Esto significa evitar o reducir la gelificación. De este modo, es posible controlar la reactividad del cloruro de azufre.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el contenido de gel del polibutadieno producido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es preferentemente más pequeño del 1 % en peso, con preferentemente más pequeño del 0,3 % en peso, de manera particularmente preferida más pequeño del 0,2 % en peso. El procedimiento para la determinación del contenido de gel se describe a continuación.

Ahora se explica la terminología usada:

Viscosidad Mooney Inicial: viscosidad Mooney (ML 1+4 100 °C) tras la polimerización del polímero, es decir, tras la etapa 2).

Viscosidad Mooney Final: viscosidad Mooney (ML 1+4 100 °C) tras la modificación o tras el salto de la viscosidad Mooney o una reacción de salto del polímero (polímero de salto), es decir tras la etapa 3).

Polímero de salto: polibutadieno de alto peso molecular tras la modificación, tras el salto de la viscosidad Mooney o tras la reacción de salto.

Es preferente usar catalizadores de Ziegler-Natta a base de compuestos de metales de las tierras raras, por ejemplo compuestos de cerio, compuestos de lantano, compuestos de praseodimio, compuestos de gadolinio o compuestos de neodimio, que sean solubles en hidrocarburos. Es particularmente preferido usar las sales correspondientes de los metales de las tierras raras como catalizadores Ziegler-Natta, siendo ejemplos de los mismos carboxilatos de neodimio, en particular neodecanoato de neodimio, octanoato de neodimio, naftenato de neodimio, 2,2-dietilhexanoato de neodimio o 2,2-dietilheptanoato de neodimio, o cualquiera de las sales correspondientes de lantano o praseodimio. Los catalizadores de Ziegler-Natta que también se pueden usar comprenden sistemas de catalizador a base de metalocenos, como se describe a modo de ejemplo en el documento EP-A 1025136 y en el documento EPA 1078939.

Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

a) producción de catalizador con o sin un preconformado con el uso de sistemas de catalizador a base de neodimio que se componen de

- componente A: un alcoholato o un carboxilato de neodimio, preferentemente versatato de neodimio,
- componente B: un hidruro de dialquilaluminio, preferentemente hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH),
- componente C: un dieno, preferentemente butadieno o isopreno y
- componente D: al menos un haluro organometálico, preferentemente sesquicloruro de etilaluminio (EASC),

b) polimerización de los monómeros a una temperatura entre -20 °C y 150 °C,

c) detención de la polimerización con compuestos próticos y

d) adición de cloruros de azufre, tratándose los cloruros de azufre antes de la adición con un ácido carboxílico, un ácido graso y/o un éster de ácido graso.

Los dienos que se pueden usar son butadieno, isopreno, pentadieno y 2,3-dimetilbutadieno, en particular butadieno e isopreno. Los dienos mencionados se pueden usar de manera individual o mezclados unos con otros, produciendo de este modo o bien homopolímeros o bien copolímeros de los dienos mencionados.

Una vez que se ha producido el sistema de catalizador, se realiza la polimerización en disolventes orgánicos. Estos disolventes deben ser inertes al sistema de catalizador usado. Ejemplos de materiales adecuados son hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos tales como benceno, tolueno, pentano, n-hexano, isohexano, heptano, pentanos isoméricos y ciclohexano. Se pueden usar estos disolventes de manera individual o en combinación. Se prefiere ciclohexano y n-hexano. La mezcla con disolventes polares resulta igualmente posible.

Las cantidades usadas de disolventes inertes y orgánicos son de 200 a 900 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de monómeros. Se prefieren de 300 a 500 partes en peso.

Se puede llevar a cabo la polimerización de manera continua o por lotes.

Se lleva a cabo la polimerización a una temperatura entre -20 °C y 150 °C, preferentemente de 0 a 130 °C.

La polimerización puede usar procedimientos convencionales y puede comprender una o más etapas, por lotes o de manera continua. Se prefiere el procedimiento continuo en una cascada de reactores formada por una pluralidad de reactores, preferentemente al menos 2, en particular de 2 a 6.

5 Una vez que se ha logrado la conversión deseada, normalmente se desactiva el catalizador por medio de la adición de compuestos próticos, es decir se detiene la polimerización. La cantidad de compuestos próticos es preferentemente de 0 a 1 phr, a base del monómero usado.

Es preferente que los compuestos próticos impliquen ácidos carboxílicos y/o ácidos grasos.

10 Es preferente usar ácido esteárico o ácido láurico para la desactivación de la polimerización.

Además es posible, una vez que se ha logrado la conversión deseada, hacer reaccionar el catalizador con uno o más compuestos orgánicos polares reactivos que, tras la reacción con el catalizador, pueden unirse como grupo terminal funcional a la cadena polimérica.

15

Es igualmente posible, aunque no esencial, llevar a cabo una etapa de despresurización tras la polimerización, con el fin de retirar todos los constituyentes de bajo punto de ebullición del polímero.

20 Se mezclan cloruros de azufre con el polímero resultante, y estos cloruros de azufre se pretratan con ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso. Para el pretratamiento, se mezcla el ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso con los cloruros de azufre.

25 La relación cuantitativa de cloruros de azufre usada en relación con ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso es preferentemente de 1:0,01 a 1:10.

Es preferente que el ácido carboxílico implique compuestos seleccionados a partir del grupo de ácidos carboxílicos con 8 a 20 átomos de carbono, siendo un ejemplo ácido versático, ácido octanoico o ácido iso-octanoico.

30 Es preferente que el ácido graso implique ácidos grasos animales o vegetales saturados, mono- o poliinsaturados, tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido oleico.

Es preferente que el éster de ácido graso implique ésteres de ácido graso animales o vegetales saturados, mono- o poliinsaturados, modificados o naturales, tales como aceite de soja epoxidado (ESBO).

35 Es preferente que los cloruros de azufre impliquen dicloruro de diazufre, dicloruro de azufre y/o cloruro de tionilo. Es particularmente preferido el uso de dicloruro de diazufre para llevar a cabo la modificación.

40 Las cantidades añadidas de cloruros de azufre, preferentemente dicloruro de diazufre, son generalmente de 0,05 a 0,7 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 0,4 partes en peso, por cada 100 partes en peso de caucho de dieno.

Normalmente, las temperaturas a las cuales tiene lugar la modificación son de 20 °C a 150 °C, preferentemente de 50 a 120 °C.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención, los cloruros de azufre pretratados con ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso se agitan con el polímero durante aproximadamente 5 a 60 minutos.

Se pueden añadir cantidades convencionales de estabilizadores convencionales a la solución de polímero antes del procesado. Ejemplos de estabilizadores usados son fenoles con impedimento esférico, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4,5-metilfenol, 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol o 3-(3,5-di-terc-butil-1,4-hidroxifenil)propionato de octadecilo o aminas aromáticas, tales como N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-parafenilendiamina o fosfitos, por ejemplo tris(nonilfenil)fosfito. También es posible usar otros estabilizadores comercialmente disponibles.

50

Se aíslan los polímeros por medio de evaporación para aumentar la concentración de la solución polimérica, por medio de precipitación con una sustancia que no sea disolvente tal como metanol, etanol o acetona, o preferentemente por medio de destilación de vapor del disolvente.

55

Tras la separación de vapor, se retira el agua por medio del uso de conjuntos de tamices adecuados o conjuntos de tornillo adecuados, por ejemplo, tornillos extractores o tornillos expansores o dispositivos de secado de lecho fluidizado.

60

El procedimiento de secado usa los procedimientos convencionales, por ejemplo, en un horno de secado o en un dispositivo de secado de cinta transportadora-tornillo.

65 La viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) de polibutadieno de alto peso molecular producido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es de al menos un 50 % más elevada tras la etapa 3) que la viscosidad

Mooney del polibutadieno tras la etapa 2)

Es preferente que la viscosidad Mooney del polibutadieno de alto peso molecular de acuerdo con la invención (NdBR) sea de al menos 20 MU (ML 1+4 a 100 °C), preferentemente de 20 a 25 MU (ML 1+4 a 100 °C), de manera particularmente preferida de al menos 40 MU (ML 1+ 4 a 100 °C), y que tras la adición de cloruros de azufre, tal como dicloruro de diazufre, dicloruro de azufre y/o cloruro de tionilo, su viscosidad Mooney final sea de al menos 30 MU (ML 1+4 a 100 °C), preferentemente de 40 a 50 MU (ML 1+4 a 100 °C), de manera particularmente preferida de 60 a 80 MU (ML 1+4 a 100 °C), sin gelificación o con gelificación significativamente reducida. Preferentemente, el contenido de gel es menor de un 1 % en peso.

La viscosidad Mooney inicial se refiere a la viscosidad Mooney de polibutadieno tras la polimerización.

Resulta igualmente posible determinar el salto de la viscosidad Mooney por medio del uso de la relajación de la tensión de Mooney de acuerdo con ASTM D1646-00 (MSR). En este caso, los valores de MSR se miden tras la etapa 2) y la etapa 3). El cociente calculado a partir de MSR (2) y MSR(3) proporciona el coeficiente de modificación. El valor de MSR se mide a 100 °C de acuerdo con el procedimiento convencional de ASTM D1646-00.

El coeficiente de modificación de polibutadieno modificado es preferentemente de 1,3 a 2,5, con preferencia de 1,4 a 2,1.

La invención también comprende un polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular que se puede obtener por medio del procedimiento de acuerdo con la invención.

Es preferente que polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular de acuerdo con la invención comprenda ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso. En particular, ésteres de ácido graso animales o vegetales, saturados o mono- o poliinsaturados, naturales o modificados, en particular se detectan aceite de soja epoxidado, o ácido versático, ácido octanoico, ácido iso-octanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido oleico en el polibutadieno catalizado con neodimio de acuerdo con la invención. La persona experta en la técnica es consciente de los procedimientos de detección convencionales, por ejemplo usando cromatografía en capa fina, cromatografía de gases, HPLC o espectroscopía de masas; la extracción previa/aislamiento del ácido carboxílico, ácido graso y/o ésteres de ácido graso es opcional.

El polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular de acuerdo con la invención no requiere adiciones de aceites expansores, por ejemplo aceites expansores aromáticos, con el fin de ajustar la viscosidad Mooney de los cauchos.

Los polibutadienos se pueden usar solos, en una mezcla con aceites alifáticos o aromáticos o en una mezcla con otros cauchos. Los cauchos adicionales adecuados para producir vulcanizados de caucho no son únicamente caucho natural sino también cauchos sintéticos. Los cauchos sintéticos preferidos se describen a modo de ejemplo en W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980 y I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Ámsterdam 1989. Comprenden, entre otros

- BR - polibutadieno convencional
- ABR - copolímeros de butadieno/éster alquílico C1-C4 de ácido acrílico
- CR - policloropreno
- IR - poliisopreno
- SBR - copolímeros de estireno/butadieno con contenidos en estireno del 1 al 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso
- IIR - copolímeros de isobutileno/isopreno
- NBR - copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con contenidos en acrilonitrilo del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso
- HNBR - caucho de NBR parcial o completamente hidrogenado
- EPDM - copolímeros de etileno/propileno/dieno

así como mezclas de dichos cauchos. Materiales de interés para la producción de neumáticos para vehículos a motor con ayuda de cargas con superficie modificada son en particular caucho natural, SBR de emulsión, así como cauchos de SRR de solución con una temperatura de transición vítrea por encima de -50 °C, opcionalmente modificados con silil éteres o con otros grupos funcionales, como se describe en el documento EP-A-0 447 066, caucho de polibutadieno que tiene un elevado contenido de 1,4-cis (> 90 % en peso) producido con catalizadores a base de Ni, Co, Ti o Nd, así como caucho de polibutadieno que tiene de un 0 a un 75 % en peso de contenido de vinilo, así como mezclas de éstos.

Las mezclas de caucho también se proporcionan por medio de la invención y generalmente comprenden de 5 a 300 partes en peso de una carga activa o inerte, por ejemplo

- 5 - ácidos silícicos altamente dispersados, producidos por ejemplo por medio de precipitación a partir de soluciones de silicatos, de hidrólisis de llama o haluros de silicio con áreas superficiales específicas de 5 a 1000 m²/g, preferentemente de 20 a 40 m²/g (área superficial BET) y con tamaños de partícula principales de 10 a 400 nm. Los ácidos silícicos pueden, si resulta adecuado, también adoptar la forma de óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr o Ti,
- 10 - silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, o silicato de metal alcalino térreo, tal como silicato de magnesio o silicato de calcio, con áreas superficiales BET de 20 a 400 m²/g y diámetros de partícula principales 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 (mallas, hebras), o micro-perlas de vidrio,
- 15 - óxidos metálicos, tales como óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio,
- carbonatos metálicos, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de zinc,
- 20 - hidróxidos metálicos, por ejemplo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio,
- sales metálicas, por ejemplo sales de zinc o magnesio de ácidos grasos [alfa], [beta]-insaturados, por ejemplo, ácido acrílico o metacrílico, que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, siendo ejemplos acrilato de zinc, diacrilato de zinc, metacrilato de zinc, dimetacrilato de zinc y sus mezclas;
- 25 - negros de carbono. Los negros de carbono a usar en este caso son los que se producen por medio de procedimientos de negro de humo, procedimientos de negro de horno o procedimientos de negro de gas, y que tienen áreas superficiales BET de 20 a 200 m²/g, siendo ejemplos negros de carbono SAF, ISAF, HAF, FEF o GPG.
- 30 - geles de caucho, en particular los a base de polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo y policloropreno.

Se prefieren en particular diacrilatos de zinc, ácidos silícicos de partícula fina y negros de humo.

35 Las cargas mencionadas se pueden usar solas o en forma de mezcla. En una realización particularmente preferida, las mezclas de caucho comprenden, como cargas, una mezcla de cargas de color pálido, por ejemplo ácidos silícicos altamente dispersados, y negros de carbono, en las que la relación de cargas con color pálido con respecto a negros de carbono en la mezcla es de 0,05 a 20, preferentemente de 0,1 a 10.

40 La forma en la que se añaden las cargas a la solución de polibutadieno(s) de acuerdo con la invención es preferentemente la de sólidos o suspensión en agua o en un disolvente. Se puede producir la solución de caucho por adelantado, pero es preferente usar directamente la solución procedente de la reacción de polimerización. A continuación, se retira el disolvente o preferentemente con ayuda de vapor. Se pueden determinar fácilmente las condiciones para dicho procedimiento de separación a través de experimentación preliminar.

45 Se prefiere la adición de las cargas al polibutadieno sólido o una mezcla de cauchos, y la incorporación por medio de mezcla de manera conocida, por ejemplo, por medio del uso de una amasadora.

50 Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención también comprenden agentes de reticulación, si resulta adecuado. Los agentes de reticulación usados pueden comprender azufre o peróxidos, y en la presente memoria azufre es particularmente preferido. Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención pueden comprender además sustancias auxiliares de caucho, tal como aceleradores de reacción, antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, anti-ozonantes, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, adherentes, agentes de soplado, colorantes, pigmentos, ceras, expansores, ácidos orgánicos, agentes retardadores, óxidos metálicos así como activadores, por ejemplo trietanolamina, polietilén glicol, hexanotriol, etc., siendo éstos conocidos en la industria de caucho.

60 En las mezclas de caucho preferidas que usan ácidos silícicos precipitados de elevada actividad, resulta particularmente ventajoso usar activadores de carga adicionales. Los activadores de carga adicionales son silil éteres que contienen azufre, en particular polisulfuros de bis (trialcoxisililalquilo), como se describe en el documento DE-A-2.141.159 y en el documento DE-A-2.255.577, silil éteres oligoméricos y/o poliméricos que contienen azufre del documento DE-A-4.435.311 y del documento EP-A-0 670 347, y mercaptoalquiltrialcoxisilanos, en particular mercaptopropiltrióxidosilano y tiocianatoalquil silil éter, por ejemplo, tal como se describe en el documento DE-A-195 44 469.

65

Las cantidades usadas de los materiales auxiliares son cantidades normales, y dependen, entre otras cosas, del uso pretendido. Ejemplos de cantidades normales son cantidades desde un 0,1 a un 50 % en peso, a base del caucho.

5 El mezclado adicional de los cauchos con los otros productos auxiliares mencionados, agentes de reticulación y aceleradores se puede llevar a cabo de manera normal con ayuda de conjuntos de mezcla adecuados, tales como cilindros, mezcladores internos y dispositivos de extrusión de mezcla.

10 Los procedimientos de vulcanización y combinación se describen con más detalle a modo de ejemplo en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 4, página 66 y siguientes (combinación) y Vol. 17, página 666 y siguientes (vulcanización).

Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención se pueden vulcanizar a temperaturas normales de 100 a 200 °C, preferentemente de 130 a 180 °C (si resulta adecuado a presión de 10 a 200 bar).

15 Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención tienen excelente idoneidad para producir cuerpos moldeados de cualquier tipo.

20 Ejemplos no limitantes de dichos cuerpos moldeados son anillos-O, perfiles, juntas, membranas, neumáticos, bandas de rodadura para neumáticos, elementos de amortiguación y tubos flexibles.

Se prefieren en particular varios componentes de neumático y bandas de rodadura de neumáticos.

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

Las mezclas de caucho se usan de forma particularmente adecuada para pelotas de golf, en particular núcleos de pelotas de golf.

30 El alcance de la invención engloba todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones proporcionados anteriormente y enumerados en lo sucesivo en términos generales o en intervalos preferidos, es decir, también engloba cualquier combinación deseada que implique los respectivos intervalos y los intervalos preferidos.

35 A continuación se explica en detalle la invención por medio de ejemplos.

I. Producción de polibutadienos catalizados con neodimio de alto peso molecular (NdBR)

Se produjeron distintos NdBR con un aumento brusco del peso molecular.

40 Ejemplo Comparativo 1: NdBR con un pequeño salto de la viscosidad Mooney de < 50 %, sin gelificación

Polimerización:

45 Se introdujeron 8500 g de hexano (secado sobre un tamiz molecular), 1300 g de 1,3-butadieno, 21,4 mmoles de una solución al 20 % de hidruro de diisobutilaluminio en hexano, 1,44 mmoles de una solución al 10 % de sesquicloruro de etilaluminio en hexano, así como 1,44 mmoles de una solución al 40 % de versatato de neodimio en hexano, en un autoclave de acero de 20 l inertizado con nitrógeno, seco. Se calentó hasta 73 °C, con agitación y se polimerizó durante 60 minutos, con agitación. Se tomó una muestra de conversión. La conversión de butadieno tras la polimerización ascendió al 99,7 %.

50 La polimerización se detuvo mediante adición de 3,75 g de ácido esteárico (0,25 phr) y se estabilizó con 1,3 g de Irganox 1520 (0,1 phr). Se mantuvo la solución a 65 °C durante otros 15 minutos.

55 Viscosidad Mooney inicial (ML 1+4 a 100 °C): 39 MU Relajación de Tensión de Mooney (MSR a 100 °C de acuerdo con ASTM DI64 6-0 0): MSR (2) = 0,64.

Modificación:

60 Se transfirieron 720 g de la solución polimérica a un reactor de vidrio de 2 l. Para la modificación, se añadieron 1,71 g de una solución de dicloruro de diazufre con una concentración del 11 % (0,2 phr). Se agitó la solución a 65 °C durante 15 minutos. Se precipitó el polímero por medio de la introducción en 5 kg de etanol, se estabilizó con Irganox 1520 (0,2 phr) y se secó a vacío a 70 °C. Peso tras el secado: 95 g.

65 Viscosidad Mooney final (ML 1+4 a 100 °C): 44 MU
Relajación de Tensión de Mooney MSR (3) = 0,52;
Contenido de gel < 0,3 % en peso

Microestructura: 97,5 % en peso de 1,4-cis; 1,7 % en peso de 1,4-trans; 0,8 % en peso de 1,2-vinilo.

El polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular no presenta gelificación, con un pequeño salto de la viscosidad Mooney del 12,8 % por encima de la viscosidad Mooney inicial.

5

El coeficiente de modificación (MK) asciende a 1,2.

Ejemplo Comparativo 2: NdBR con un alto salto de la viscosidad Mooney de > 50 %, con gelificación

10 Polimerización:

Se introdujeron 8500 g de hexano (secado sobre un tamiz molecular), 1300 g de 1,3-butadieno, 21,3 mmoles de una solución al 20 % de hidruro de diisobutilaluminio en hexano, 1,44 mmoles de una solución al 10 % de sesquicloruro de etilaluminio en hexano, así como 1,44 mmoles de una solución al 40 % de versatato de neodimio en hexano, en un autoclave de acero de 20 l inertizado con nitrógeno, seco. Se calentó hasta 73 °C, con agitación y se polimerizó durante 60 minutos, con agitación. Se tomó una muestra de conversión. La conversión de butadieno tras la polimerización ascendió al 99,7 %.

15

20

La polimerización se detuvo mediante adición de 6,5 g de ácido esteárico. Se mantuvo la solución a 65 °C durante otros 15 minutos.

Viscosidad Mooney inicial (ML 1+4 a 100 °C): 36 MU MSR (2) = 0,77.

25 Modificación:

25

Se transfirieron 720 g de la solución polimérica a un reactor de vidrio de 2 l. Para la modificación, se añadieron 3,42 g de una solución de dicloruro de diazufre en hexano con una concentración del 11 % (0,4 phr). Se agitó la solución a 65 °C durante 15 minutos. Se precipitó el polímero por medio de la introducción en 5 kg de etanol, se estabilizó con Irganox 1520 (0,2 phr) y se secó a vacío a 70 °C. Peso tras el secado: 95 g.

30

Viscosidad Mooney final (ML 1+4 a 100 °C): 82 MU;

MSR (3) = 0,35;

Contenido de gel = 8,5 % en peso

Microestructura: 97,6 % en peso de 1,4-cis; 1,7 % en peso de 1,4-trans; 0,7 % en peso de 1,2-vinilo.

35

El polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular presenta una gelificación del 8,5 % en peso, con un alto salto de la viscosidad Mooney del 127,8 % por encima de la viscosidad Mooney inicial.

Por consiguiente, el coeficiente de modificación es de 2,2.

40

Ejemplo de acuerdo con la invención 1: NdBR con un salto de la viscosidad Mooney del 83 %, sin gelificación

45 Polimerización:

45

Se introdujeron 8500 g de hexano (secado sobre un tamiz molecular), 1300 g de 1,3-butadieno, 29,2 mmoles de una solución al 20 % de hidruro de diisobutilaluminio en hexano, 1,44 mmoles de una solución al 10 % de sesquicloruro de etilaluminio en hexano, así como 1,44 mmoles de una solución al 40 % de versatato de neodimio en hexano, en un autoclave de acero de 20 l inertizado con nitrógeno, seco. Se calentó hasta 73 °C, con agitación y se polimerizó durante 60 minutos, con agitación. Se tomó una muestra de conversión. La conversión de butadieno tras la polimerización ascendió al 99,5 %.

50

La polimerización se detuvo por medio de adición de 6,5 g de ácido esteárico (0,5 phr). Se mantuvo la solución a 65 °C durante otros 15 minutos.

55

Viscosidad Mooney inicial (ML 1+4 a 100 °C): 24 MU MSR (2) = 0,78.

60 Modificación:

60

Se transfirieron 720 g de la solución polimérica a un reactor de vidrio de 2 l. Para la modificación, se añadieron 1,24 g de una solución de dicloruro de diazufre en ESBO con una concentración del 54 % (0,7 phr). Se agitó la solución a 65 °C durante 15 minutos. Se precipitó el polímero por medio de la introducción en 5 kg de etanol, se estabilizó con Irganox 1520 (0,2 phr) y se secó a vacío a 70 °C. Peso tras el secado: 95,2 g.

65

Viscosidad Mooney final (ML 1+4 a 100 °C): 44 MU;

MSR (3) = 0,46;

Contenido de gel < 0,3 % en peso

Microestructura: 97,4 % en peso de 1,4-cis; 1,9 % en peso de 1,4-trans; 0,6 % en peso de 1,2-vinilo.

Por consiguiente, el coeficiente de modificación es de 1,7.

5 **Ejemplo de acuerdo con la invención 2: NdBR con un alto salto de la viscosidad Mooney del 55 %, sin gelificación**

Polimerización:

10 Se introdujeron 8500 g de hexano (secado sobre un tamiz molecular), 1300 g de 1,3-butadieno, 21 mmoles de una solución al 20 % de hidruro de diisobutilaluminio en hexano, 1,44 mmoles de una solución al 10 % de sesquicloruro de etilaluminio en hexano, así como 1,44 mmoles de una solución al 40 % de versatato de neodimio en hexano, en un autoclave de acero de 20 l inertizado con nitrógeno, seco. Se calentó hasta 73 °C, con agitación y se polimerizó durante 60 minutos, con agitación. Se tomó una muestra de conversión. La conversión de butadieno tras la polimerización ascendió al 98,7 %.

15 La polimerización se detuvo por medio de adición de 6,5 g de ácido esteárico (0,5 phr). Se mantuvo la solución a 65 °C durante otros 15 minutos.

20 Viscosidad Mooney inicial (ML 1+4 a 100 °C): 40 MU MSR (2) = 0,65.

Modificación:

25 Se transfirieron 720 g de la solución polimérica a un reactor de vidrio de 2 l. Para la modificación, se añadieron 0,40 g de una solución de dicloruro de diazofuro en ESBO con una concentración del 64 % (0,3 phr). Se agitó la solución a 65 °C durante 15 minutos. Se precipitó el polímero por medio de la introducción en 5 kg de etanol, se estabilizó con Irganox 1520 (0,2 phr) y se secó a vacío a 70 °C. Peso tras el secado: 95,1 g.

30 Viscosidad Mooney final (ML 1+4 a 100 °C): 62 MU;

MSR (3) = 0,36;

Contenido de gel < 0,3 % en peso

Microestructura: 97,4 % en peso de 1,4-cis; 2,0 % en peso de 1,4-trans; 0,6 % en peso de 1,2-vinilo.

Masa molar: Mn = 202 kg/mol, Mw = 418 kg/mol, Mz = 1050 kg/mol; polidispersidad (Mw/Mn) = 2,07

35 Viscosidad de la solución: 218 mPas.

Por consiguiente, el coeficiente de modificación es de 1,8.

40 **Ejemplo de acuerdo con la invención 3: NdBR con un alto salto de la viscosidad Mooney del 97 %, sin gelificación**

Polimerización:

45 Se introdujeron 8500 g de hexano (secado sobre un tamiz molecular), 1300 g de 1,3-butadieno, 21 mmoles de una solución al 20 % de hidruro de diisobutilaluminio en hexano, 1,44 mmoles de una solución al 10 % de sesquicloruro de etilaluminio en hexano, así como 1,44 mmoles de una solución al 40 % de versatato de neodimio en hexano, en un autoclave de acero de 20 l inertizado con nitrógeno, seco. Se calentó hasta 73 °C, con agitación y se polimerizó durante 60 minutos, con agitación. Se tomó una muestra de conversión. La conversión de butadieno tras la polimerización ascendió al 99,5 %. No se terminó la solución de polimerización y se procesó directamente con posterioridad. Se tomó una muestra polimérica y se determinó la viscosidad Mooney del polímero.

50 Viscosidad Mooney inicial (ML 1+4 a 100 °C): 37 MU MSR (2) = 0,65.

Modificación:

55 Se transfirieron 720 g de la solución polimérica a un reactor de vidrio de 2 l. Para la modificación, se añadieron 0,76 g de una solución de dicloruro de diazofuro en ESBO con una concentración del 37,5 % (0,3 phr). Se agitó la solución a 65 °C durante 15 minutos. Se precipitó el polímero por medio de la introducción en 5 kg de etanol, se estabilizó con Irganox 1520 (0,2 phr) y se secó a vacío a 70 °C. Peso tras el secado: 95,1 g.

60 Viscosidad Mooney final (ML 1+4 a 100 °C): 73 MU; MSR (3) = 0,33;

Contenido de gel < 0,3 % en peso

Microestructura: 97,7 % en peso de 1,4-cis; 1,7 % en peso de 1,4-trans; 0,6 % en peso de 1,2-vinilo.

Por consiguiente, el coeficiente de modificación (MC) es de 1,97.

65

Todos los NdBR producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención muestran un alto salto de la viscosidad Mooney. Las viscosidades Mooney finales son superiores al 50 % por encima de la viscosidad Mooney inicial del NdBR y presentan un contenido de gel < 0,3 % en peso.

5 Ensayos:

A. Determinación del contenido de gel de polibutadieno en estireno como procedimiento gravimétrico de forma análoga al procedimiento BAYELAS MO AQ 259 - A LAB:

10 Se pesaron 25,0 g de polímero con una precisión de 0,1 g en una balanza de laboratorio. Se cortaron los bordes y se descartaron antes del procedimiento. Se corta el polímero en piezas pequeñas. Se disponen 850 ml de estireno filtrado en una botella de cuello ancho de 1 l, y se disuelve el polímero en aproximadamente 4 horas en un agitador.

15 Se enfría la red de alambre formada previamente que se compone de un tejido de alambre con una anchura de malla de 0,036 mm, diámetro de 50 mm, calentada al rojo antes del procedimiento, en una botella de desecador. Tras el enfriamiento, se retira la red de alambre de la botella de desecador y se pesa con precisión de 0,1 mg en una balanza analítica. Esto proporciona el peso A. Se proporcionan 100 ml de estireno filtrado en cada uno de los tres vasos de precipitados. Se coloca la red de alambre, con un diámetro de 50 mm, en el sistema de filtración de metal "Gelman" (sellado-filtro-sellado) y se rosca en su sitio la unión al embudo.

Ahora se vierte la solución polimérica a través del filtro. Se usa el primero de los tres vasos de precipitados que contiene estireno para enjuagar la botella de cuello ancho y se hace pasar esta solución de este modo a través del filtro. A continuación, se usan las otras dos porciones de estireno para enjuagar el filtro.

25 A continuación, se retira el filtro con cuidado con pinzas y se coloca sobre un papel limpio. Se aplica presión con cuidado con las pinzas sobre el borde del filtro. Se usa una lente para observar la evaporación de estireno. El filtro de alambre húmedo, todavía humedecido con estireno, se vuelve visiblemente más pálido a medida que disminuye la cantidad de estireno. Una vez que todas las mallas filtrantes se encuentran libres de estireno, se pesa inmediatamente de nuevo en la balanza. Esto proporciona el peso B.

30 Tras la segunda pesada de filtro, se seca en una cabina de secado durante 15 minutos a 100 °C (± 5 °C) con el fin de determinar el contenido de gel seco. En este caso, el filtro se encuentra en una botella de desecador abierta. Tras el secado, se colocan la botella junto con el filtro en un desecador durante aproximadamente 10 minutos y a continuación se vuelve a pesar. Esto proporciona el peso C.

Cálculos:

40
$$\text{Gel húmedo (wet gel)} = \frac{(B - A) * 10^6}{25} \quad [\text{ppm}]$$

$$\text{Gel seco (dry gel)} = \frac{(C - A) * 10^6}{25} \quad [\text{ppm}]$$

$$\text{Índice de hinchamiento} = \frac{\text{gel húmedo}}{\text{gel seco}} \quad [\text{adimensional}]$$

45 B: Viscosidad Mooney y relajación de tensión de Mooney de acuerdo con ASTM D1646-00

C: Viscosidad de la solución de acuerdo con ISO 3105:

50 Se mide con un viscosímetro rotatorio DV-I de Brookfield una solución polimérica al 5,43 % en tolueno a temperatura ambiente.

D: Se llevó a cabo GPC por parte de la empresa Currenta.

E: Determinación de microestructura.

55 Currenta, ELA 101: Se coloca una solución del polímero en tolueno en una ventana de KBr, se evapora el disolvente, y se estudia la película polimérica por medio de espectroscopía FTIR entre 2 ventanas de KBr.

ESBO: aceite de soja epoxidado de la empresa Cognis

Irganox 1520: 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol de la empresa BASF.

II. Producción de mezclas de caucho y vulcanizados

5 El Ejemplo Comparativo 2 no es adecuado para un ensayo de compuesto debido al contenido de gel muy elevado.

Se produjeron mezclas de caucho que contienen BUNA™ CB 22 como polibutadieno catalizado por Nd sin salto de la viscosidad Mooney, así como el polímero del Ejemplo Comparativo 1 y el polímero de acuerdo con la invención del Ejemplo 2. La Tabla 2 enumera los constituyentes de la mezcla. Inicialmente se produjeron las mezclas en una
10 amasadora de 1,5 l sin azufre ni acelerador. A continuación, se mezclaron los constituyentes de la mezcla azufre y acelerador a 40 °C en un cilindro.

La viscosidad Mooney inicial de NdBR del Ejemplo Comparativo 1 es de 39 MU; la viscosidad Mooney inicial del NdBR de acuerdo con la invención del Ejemplo 2 es de 39 MU. La viscosidad Mooney de Buna CB22 sin salto de la
15 viscosidad Mooney es de 63 MU.

Para los estudios de las mezclas se utilizaron las siguientes sustancias:

Tabla 1:

Nombre comercial	Fabricante
BUNA™ CB 22 como Nd-polibutadieno	Lanxess Deutschland GmbH
CORAX N 326 como negro de humo	Evonik Degussa GmbH
VIVATEC 500 como aceite	Hansen und Rosenthal KG
ZINKWEIß ROTSIEGEL como óxido de zinc	Grillo Zinkoxid GmbH
EDENOR C 18 98-100 como ácido esteárico	Caldic Deutschland GmbH
VULKANOX 4020/LG como estabilizador	Lanxess Deutschland GmbH
VULKANOX HS/LG como estabilizador	Lanxess Deutschland GmbH
VULKACIT® CZ/EGC como acelerador	Lanxess Deutschland GmbH
RHENOGRAN IS 60-75 como azufre	RheinChemie Rheinau GmbH
TSR / RSS 3 DEFO 700	Caucho natural del tipo Defo 700

20

Tabla 2: Composición de las mezclas

NdBR	V1	E2	V2	V1*	E2*	V2*
Ejemplo Comparativo 1	100			70		
Ejemplo de acuerdo con la invención 2		100			70	
Buna CB 22			100			70
TSR / RSS 3 DEFO 700				30	30	30
NdBR	V1	E2	V2	V1*	E2*	V2*
CORAX N 326	50	50	50	50	50	50
VIVATEC 500	4	4	4	4	4	4
ZINKWEISS ROTSIEGEL	2	2	2	2	2	2
EDENOR C 18 98-100	3	3	3	3	3	3
VULKANOX 4020/LG	2	2	2	2	2	2
VULKANOX HS/LG	3	3	3	3	3	3
VULKACIT CZ/EGC	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
RHENOGRAN IS 60-75	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36

Para la evaluación de la capacidad de combinación, se evaluaron láminas molidas antes y después de la adición de las sustancias químicas de caucho. Las mezclas V1 y V1*, así como E2 y E2* de acuerdo con la invención mostraron láminas molidas suaves, mientras que las mezclas V2 y V2* con Buna CB22 no modificado mostraron
25 láminas molidas no homogéneas con cernido severo y contacto insuficiente con el cilindro.

Se determinaron las siguientes propiedades de los vulcanizados de acuerdo con las normas mencionadas:

- 30 DIN 53505: dureza Shore A a 23 °C y 70 °C
- DIN 53512: resiliencia de rebote a 23 °C y 70 °C ("R23")
- DIN 53504: valores de tensión al 10 %, 25 %, 50 %, 100 %, 200 % y 300 % de estiramiento (σ_{10} , σ_{25} , σ_{50} , σ_{100} ,

ES 2 581 545 T3

σ_{200} y σ_{300}), resistencia frente a la tracción y estiramiento hasta rotura
DIN 53516: valor de abrasión

Se usó el equipo Eplexor (Eplexor 500 N) de la empresa Gabo-Testanlagen GmbH, Ahlden, Alemania para determinar las propiedades dinámicas (dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento E' en el intervalo de temperatura de -60 °C a 0 °C , así como $\tan \delta$ a 60 °C). Se determinaron los valores de acuerdo con DIN 53513 a 10 Hz en muestras cilíndricas en el intervalo de temperatura de -100 °C a $+100\text{ °C}$ a una tasa de calentamiento de 1 K/minuto. Se llevaron a cabo las mediciones en el modo de compresión con compresión estática del 0,1 % y una deformación dinámica del 0,1 %.

Con el procedimiento se obtuvieron los siguientes parámetros de medición, que se designan de acuerdo con ASTM 5992-96.

E' (-60 °C): módulo de almacenamiento a -60 °C
 E' (-50 °C): módulo de almacenamiento a -50 °C
 E' (-40 °C): módulo de almacenamiento a -40 °C
 E' (-30 °C): módulo de almacenamiento a -30 °C
 E' (-20 °C): módulo de almacenamiento a -20 °C
 E' (-10 °C): módulo de almacenamiento a -10 °C
 E' (0 °C): módulo de almacenamiento a 0 °C

así como

$\tan \delta$ (60 °C): factor de pérdida (E''/E') a 60 °C .

E' proporciona un índice del agarre de la banda de rodadura de un neumático de invierno sobre hielo y nieve. Cuanto menor es E' , mejor es el agarre.

$\tan \delta$ (60 °C) es una medida de la pérdida de histéresis a rodar el neumático. Cuanto menor es $\tan \delta$ (60 °C), menor es la resistencia a la rodadura del neumático.

La Tabla 3 muestra las propiedades de vulcanizado de las mezclas.

Tabla 3: Propiedades de Vulcanizado

		V1	E2	V2	V1*	E2*	V2*
Ensayo	Unidad						
ML 1+4/100	MU	49,7	59,0	75,1	50,5	56,9	68,7
Dureza ShA a 23°C		59,5	60,4	61,6	58,0	59,1	60,3
Alargamiento de tracción							
S10 a 23°C	MPa	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5
S300 a 23°C	MPa	7,3	8,5	8,3	8,3	8,9	8,6
S300 / S10		14,6	17	13,8	16,6	17,8	17,2
Desviación de amplitud MTS a 60°C							
G* (0,5 %) 1.Messung		1,91	1,89	1,91	1,94	1,88	1,98
G* (15 %) 1.Messung		1,16	1,19	1,22	1,12	1,12	1,19
Tan d máxima		0,13	0,121	0,116	0,137	0,122	0,119
Resiliencia de rebote							
a 60°C,	%	63,3	64,6	65,7	61,8	63,3	62,0
Amortiguación din. DIN 53513							
E' (0 °C)	MPa	10,37	9,43	9,34	12,42	10,67	12,54
E' (23 °C)	MPa	9,2	8,47	8,43	10,7	9,3	10,92
E' (60 °C)	MPa	8,34	7,83	7,85	9,19	8,19	9,56
E'' (0 °C)	MPa	0,87	0,74	0,63	1,17	0,94	1,09
E'' (23 °C)	MPa	0,67	0,57	0,49	0,83	0,67	0,78
E'' (60 °C)	MPa	0,55	0,44	0,34	0,59	0,47	0,54
E^* (0 °C)	MPa	10,41	9,46	9,36	12,47	10,71	12,59
E^* (23 °C)	MPa	9,22	8,49	8,44	10,73	9,33	10,95
E^* (60 °C)	MPa	8,36	7,84	7,86	9,21	8,21	9,58
$\tan d$ (0 °C)		0,085	0,08	0,068	0,095	0,089	0,088
$\tan d$ (23 °C)		0,073	0,068	0,059	0,078	0,073	0,072
$\tan d$ (60 °C)		0,067	0,058	0,045	0,065	0,058	0,058
Abrasión DIN 53516							
Desgaste	mm ³	13	12	15	29	29	33

5 En comparación con los Ejemplos Comparativos V1 y V1*, E2 y E2* de acuerdo con la invención muestran una marcada mejora de los indicadores para la baja resistencia a la rodadura, tal como una elevada resiliencia de rebote a 60 °C, bajo valor de tangente delta máxima en el ensayo de MTS a 60 °C y bajo valor de tangente delta a 60 °C en el ensayo de Eplexor, mejores resultados en el ensayo de estiramiento de tracción, discernible de un cociente S300/S10 grande, así como bajos valores muy adecuados en el ensayo de abrasión.

10 En comparación con Buna CB22 no modificado de los Ejemplos Comparativos V2 y V2*, los Ejemplos de acuerdo con la invención E2 y E2* muestran una marcada mejora en la calidad de procesado, discernible de una lámina molida homogénea y suave de manera apreciable y una fracción sometida a extrusión de Garvey completamente satisfactoria, mientras que las propiedades de los compuestos son comparativamente buenas.

15 La Figura 1 muestra los extruidos de Garvey del Ejemplo Comparativo V1, Ejemplo de acuerdo con la invención E2 y Ejemplo Comparativo V2 (de arriba abajo) a 90 °C y una rotación de 50 rpm.

V1 y E2 proporcionan extruidos lisos, mientras que V2 tiene un marcado perfil de diente de sierra.

20 En conjunto, se ha mostrado que mediante los polímeros de acuerdo con la invención con un gran salto de la viscosidad Mooney de > 50 % pueden producirse mezclas que son fáciles de procesar y que proporcionan extruidos lisos, pero que en términos de propiedades físicas del compuesto corresponden a los cauchos de polibutadieno catalizados con neodimio no modificados que son difíciles de procesar.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el aumento brusco de la viscosidad Mooney en la preparación de polibutadieno de alto peso molecular con un porcentaje de unidades cis-1,4 de > 95 % y un porcentaje de contenido de 1,2-vinilo de < 1 % en peso, **caracterizado por que**
- 10 1) al menos un monómero seleccionado de butadieno y/o isopreno se polimeriza a temperaturas entre -20 °C y 150 °C en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte y en presencia de al menos un catalizador a base de carboxilato de neodimio,
- 2) a continuación se detiene la polimerización mediante adición de compuestos próticos y
- 3) después se añaden al polímero cloruros de azufre, tratándose los cloruros de azufre antes de la adición con un ácido carboxílico, un ácido graso y/o un éster de ácido graso.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas de procedimiento:
- a) preparación de un catalizador con o sin un preconformado con el uso de sistemas de catalizador a base de neodimio que se componen de
- 20 - componente A: un alcoholato o un carboxilato de neodimio, preferentemente versatato de neodimio,
 - componente B: un hidruro de dialquilaluminio, preferentemente hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH),
 - componente C: un dieno, preferentemente butadieno o isopreno y
 - componente D: y al menos un haluro organometálico, preferentemente sesquicloruro de etilaluminio (EASC),
- 25 b) polimerización de los monómeros a una temperatura de entre -20 °C y 150 °C,
 c) detención de la polimerización con compuestos próticos y
 d) adición de cloruros de azufre, tratándose los cloruros de azufre antes de la adición con un ácido carboxílico, un ácido graso y/o un éster de ácido graso.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso de los compuestos próticos se trata de ácidos carboxílicos y/o ácidos grasos.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso de los compuestos próticos se trata de ácido esteárico o ácido láurico.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la adición de los cloruros de azufre pretratados se lleva a cabo a una temperatura de 20 °C a 150 °C, preferentemente a de 50 °C a 120 °C.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se añade un estabilizador, preferentemente el estabilizador se añade tras la adición de los cloruros de azufre.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se añaden de 0,05 a 0,7 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 0,4 partes en peso, de cloruros de azufre, por 100 partes en peso de caucho de dieno.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso de los cloruros de azufre se trata de dicloruro de diazufre, dicloruro de azufre y/o cloruro de tionilo.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 7, **caracterizado por que** la relación cuantitativa de cloruros de azufre o dicloruro de diazufre, dicloruro de azufre y/o cloruro de tionilo con respecto a ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso asciende a de 1:0,01 a 1:10.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso del ácido carboxílico se trata de compuestos del grupo de los ácidos carboxílicos con 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente ácido versático, ácido octanoico o ácido iso-octanoico.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso del ácido graso se trata de ácidos grasos animales o vegetales saturados, mono- o poliinsaturados, preferentemente ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido oleico.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso del éster de ácido graso se trata de ésteres de ácido graso animales o vegetales, saturados, mono- o poliinsaturados, naturales o modificados, preferentemente aceite de soja epoxidado.
- 65 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polibutadieno obtenido tras la etapa 3) presenta un aumento brusco de al menos un 50 % de la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C), con respecto a la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) del polibutadieno tras la etapa 2).

- 5 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polibutadieno tras la etapa 2) presenta una viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) (viscosidad Mooney inicial) de al menos 20 MU, preferentemente de 20 a 25 MU, de manera particularmente preferida de al menos 40 MU, y tras la adición de cloruros de azufre, preferentemente dicloruro de diazufre, dicloruro de azufre y/o cloruro de tionilo en la etapa 3),
 10 15. Polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular que se puede obtener de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.
- 15 16. Polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** el polibutadieno presenta un coeficiente de modificación de 1,3 a 2,5, preferentemente de 1,4 a 2,1, midiéndose en primer lugar la relajación de tensión de Mooney tras la etapa 2 (MSR (2)) y tras la etapa 3 (MSR (3)) de acuerdo con ASTM D1466-00 y dando como resultado el cociente resultante de MSR (2)/MSR (3) el coeficiente de modificación.
- 20 17. Polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado por que** el polibutadieno presenta ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso.
- 25 18. Polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado por que** el polibutadieno presenta ésteres de ácido graso animales o vegetales, saturados, mono- o poliinsaturados, naturales o modificados, en particular aceite de soja epoxidado.
- 30 19. Polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** el polibutadieno presenta ácido versático, ácido octanoico, ácido iso-octanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido oleico.
- 35 20. Mezclas de caucho que contienen un polibutadieno de acuerdo con la reivindicación 15.
21. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 20 para la producción de cuerpos moldeados de cualquier tipo, preferentemente componentes de neumático o de pelotas de golf.
22. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 20 para la modificación de la resistencia al impacto de materiales termoplásticos.

Fig. 1

