

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 064**

51 Int. Cl.:

C08F 136/06 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2010 PCT/EP2010/065461**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011 WO11045393**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2010 E 10763728 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2488561**

54 Título: **Polibutadienos catalizados con neodimio**

30 Prioridad:

16.10.2009 EP 09173297

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

27.03.2018

73 Titular/es:

ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)

**Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

**KLOPPENBURG, HEIKE y
STEINHAUSER, NORBERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 661 064 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

Polibutadienos catalizados con neodimio

5 La presente invención se refiere a polibutadienos catalizados con neodimio, lineales, 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 % así como un bajo índice de distribución de peso molecular (IDPM), a su procedimiento de preparación y a su uso.

10 Los polibutadienos se emplean como constituyentes importantes de mezclas de caucho en la industria de los neumáticos, en la que se desea una mejora de las propiedades finales, tales como, por ejemplo, una reducción de la resistencia a la rodadura y de la abrasión. Otro campo de aplicación son núcleos de pelotas de golf o suelas de zapatos, teniendo prioridad en este caso una alta elasticidad de rebote.

15 Los polibutadienos con un alto porcentaje de unidades cis-1,4 se producen desde hace tiempo a gran escala industrial y se emplean para la producción de neumáticos y otros artículos de goma así como para la modificación de la resistencia al impacto de poliestireno.

20 Para lograr una alta relación de unidades cis-1,4 se emplean actualmente casi exclusivamente catalizadores a base de compuestos de tierras raras, y se describen por ejemplo en el documento EP-A1 0011 184 y el documento EP-A1 0 007 027. Por el estado de la técnica se conoce que en especial los polibutadienos catalizados con neodimio en el grupo de los polibutadienos con alto contenido de cis presentan propiedades especialmente ventajosas en cuanto a la resistencia a la rodadura, abrasión y elasticidad de rebote.

25 El experto conoce que para la preparación de polibutadienos con estrecha polidispersidad se emplean catalizadores de sitio único estructuralmente definidos a base de complejos de alilo de las tierras raras, tal como se describen por ejemplo en Macromolecular Chemistry and Physics, 2002 (203/7) 1029-1039.

En la preparación de polibutadienos desempeñan un papel importante los sistemas de catalizador empleados.

30 El catalizador de neodimio empleado industrialmente es por ejemplo un sistema de Ziegler/Natta que se forma 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 por medio de una distribución de peso molecular al menos bimodal. En el sistema de catalizador de Ziegler/ Natta se mezclan los 3 componentes de catalizador conocidos, que consisten en la mayoría de los casos en una fuente de neodimio, una fuente de cloruro y un compuesto orgánico de aluminio de distinta manera en determinadas condiciones de temperatura, preparándose el sistema de catalizador con o sin envejecimiento para la polimerización.

40 Por el estado de la técnica se conocen varios procedimientos de preparación para sistemas de catalizador de Ziegler/Natta que se emplean para la preparación de polibutadienos.

45 El documento EP 0 375 421 B1 describe un procedimiento para la preparación de un catalizador para la polimerización de butadieno, mezclándose aluminio-hidrocarburo o hidruro de aluminio-hidrocarburo, 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 para la polimerización. El envejecimiento se lleva a cabo preferentemente a -20 °C.

50 El documento US-A 5.686.371 divulga un procedimiento para la polimerización de uno o varios dienos conjugados, en el que el sistema de catalizador se forma por la mezcla de una sal de una tierra rara, un compuesto de organoaluminio y un haluro de silicio o haluro de organosilicio en presencia de un dieno a una temperatura de 0 a 30 °C. El catalizador se envejece a continuación a temperatura ambiente, antes de emplearse para la polimerización.

55 El documento WO 02/068484 describe un procedimiento en el que los componentes de catalizador conocidos, tal como se han descrito anteriormente, se añaden a una temperatura de -20 °C a 80 °C directamente a una solución de butadieno-hexano sin preformado previo y la polimerización tiene lugar en un proceso continuo.

60 El documento EP 1 055 659 describe un procedimiento para la preparación de neodecanoato de neodimio con un alto contenido de agua por encima de 10.000 ppm como constituyente de catalizador para la polimerización en disolución de butadieno, disponiéndose conjuntamente este decanoato de neodimio con un alquilaluminio o sus derivados de hidruro, preferentemente hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH), a una temperatura de 0 a 18 °C. Se añade cloruro de terc-butilo como fuente de cloruro a temperatura ambiente. El envejecimiento dura 30 minutos a la misma temperatura antes de emplearse este para la polimerización.

65 El documento EP 0 076 535 describe así mismo la preparación de un catalizador de neodimio disponiendo conjuntamente los componentes de catalizador conocidos a una temperatura de 80 °C. Como componente de cloro se emplea cloruro de terc-butilo. Se menciona un envejecimiento sin indicar explícitamente datos de las condiciones de envejecimiento.

Por el estado de la técnica se conoce así mismo el documento EP 0 127 236, en el que el catalizador se prepara mezclando óxidos de neodimio, alcoholatos de neodimio y carboxilatos con un haluro organometálico así como un compuesto orgánico a una temperatura de 20 °C a 25 °C. Es también posible llevar a cabo el mezclado de estos 4 componentes a de 50 °C a 80 °C. En esta variante la mezcla se enfría hasta de 20 a 25 °C, después se añade DIBAH. No se menciona un envejecimiento.

Por el documento EP 1 176 157 B1 se conoce un procedimiento para la preparación de polibutadienos con una relación reducida de viscosidad en disolución /viscosidad Mooney, en el que la preparación de catalizador se lleva a cabo con preformado. A este respecto se mezcla en primer lugar el versatato de neodimio con DIBAH e isopreno a 50 °C, a continuación se enfría esta mezcla a 5 °C, después se añade sesquicloruro de etilaluminio (EASC). El envejecimiento puede durar de varios minutos a varios días a una temperatura entre 10 y -80 °C. Durante la polimerización se agregan comonomeros, tales como por ejemplo un bisdieno, para aumentar el grado de grado de ramificación del polímero y obtener por lo tanto también la relación muy estrecha de viscosidad en disolución / viscosidad Mooney. El polímero ramificado obtenido a este respecto tiene por molécula, mediante el acoplamiento a través de este bisdieno, al menos 4 terminaciones de cadena libres, mientras que las moléculas lineales tienen solo 2 terminaciones de cadena.

El número de terminaciones de cadena en el polímero es responsable de la disipación de energía. Cuanto mayor sea el número de terminaciones de cadena libres, mayor será la disipación de energía a través del polímero. Sin embargo, cuanto menor sea la disipación de energía del polímero, menor será por ejemplo la resistencia a la rodadura y mejor será la elasticidad de rebote del polímero. Por consiguiente, las propiedades finales de un polímero lineal con solo 2 terminaciones de cadena por molécula son siempre mejores que las de un polímero ramificado con igual molar.

Además, se prefieren polímeros con alto peso molecular frente a polímeros con bajo peso molecular.

Es sabido que los polibutadienos comercialmente disponibles tienen normalmente pesos moleculares con un promedio en número Mn entre 150.000 y 400.000 g/mol. La distribución de peso molecular real del polímero se representa generalmente en una curva de CPG y se extiende a lo largo de un intervalo muy amplio, siendo generalmente ampliamente diferente a lo largo de un decenio.

Los pesos moleculares con un promedio en número Mn inferior a 100.000 g/mol son especialmente desventajosos dado que, debido a su corto peso molecular, no tienen estadísticamente una buena integración en la red polimérica y, por lo tanto, empeoran adicionalmente la captación de energía mediante un elevada movilidad libre de toda la cadena polimérica.

Los pesos moleculares con un promedio en número Mn superior a 1.000.000 g/mol aumentan, por el contrario, exponencialmente la viscosidad en disolución del polímero; por lo tanto, se reduce la solubilidad del polímero. Por lo tanto, en cuanto a altos pesos moleculares es desventajoso que se impida la productibilidad rentable de estos polímeros.

Por tanto, sin estos porcentajes de alto peso molecular en el polímero se reduce la formación de depósitos en las paredes del reactor, es decir se reduce la formación de gel y por lo tanto se posibilita un tiempo de permanencia en el reactor más prolongado. Se minimiza, por lo tanto, el mantenimiento y la limpieza de los reactores, lo que se traduce en un ahorro de tiempo y costes.

Es sabido que los polímeros preparados comercialmente tienen una distribución de peso molecular estadísticas, influyéndose en la amplitud de la distribución de peso molecular mediante la preparación de catalizador.

Es decir, el objetivo de la invención consistía en proporcionar un polibutadieno lineal y de alto peso molecular que, mediante una baja viscosidad en disolución, permita una buena productibilidad en la polimerización y que, además, mediante una estructura polimérica lineal, de alto peso molecular y uniforme, repercuta ventajosamente sobre las propiedades de uso del caucho.

Para conseguir el objetivo, se propone un polibutadieno del tipo mencionado en la reivindicación 1, que presenta una viscosidad Mooney (ML₁₊₄ 100 °C) entre 70 y 90 y un índice de distribución de peso molecular (IDPM) de < 10. El índice de distribución de peso molecular corresponde al cociente de Mw (90 %) con respecto a Mw (10 %), presentando el polibutadieno una distribución de peso molecular a Mw 90 % de < 1.000.000 g/mol y a Mw 10 % de > 100.000 g/mol. En este sentido se trata de polibutadienos que se catalizaron mediante sistemas que contienen 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 emplean 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.

Es sabido que una polidispersidad (PDI) lo más baja posible da como resultado excelentes propiedades en mezclas para neumáticos, tales como por ejemplo una baja resistencia a la rodadura, una alta elasticidad de rebote o una baja abrasión de neumático. La polidispersidad se determina por regla general a partir de la cromatografía de permeación en gel (CPG); esta corresponde al cociente de peso molecular medio promedio en peso M_w con respecto al peso molecular medio promedio en número M_n y representa, con ello, la amplitud de la distribución de los pesos moleculares.

Una amplia distribución de los pesos moleculares muestra un buen comportamiento de procesamiento del caucho y de las mezclas de caucho, lo que se manifiesta, entre otras cosas, en una menor viscosidad de mezcla, menor tiempo de mezclado y menores temperaturas de extrusión. Sin embargo, se influye de manera desventajosa en el perfil de propiedades del neumático.

Por el contrario, una pequeña polidispersidad influye, por consiguiente, en el comportamiento de procesamiento del polibutadieno mencionado anteriormente.

Sin embargo, se ha comprobado que el índice PDI no es suficiente para describir las propiedades reales del polímero. En particular, los intervalos límite de la distribución de peso molecular no se indican, dado que el PDI solo indica un cociente de los pesos moleculares medios promedio en peso y promedio en número.

Por este motivo, se introdujo de acuerdo con la invención el índice de distribución de peso molecular (IDPM), que se determina a partir de la cromatografía de permeación en gel; este corresponde al cociente de M_w (90 %) con respecto a M_n (10 %) y describe por lo tanto la propiedad final del polímero. Un bajo IDPM < 10 significa que el polímero tiene una distribución de peso molecular muy estrecha y por lo tanto puede formarse una estructura de red uniforme.

El polibutadieno de acuerdo con la invención presenta por lo tanto las excelentes propiedades deseadas en mezclas para neumáticos.

El polibutadieno de acuerdo con la invención tiene un contenido de 1,4-cis de > 95 %, preferentemente > 96 % y un contenido de 1,2-vinilo de < 1 %, preferentemente < 0,8 %, de manera especialmente preferente < 0,7 %. Preferentemente, el polibutadieno de acuerdo con la invención presenta una viscosidad en disolución (TA, 5,43 % de tolueno) de 350 a 630 mPas, preferentemente de 400 a 580 mPas.

Preferentemente, el polibutadieno de acuerdo con la invención presenta además un índice de ramificación (IR) de 5 a 7. El IR es el cociente de la viscosidad en disolución con respecto a la viscosidad Mooney. De manera conocida, en polímeros con la misma estructura, la viscosidad en disolución aumenta proporcionalmente con el aumento de la viscosidad Mooney. En el caso de un aumento subproporcional, es decir, en el caso de un IR inferior a 5, se reduce la viscosidad en disolución mediante ramificación del polímero, lo que reduce la linealidad del polímero y aumenta el número indeseado de terminaciones de cadena libres. Un aumento sobreproporcional, es decir, un IR superior a 7, se provoca en la mayoría de los casos por un porcentaje elevado de cadenas poliméricas de peso molecular muy elevado y es desventajoso para la productibilidad del polímero.

Además, el polibutadieno de acuerdo con la invención presenta preferentemente una relajación Mooney después de 30 s inferior al 6 %. La relajación Mooney se provoca por el deslizamiento de las cadenas poliméricas después de un esfuerzo dinámico del polímero después de finalizar la medición de Mooney y sirve como índice característico de la linealidad del polímero.

La distribución de peso molecular del polibutadieno de acuerdo con la invención a M_w 90 % es < 1.000.000 g/mol y a M_n 10 % es > 100.000 g/mol. Esta distribución de peso molecular es óptima para el polibutadieno de acuerdo con la invención, dado que posibilita, tal como se describe anteriormente, una buena productibilidad y al mismo tiempo garantiza las buenas propiedades finales deseadas en el polímero.

El polibutadieno de acuerdo con la invención presenta no solo una resistencia a la rodadura mejorada y una elasticidad de rebote elevada, sino también una productibilidad mejorada, llevando a una formación de depósitos menor en las paredes del reactor, a menor formación de gel y por lo tanto a un tiempo de permanencia en el reactor más prolongado. Con ello se minimiza el mantenimiento de los reactores, lo que significa un ahorro de tiempo y costes.

El polibutadieno de acuerdo con la invención tiene además ventajas en el proceso de producción, en el transporte, en el almacenamiento y el procesamiento así como la propiedad del uso en pelotas de golf o en la fabricación de neumáticos.

Otra invención es un procedimiento para la preparación del polibutadieno de acuerdo con la invención, en el que se llevan a cabo las siguientes etapas de procedimiento:

1. preparación modificada de catalizador con preformado con el uso de sistemas de catalizador a base de neodimio que se compone 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 trialquilaluminio, preferentemente tributilaluminio (TIBA),
 componente D: un dieno, preferentemente butadieno o isopreno y
 5 componente E: y al menos un haluro organometálico, preferentemente sesquicloruro de etilaluminio (EASC),

en el que, en primer lugar, en una primera etapa los componentes A, B, C y D se mezclan a una temperatura de 0 °C a 80 °C, preferentemente de 30 °C a 60 °C durante un periodo de tiempo de 5 minutos a 10 horas, preferentemente de 20 minutos a 2 horas y después se enfría la mezcla antes de la adición de componente E hasta menos de -10 °C, preferentemente hasta menos de -30 °C;

2. preformado del sistema de catalizador modificado a una temperatura de -30 °C a 80 C, preferentemente de 5 °C a 50 °C durante la duración de 1 a 250 horas, preferentemente de 2 a 100 horas;
 3. polimerización de los monómeros a una temperatura entre -20 y 150 °C.

Mediante el control de procedimiento de acuerdo con la invención, pudo formarse un sistema de catalizador a base de neodimio que presente una actividad óptima y que lleve a las propiedades deseadas mencionadas anteriormente del polímero. Es una interacción de la cantidad y modo de acción de los constituyentes del catalizador, que determina las propiedades finales del polímero y también la rentabilidad del procedimiento de producción. Si se emplea por ejemplo una cantidad demasiado pequeña de catalizador, aumenta ciertamente el peso molecular y, con ello, la viscosidad Mooney del polímero, pero la reacción del monómero se ralentiza, por consiguiente, lo que no es deseable desde un punto de vista económico.

Mediante la modificación, en concreto la reducción de la temperatura de la mezcla de los componentes de catalizador A a D antes de la adición de la fuente de cloruro E, pudo formarse sorprendentemente también mediante la interacción de DIBAH como componente B y TIBA como componente C, un sistema de catalizador con actividad óptima, que es decisivo para lograr el polibutadieno de acuerdo con la invención con las propiedades mencionadas anteriormente.

Preferentemente, el componente D es el mismo monómero que se usa para la preparación de polibutadienos catalizados con neodimio, de alto peso molecular. La presencia del dieno en la preparación de catalizador es especialmente importante, dado que con ello puede formarse un complejo de catalizador estable. Como disolvente se tiene en cuenta hexano, ciclohexano, tolueno o una mezcla de disolventes de la fracción C6. Así mismo son concebibles otros disolventes.

El disolvente puede añadirse en forma pura o como disolvente a los componentes de catalizador individuales. La cantidad del 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.

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 1:0,4 a 1:15, preferentemente de 1:0,5 a 1:8. La relación molar del componente A con respecto al componente D 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 E 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.

La temperatura de enfriamiento en la etapa 1 de la preparación de catalizador modificada asciende preferentemente a -10 °C o -20 °C, preferentemente -30 °C, de manera especialmente preferente -60 °C. Esta etapa ha llevado sorprendentemente a un sistema de catalizador con el que puede producirse el polibutadieno de acuerdo con la invención.

Además, la invención se refiere a mezclas de caucho que contienen un polibutadieno de acuerdo con la invención.

Después de haberse preformado el sistema de catalizador, se realiza la polimerización en disolventes orgánicos. Estos disolventes deben ser inertes frente al 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 puede llevarse a cabo tanto de manera continua como de manera discontinua.

La polimerización se lleva a cabo a una temperatura entre -20 y 150 °C, preferentemente entre 0 y 120 °C.

En una forma de realización habitual, el catalizador que se compone de los componentes A, B, C, D y E 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.

Después de lograr la conversión deseada, se desactiva el catalizador mediante adición de pequeñas cantidades, por

ejemplo, de agua, ácidos carboxílicos o alcoholes.

A la solución polimérica pueden añadirse antes del tratamiento, estabilizadores habituales en cantidades habituales. Como estabilizadores se usan por ejemplo fenoles con impedimento estérico o aminas aromáticas o fosfitos tales como por ejemplo 2,6-diterc-butil-4,5-metilfenol.

El aislamiento de los polímeros tiene lugar mediante evaporación de la solución polimérica, mediante precipitación con un no disolvente tal como por ejemplo metanol, etanol, acetona o preferentemente mediante destilación con vapor de agua del disolvente.

Después de la destilación con arrastre de vapor tiene lugar la eliminación del agua con equipos adecuados de cribado o de tornillo sin fin tales como tornillos de extracción o de expansión o secador de lecho fluidizado.

El secado tiene lugar según los procedimientos habituales, por ejemplo en estufas de secado o en un secador de tornillo sin fin.

Los polibutadienos de acuerdo con la invención pueden usarse solos, mezclados con aceites aromáticos o alifáticos o en mezcla con otros cauchos. Para la preparación de vulcanizados de caucho son adecuados como cauchos adicionales, además de los cauchos naturales también los cauchos sintéticos. Son cauchos sintéticos preferidos, por ejemplo, los que se describen en W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980 y I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Ámsterdam 1989. Estos 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 de estireno del 1 al 60, preferentemente del 20 al 50 % en peso

IIR - copolímeros de isobutileno/isopreno

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

HNBR - cauchos de NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado

EPDM - copolímeros de etileno/propileno/dieno

así como mezclas de estos cauchos. Para la fabricación de neumáticos de automóviles con ayuda de los materiales de relleno modificados en superficie son de interés en particular caucho natural, cauchos de SBR en emulsión así como cauchos de SBR en disolución con una temperatura vítrea por encima de -50 °C, que pueden estar modificados opcionalmente con silil éteres u otros grupos funcionales, tal como se describe en el documento EP-A-0 447 066, caucho de polibutadieno con alto contenido de 1,4-cis (>90 %), que se prepara con catalizadores a base de Ni, Co, Ti o Nd, así como caucho de polibutadieno con un contenido de vinilo del 0 al 75 % así como sus mezclas.

Las mezclas de caucho 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 inactivo, tal como por ejemplo

- ácidos silícicos altamente dispersados, preparados por ejemplo mediante precipitación de soluciones de silicatos o hidrólisis a la llama de haluros de silicio con superficies específicas de 5 a 1000, preferentemente de 20 a 400 m²/g (superficie BET) y con tamaños de partícula primaria de 10 a 400 nm. Los ácidos silícicos pueden encontrarse opcionalmente también como óxidos mixtos con otros óxidos de metal, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti,

- 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 primaria de 10 a 400 nm,

- silicatos naturales, tales como caolín y otros ácidos silícicos de origen natural,

- fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, hebras) o microesferas de vidrio,

ES 2 661 064 T3

- 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,
- 5 - hidróxidos de metal, tales como por ejemplo hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio,
- sales de metal, tales como por ejemplo sales de zinc o de 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;
- 10 - negros de humo. Los negros de humo que van a usarse en este sentido se producen según el procedimiento de negro de humo a la llama, de horno o de gas y tienen superficies BET de 20 a 200 m²/g, tales como, por ejemplo negros de humo SAF, ISAF, HAF, FEF o GPF.
- 15 - 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 humo.

20 Los materiales de relleno mencionados pueden emplearse solos o en mezcla. En una forma de realización especialmente preferida, las mezclas de caucho contienen como materiales de relleno una mezcla de materiales de relleno claros, tales como ácidos silícicos altamente dispersados, y negros de humo, siendo la relación de mezcla de materiales de relleno claros con respecto a los negros de humo de 0,05 a 20, preferentemente de 0,1 a 10.

25 Los materiales de relleno se agregan preferentemente como sólidos o como suspensión en agua o un disolvente para disolver los polibutadienos de acuerdo con la invención. La solución de caucho puede prepararse previamente, pero preferentemente se emplea directamente la solución procedente de la polimerización. A continuación se retira el disolvente térmicamente o preferentemente con ayuda de vapor. Las condiciones de este proceso de evaporación por arrastre pueden determinarse fácilmente mediante ensayos previos.

30 Además, preferentemente, los materiales de rellenos se añaden al butadieno de acuerdo con la invención sólido o a una mezcla de cauchos y se mezclan de manera conocida, por ejemplo con una amasadora.

35 Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención opcionalmente contienen al menos un reticulante. Como reticulante pueden emplearse azufre o peróxidos, siendo particularmente preferente el azufre. Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención pueden contener otros productos auxiliares de caucho, tales como aceleradores de la reacción, protectores contra el envejecimiento, termoestabilizantes, fotoprotectores, protectores contra el ozono, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, fijadores, agentes separadores, colorantes, pigmentos, ceras, extensores, ácidos orgánicos, retardantes, óxidos metálicos así como activadores tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, etc., que son conocidos en la industria de las gomas.

40 En las mezclas de caucho preferidas con ácidos silícicos altamente activos precipitados es particularmente ventajoso el uso de activadores de material de relleno adicionales. Activadores de material de relleno adicionales preferidos son silil éteres que contienen azufre, en particular polisulfuros de bis(trialcoxisilil-alquilo), tal como se describe en los documentos DE-A-2.141.159 y 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 mercaptopropiltrialcoxisilano y tiocianatoalquilsilil éteres, tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A-195 44 469.

50 Los coadyuvantes de caucho se usan en las cantidades habituales que dependen entre otras cosas de los fines de uso. Cantidades habituales son, por ejemplo, cantidades del 0,1 al 50 % en peso, con respecto al caucho.

55 La mezcla adicional de los cauchos con los otros productos auxiliares mencionados, reticulantes y aceleradores puede llevarse a cabo de manera habitual con ayuda de equipos de mezclas adecuados, tales como rodillos, mezcladoras internas y extrusoras de mezcla.

La combinación y vulcanización se describe, por ejemplo, con más detalle, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, páginas 66 y siguientes (combinación) y Vol. 17, páginas 666 y siguientes (vulcanización).

60 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 bajo presión de 10 a 200 bar).

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

65 Ejemplos no limitativos de estos cuerpos moldeados son anillos tóricos, perfiles, juntas, membranas, neumáticos,

superficies de rodadura de neumáticos, elementos de amortiguación y tubos flexibles.

Se prefieren especialmente distintos elementos constructivos de neumáticos y superficies de rodadura de neumáticos.

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

10 Es especialmente adecuado el uso de las mezclas de caucho para pelotas de golf, en particular núcleos de pelotas de golf.

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

15 Ejemplos

Ejemplo 1: Polimerización de butadieno con preformado de catalizador

Preparación del catalizador y preformado:

20 En un matraz Schlenk seco, inertizado con argón se introdujeron 4,26 ml (24 mmol) de hidruro de diisobutilaluminio, 3,03 ml (12 mmol) de trisobutilaluminio, 1,2 ml (12 mmol) de isopreno, así como 11,3 ml (3 mmol) de una solución 0,265 molar de versatato de neodimio en hexano. Se agitó durante 90 min a 50 °C. A continuación se enfrió la solución con hielo seco y al alcanzar -30 °C se añadieron 8 ml (2 mmol) de una solución 0,25 molar de sesquicloruro de etilaluminio en hexano. La solución de catalizador preformada se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente y se empleó después para la polimerización.

Polimerización:

30 Un autoclave de vidrio de 1,9 l seco, inertizado con argón se cargó con 595 g de hexano (secado a través de un tamiz molecular) así como 1,12 ml (1,12 mmol) de una solución 1 molar de triisobutilaluminio en hexano, 1,71 ml (0,18 mmol de Nd) de la solución de catalizador preformada descrita anteriormente y 124 g de butadieno. Se calentó a 65 °C y se polimerizó durante 2 h con agitación. A continuación se retiraron 549 g de la solución viscosa, y se añadieron 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 70 °C a vacío. Peso final después del secado: 87 g

35 viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C): 81 UM; relajación ML a 30 s: 5,4 %

viscosidad en disolución (5,43 % en tolueno, a temperatura ambiente): 518 mPas; IR: 6,4

40 distribución de peso molecular: $w(10\%) = 122000$ g/mol; $w(90\%) = 933000$ g/mol,
IDPM: 7,6;
Mn: 255000 g/mol; Mw: 487000 g/mol.

45 Ejemplo comparativo 2: Polimerización sin preformado de catalizador

Un autoclave de vidrio de 1,9 l seco, inertizado con argón se cargó con 555 g de hexano (secado a través de un tamiz molecular), 1,03 ml de una solución 1 molar de hidruro de diisobutilaluminio en hexano, 1,67 ml de una solución 0,618 molar de trisobutilaluminio en hexano, 3,45 ml de una solución 0,05 molar de versatato de neodimio en hexano, 3,45 ml de una solución 0,05 molar de sesquicloruro de etilaluminio en hexano y 130 g de butadieno. Se calentó a 65 °C y se polimerizó durante 2 h con agitación. A continuación se retiraron 568 g de la solución viscosa, y se añadieron 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 70 °C a vacío. Peso final después del secado: 96 g

55 viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C): 77 UM; relajación ML a 30 s: 6,9 %

viscosidad en disolución (5,43 % en tolueno, a temperatura ambiente): 725 mPas; IR: 9,4

60 distribución de peso molecular: $w(10\%) = 85000$ g/mol, $w(90\%) = 1070000$ g/mol;
IDPM: 12,6;
Mn: 199000 g/mol; Mw: 520000 g/mol.

Ejemplo comparativo 3: Polimerización de butadieno con preformado de catalizador, sin TIBA

Preparación de catalizador y preformado:

65 En un matraz Schlenk seco, inertizado con argón se introdujeron 7,5 ml (42 mmol) de hidruro de diisobutilaluminio,

1,2 ml (12 mmol) de isopreno, así como 11,3 ml (3 mmol) de una solución 0,265 molar de versatato de neodimio en hexano. Se agitó durante 90 min a 50 °C. A continuación se enfrió a 5 °C y se añadieron 8 ml (2 mmol) de una solución 0,25 molar de sesquicloruro de etilaluminio en hexano. La solución de catalizador preformada se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente y después se empleó para la polimerización.

Polimerización:

Un autoclave de vidrio de 1,9 l seco, inertizado con argón se cargó con 580 g de hexano (secado a través de un tamiz molecular), 1,68 ml de la solución de catalizador preformada descrita anteriormente y 120 g de butadieno. Se calentó a 65 °C y se polimerizó durante 3 h con agitación.

A continuación se retiraron 616 g de la solución viscosa, y se añadieron 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 70 °C a vacío. Peso final después del secado: 103 g

viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C): 44 UM; relajación ML a 30 s: 5,2 %

viscosidad en disolución (5,43 % en tolueno, a temperatura ambiente): 278 mPas; IR: 6,3

distribución de peso molecular: w(10 %) = 82000 g/mol; w(90 %) = 783000 g/mol;

IDPM: 9,7;

Mn: 279000 g/mol; Mw: 387000 g/mol.

Examen de la mezcla

Para la preparación de un compuesto se mezclan en cada caso el polímero de acuerdo con la invención del Ejemplo 1 y el polímero del Ejemplo comparativo 3 con distintas sustancias y se vulcanizan. A continuación se determinan las propiedades físicas del compuesto respectivo y se comparan entre sí.

Para los estudios de mezcla se emplearon las siguientes sustancias: Corax N 236 como negro de humo de KMF Laborchemie Handels GmbH, Vivatec 500 como aceite de Hansen & Rosenthal; Zinkweiss Rotsiegel como óxido de zinc de Grillo Zinkoxid GmbH; EDENOR C 18 98-100 como ácido esteárico de Cognis Deutschland GmbH; Vulkanox® 4020/LG y Vulkanox® HS/LG como estabilizadores así como Vulkacit® CZ/C como productos químicos de caucho de Lanxess Deutschland GmbH, Antilux 654 como estabilizador y RHENOGRAN IS 60-75 como azufre de Rhein Chemie.

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 3
Constituyentes de mezcla en phr* (g por 100 g de polímero):		
Ejemplo 1	100	
Ejemplo comparativo 3		100
CORAX N 326	50	50
VIVATEC 500	4	4
EDENOR C 18 98-100	3	3
VULKANOX 4020/LG	2	2
VULKANOX HS/LG	3	3
ZINKWEISS ROTSIGEL	2	2
RESIN SP-1068	3	3
ANTILUX 654	2	2
VULKACIT CZ/EGC	1,4	1,4
RHENOGRAN IS 60-75	2,36	2,36

* phr = parts per hundred rubber (partes por cien partes de caucho)

Examen	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 3
ML 1+4/100	ME	80	52
Dureza ShA a 60 °C		61	61
Alargamiento de tracción a 23 °C			
S300	MPa	5,6	5,3
Mediana de D	%	526	514
Mediana de F	MPa	14,7	13,1
Elasticidad de rebote			
a 23 °C,	%	62	55
a 60 °C,	%	65	63
Barrido de amplitud MTS a 60 °C, 1 Hz			

ES 2 661 064 T3

G* (0,5 %) 1ª medición	MPa	2,05	2,26
G* (0,5 %) 2ª medición	MPa	1,98	2,13
G* (0,5 %) 3ª medición	MPa	1,97	2,12
G* (15 %) 1ª medición	MPa	1,13	1,11
G* (15 %) 2ª medición	MPa	1,14	1,11
G* (15 %) 3ª medición	MPa	1,14	1,11
tan d (máx.) 1ª medición		0,16	0,181
tan d (máx.) 2ª medición		0,16	0,181
tan d (máx.) 3ª medición		0,16	0,180

5 Ambos compuestos tienen la misma dureza después de la vulcanización y por lo tanto son comparables directamente entre sí. En el ensayo de alargamiento de tracción se muestra en el Ejemplo 1 frente al Ejemplo comparativo 3, una mejora de las propiedades dinámicas, reconocible a una mayor resistencia a la tracción (mediana de F) y un mayor alargamiento de tracción (mediana de D).

10 El Ejemplo de acuerdo con la invención 1 muestra frente al Ejemplo comparativo 3 una clara mejora en la elasticidad de rebote. En el ensayo de MTS, el Ejemplo 1 presenta frente al Ejemplo comparativo 3 un menor valor máximo en el factor de pérdida tangente de delta (tan d) como signos de una captación de energía reducida a través del polímero, de modo que puede deducirse una resistencia a la rodadura claramente reducida del Ejemplo 1 frente al Ejemplo comparativo 3.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polibutadieno catalizado con neodimio, lineal y de alto peso molecular con un porcentaje de unidades cis-1,4 de > 95 % y un bajo porcentaje de contenido de 1,2-vinilo de < 1 % así como con bajo índice de distribución de peso molecular (IDPM), **caracterizado por que** el polibutadieno presenta
- 10 - una viscosidad Mooney (ML₁₊₄ 100 °C) de 70 - 90 y
 - un índice de distribución de peso molecular (IDPM) inferior a 10, que corresponde al cociente de Mw (90 %) con respecto a Mw (10 %), presentando el polibutadieno una distribución de peso molecular a Mw 90 % de < 1.000.000 g/mol y a Mw 10 % de > 100.000 g/mol.
- 15 2. Polibutadieno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la viscosidad en disolución (TA, 5,43 % de tolueno) asciende a de 350 a 630 mPas, preferentemente de 400 a 580 mPas.
- 20 3. Polibutadieno de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** el índice de ramificación (IR) se encuentra entre 5 y 7.
4. Polibutadieno de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** presenta una relajación Mooney después de 30 s (relajación ML 30 s) inferior al 6 %.
- 25 5. Procedimiento para la preparación de polibutadienos catalizados con neodimio de alto peso molecular de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas de procedimiento:
- 1) preparación modificada de catalizador con preformado usando sistemas de catalizador a base de neodimio que se componen de
- 30 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 trialquilaluminio, preferentemente tributilaluminio,
 componente D: un dieno, preferentemente butadieno o isopreno y
- componente E: al menos un haluro organometálico, preferentemente sesquicloruro de etilaluminio (EASC),
- 35 en donde, en primer lugar, en una primera etapa, se mezclan los componentes A, B, C y D a una temperatura de 0 °C a 80 °C, preferentemente de 30 °C a 60 °C durante un periodo de tiempo de 5 minutos a 10 horas, preferentemente de 20 minutos a 2 horas, y después se enfría la mezcla antes de la adición de componente E hasta menos de -10 °C, preferentemente hasta menos de -30 °C;
- 40 2) preformado del sistema de catalizador modificado a una temperatura de -30 °C a 80 °C, preferentemente de 5 °C a 50 °C con una duración de 1 a 250 horas, preferentemente de 2 a 100 horas;
- 3) polimerización de los monómeros a una temperatura entre -20 y 150 °C.
- 45 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** el componente D es preferentemente el mismo monómero que se usa para la preparación de polibutadienos catalizados con neodimio de alto peso molecular.
- 50 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** 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 1:0,4 a 1:15, preferentemente de 1:0,5 a 1:8, la relación molar del componente A con respecto al componente D 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 y la relación molar del componente A con respecto al componente E 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.
- 55 8. Mezclas de caucho que contienen un polibutadieno de acuerdo con la reivindicación 1.
9. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 8 para la fabricación de cuerpos moldeados de todo tipo.
- 60 10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el cuerpo moldeado es un elemento constructivo de neumático.
11. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 8 para la modificación de la resistencia al impacto de materiales termoplásticos.
- 65 12. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 8 para la modificación de la resistencia al impacto de poliestireno y copolímeros de estireno/acrilonitrilo.

13. Uso de las mezclas de caucho de acuerdo con la reivindicación 8 para la fabricación de pelotas de golf.