



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 794**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/00** (2006.01)

**C08C 19/28** (2006.01)

**C08C 19/44** (2006.01)

**C08F 136/06** (2006.01)

**C08G 81/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05109469 .6**

96 Fecha de presentación : **12.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1650227**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2006**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones.**

30 Prioridad: **25.10.2004 IT MI04A2022**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.02.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.02.2011**

73 Titular/es: **POLIMERI EUROPA S.p.A.**  
**Piazza Boldrini, 1**  
**20097 San Donato Milanese, MI, IT**

72 Inventor/es: **Viola, Gian Tommaso;**  
**Bacchelli, Fabio y**  
**Valenti, Silvia**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

**ES 2 351 794 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).

## DESCRIPCION

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones, *cis* en alto grado. El polibutadieno así obtenido, presenta un equilibrio óptimo entre la viscosidad y las propiedades elásticas, que se traduce en una mejora definitiva en funcionabilidad.

10 La presente invención describe además mezclas vulcanizables con azufre, en las que el componente elastómero comprende el polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones, *cis* en alto grado, preparado según el procedimiento de la presente invención.

15 Es conocido que la introducción de ramificación en una estructura polimérica lineal conlleva una serie de ventajas de aplicación, entre las que se encuentra como destacada una mejora en la funcionabilidad.

20 La funcionabilidad de un material elastómero es un parámetro muy importante en la industria de transformación que añade varias cargas a la goma, entre las que están en primer lugar las cargas de refuerzo (por ejemplo sílice y negro de humo), que utilizan dispositivos de mezclado cerrados con geometrías internas definidas. Cuando el usuario tiene como objetivo maximizar el rendimiento de la planta, es necesario que las características reológicas del material sean tales como las que posibilitan la incorporación de la carga en el menor tiempo posible.

25 La distribución óptima de ésta última se demuestra en las características mecánicas y dinámicas mejoradas del producto vulcanizado. La dispersión de la carga se correlaciona con los parámetros que se miden utilizando una variedad de técnicas; entre las que está la conductividad eléctrica, en el caso de las mezclas de negro de humo, el efecto Payne, o más prácticamente, la viscosidad Mooney, antes y después de la incorporación. Generalmente, aparte de los fenómenos degradadores, que deberían evitarse, la viscosidad Mooney de la mezcla es mayor que la del polímero de partida, pero el aumento debe limitarse.

30 Los principales parámetros macromoleculares, sobre los que es posible intervenir para mejorar la dispersión de la carga dentro de la goma, son la distribución del peso molecular y la presencia de cadenas ramificadas.

40 En términos absolutamente generales, aplicables globalmente a las gomas y su tratamiento, debe hacerse hincapié en que la introducción de un material sólido en la matriz de la goma utilizando maquinaria requiere la necesaria transferencia de trabajo desde la propia maquinaria al material mediante fuerzas de cizallamiento; es necesario por lo tanto que el material responda de manera viscoelástica con el fin de transferir dicho trabajo desde el área del volumen inmediatamente adyacente a las partes mecánicamente activas hacia las áreas internas, actuando sobre las partículas de carga que deben incorporarse en primer lugar y a continuación dispersarse de manera más homogénea. Es un requisito que el material polimérico presente suficiente elasticidad para poder realizar la función de transferencia del trabajo desde la maquinaria a la goma, pero un exceso de esta cualidad no se permite ya que la elasticidad excesiva dificultaría de hecho la

45

incorporación: a este respecto, el trabajo de la goma vulcanizada se considera imposible ya que representa la referencia conceptual de un material puramente (casi) elástico.

5 De este modo el objetivo que debe alcanzarse es el correcto compromiso entre la viscosidad y la elasticidad: el atributo "correcto" se utiliza en términos puramente cualitativos ya que no existe ninguna base experimental satisfactoria para la identificación de cualquier correlación cualitativa entre los factores de amortiguación del material y el cizallamiento aplicado en la muestra. Reduciendo la cuestión a términos macromoleculares, se necesita un material con suficiente elasticidad, procediendo esta 10 última propiedad de la estructura molecular apropiada; en el caso de un polímero lineal, tal como el polibutadieno sintetizado utilizando sistemas catalíticos a base de Nd y alquil aluminio, la elasticidad requerida durante el tratamiento se proporciona mediante las fracciones de alto peso molecular. Es conocido que una distribución de peso molecular exclusivamente amplia, es decir, que contiene fracciones tanto de alto peso molecular (por 15 ejemplo  $> 10^6$ ) como también de bajos pesos moleculares (por ejemplo,  $< 5 \cdot 10^4$ ), no es apropiada para el tratamiento utilizando ciclos de mezclado tradicionales (cortos), para proporcionar un producto vulcanizado con características tecnológicas suficientemente buenas. La fracción de alto peso molecular, necesaria para la transmisión de la energía del trabajo es excesiva, dando como resultado un rendimiento reducido del proceso, 20 porque el material tiene tendencia a la rotura, reduciendo por consiguiente la fuerza de cizallamiento, durante la etapa de mezclado. De este modo, los fragmentos de alto peso molecular, aunque por una parte favorecen la dispersión, por otra parte, necesitan una etapa de incorporación más larga (humectación) y por consiguiente, tiempos de mezclado aumentados.

25 Una vez se han establecido en la práctica los límites variables de alto peso molecular, se deduce que no es posible eliminar dicha fracción sin eliminar simultáneamente la fracción complementaria de bajo peso molecular: debe recordarse que 30 el material tiene una distribución de peso molecular razonablemente simétrica alrededor de un peso molecular central, y que su viscosidad Mooney es por lo general igual a 40-50; por consiguiente es obvio que con una distribución amplia del peso molecular, se tendrían tanto bajos como altos pesos moleculares, cuando los anteriores actuaran como plastificantes (componente viscoso) y los últimos, como ya se mencionó, como componentes elásticos. La reducción o eliminación de las fracciones de alto y bajo peso 35 molecular, que llevan teóricamente hacia una distribución de Poisson, daría lugar a un polímero sin plastificantes internos, por consiguiente durante el tratamiento que presenta el comportamiento definido en la técnica como "caseoso" o "seco" en función del peso molecular; otra característica negativa de dichos tipos de material es la aparición del denominado fenómeno del "flujo frío" en el que los fardos de caucho tienen tendencia a 40 fluir durante sus típicos tiempos de almacenaje, y por consiguiente se vuelven deformes, haciendo imposibles utilizarlos en sistemas de alimentación de la línea de transformación automatizada.

45 El problema de obtener un material con suficiente elasticidad, pero no procediendo esta última de la presencia de pesos moleculares lineales altos, se correlaciona con una distribución amplia del peso molecular (por ejemplo  $M_w/M_n > 3,5$ ) puede superarse mediante la introducción de un número suficiente de ramificaciones en la cadena molecular.

5 La ramificación de un polímero lineal natural únicamente puede conseguirse mediante una operación después de la modificación; en la presente memoria, por la definición "naturalmente lineal" se entiende una macroestructura, cuyo sistema catalítico de referencia es incapaz de producir ramificaciones durante la propagación de la cadena cinética.

10 Aparte de las técnicas para introducir ramificaciones en la cadena molecular, que se presentan a continuación, resulta evidente que, dado que se trata de de una modificación posterior, deben introducirse modificaciones en un polímero con una arquitectura molecular adecuada con objeto de conseguir el fin de obtener un material procesable, a partir del cual obtener una goma vulcanizada con buenas características dinámicas. En otras palabras, sería perjudicial producir ramificación (y por consiguiente elasticidad) en un polímero con distribución de alto peso molecular (y por consiguiente ya elástico debido a las fracciones de alto peso molecular) que por otra parte son inútiles.

15 Un procedimiento para conseguir la modificación posterior mencionada anteriormente de polidienos se describe en el documento US-A-5.567.784, en el que el polibutadieno se trata con un compuesto de azufre seleccionado de entre  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$ ,  $SOCl_2$ , preferentemente  $S_2Cl_2$ . Este tratamiento está precedido por una etapa en la que se desgasifica la mezcla de reacción, eliminando de este modo los componentes de bajo punto de ebullición de la mezcla de reacción, particularmente, los monómeros de dieno sin reaccionar.

25 Sin embargo, el procedimiento mencionado anteriormente adolece del inconveniente de introducir enlaces -S-S-, que puede romperse durante el tratamiento del polidieno.

30 Otros ejemplos son el documento EP-A-1 099 710 que describe un polímero de dieno conjugado producido polimerizando continuamente monómero dieno con un catalizador específico, presentando dicho polímero un contenido de enlace *cis*-1,4 no inferior al 85%.

35 Además, el documento EP-A-0 957 115 da a conocer un polímero de dieno producido polimerizando continuamente el monómero dieno con un sistema catalítico especificado, que tiene una actividad de polimerización elevada para un compuesto de dieno conjugado.

40 El artículo de Quirk R.P. *et al.*, "Butadiene Polymerization using neodymium versatate based-catalysts: catalyst optimization and effects of water and excess versatic acid" Polymer, Elsevier Science Publishers B.V., vol. 41, nº 15, julio de 2000 (2000-07), págs. 5903-5908, da a conocer la polimerización de 1,3-butadieno con un sistema catalítico ternario (versatato)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>/Al(i-Bu)<sub>2</sub>H.

45 El documento EP-A-0 945 482 da a conocer la composición de caucho para un neumático probado que comprende un componente de caucho que comprende un caucho sintético a base de dieno o una mezcla de un caucho sintético a base de dieno y caucho natural.

Por último, el documento IT-MI 20040076 resuelve el problema utilizando un

agente de acoplamiento seleccionado de entre los peróxidos. Esta técnica es muy eficaz pero adolece de un inconveniente, porque las cadenas de peso molecular más elevado se acoplan preferentemente. De este modo la relación  $M_w/M_n$  no se reduce y las fracciones de peso molecular menor están todavía presentes.

5

Un procedimiento que resuelve los inconvenientes mencionados anteriormente se ha descubierto actualmente.

10

Según esto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones que presenta las características siguientes:

15

\*\* un valor del índice de ramificación ( $g_M$ ) inferior a 1, preferentemente entre 0,92 y 0,99, aún más preferentemente entre 0,93 y 0,97;

20

\*\* un valor del coeficiente de amortiguación ( $\tan \alpha$ ), definido como la tangente trigonométrica de la relación entre el módulo viscoso ( $G''$ ) y el módulo elástico ( $G'$ ) [ $\tan \alpha = G''/G'$ ] medido a 0,1 Hz, 100°C y 1% de tensión, entre 0,80 y 1,40, preferentemente entre 0,90 y 1,30;

25

\*\* una viscosidad Mooney inferior a 49, preferentemente entre 35 y 48, aún más preferentemente entre 39 y 46;

\*\* una relación  $M_w/M_n$  inferior a 2,5, preferentemente entre 2,0 y 2,4, aún más preferentemente entre 2,1 y 2,2;

30

\*\* un porcentaje de unidad 1,4-*cis* mayor del 93%, preferentemente mayor del 94%, aún más preferentemente entre el 95% y 99%;

el procedimiento mencionado anteriormente comprende las etapas siguientes:

35

(a) polimerización del butadieno en presencia de disolventes orgánicos en presencia de un sistema catalítico que comprende (a1), un derivado de neodimio seleccionado entre carboxilatos de neodimio, estando los susodichos carboxilatos de neodimio desprovistos de agua y de grupos-COOH; (a2) un alquilaluminio de fórmula general (Ia)  $AlR^4_3$  o (Ib)  $AlH_nR^{4-3-n}$  en la que "n" está comprendida entre 1 y 2 y  $R^4$ , que es idéntico o diferente uno del otro, representan un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono; (a3) un derivado de órgano-aluminio que contiene por lo menos un átomo de halógeno preferentemente cloro;

40

dando lugar la susodicha primera etapa a un polibutadieno lineal ( $g_M = 1$ ) con un contenido de la unidad 1,4-*cis* mayor del 93%, y una relación  $M_w/M_n$  inferior a 2,5, preferentemente entre 2,0 y 2,4, aún más preferentemente entre 2,1 y 2,2;

45

(b) tratamiento de la solución de polímero obtenida al término de la etapa (a) con un agente de acoplamiento, obteniendo de este modo polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones, que tiene las mencionadas características anteriores;

(c) recuperación del contenido con bajo contenido en ramificaciones obtenido al

término de la etapa (b); caracterizándose el procedimiento mencionado anteriormente porque el agente de acoplamiento se selecciona de entre:

- 5
- (i) aceites naturales insaturados, que pertenecen preferentemente a la clase de triglicérido de ácido graso insaturado;
  - (ii) oligómeros de butadieno y/o isopreno;
  - 10 (iii) copolímeros de butadieno y/o isopreno con monómeros de vinilareno, preferentemente copolímeros de butadieno-estireno;

estando presentes las insaturaciones en los compuestos (i)-(iii) por lo menos parcialmente sustituidas con grupos seleccionados de entre epóxidos, anhídridos y ésteres, preferentemente en epóxidos y anhídrido succínico.

15 El parámetro  $g_M$  (véase la sección experimental para la definición del mismo) es un índice del grado de linealidad (o no) de la cadena de polibutadieno. Un valor de  $g_M$  igual a 1 es característico de una estructura lineal; los valores inferiores a 1 son típicos de polímeros ramificados. Cuanto menor sea el valor de  $g_M$ , mayor será el grado de ramificación de la cadena polimérica.

20 El término “viscosidad Mooney” significa la viscosidad del polímero medida a 100°C con anchura (L) del rotor precalentado durante 1 minuto y que realiza la medición durante 4 minutos según el método ASTM D 1646.

25 En la etapa (a) el butadieno está presente en una concentración comprendida entre 5 y 40% en peso, preferentemente entre 10 y 25% en peso. Resulta preferido utilizar butadieno destilado, opcionalmente tratado con tamices moleculares y/o alúmina activada.

30 Con relación a los carboxilatos de neodimio, en las formas de realización preferidas, se seleccionan de entre versatato de neodimio, pivalato de neodimio y 2-etilhexanoato de neodimio. Aparte del tipo carboxilato, es importante que el carboxilato de neodimio esté exento, analíticamente hablando, de agua procedente de impurezas y de grupos carboxilo libres. El carboxilato de neodimio se utiliza en cantidades comprendidas entre 0,1 y 10 mmoles por 1.000 g de butadieno que ha de polimerizarse. Cuando la cantidad es inferior a 0,1 mmoles, la velocidad de reacción se reduce a valores inaceptables, mientras que, cuando la cantidad excede de 10 mmoles, la concentración de catalizador es demasiado alta y el peso molecular medio del producto resultante es demasiado bajo para ser utilizado. Preferentemente, el carboxilato de neodimio se utiliza entre cantidades comprendidas entre 0,5 y 5 mmoles x 1.000 g de monómero.

45 Con relación a los compuestos (a2), o más bien los alquilos de aluminio de fórmula general (Ia)  $AlR^4_3$  o (Ib)  $AlH_nR^{4-n}_3$  en la que “n” está comprendido entre 1 y 2,  $R^4$  representa un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, siendo ejemplos típicos trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-isopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-t-butilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, triciclohexilaluminio, trioctilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de di-isobutilaluminio, hidruro de dihexilaluminio, hidruro de di-isohexilaluminio, hidruro de dioctilaluminio, hidruro de diisooctilaluminio,

dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio y dihidruro de isobutilaluminio. De entre los compuestos de órgano-aluminio mencionados anteriormente, resultan preferidos trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, hidruro de dietilaluminio y hidruro de di-isobutilaluminio.

5 Con relación a los derivados de órgano-aluminio que contienen por lo menos un átomo de halógeno (a3), éstos son preferentemente derivados de órgano-aluminio de bromo o cloro, aún más preferentemente derivados de órgano-aluminio de cloro. Los ejemplos típicos e compuestos clorados de órgano-aluminio son: cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de dietilaluminio, dibromuro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio.

10 La relación entre los componentes (a1) y (a2) normalmente está comprendida entre 1/0,5 y 1/30, preferentemente entre 1/2 y 1/15.

15 La relación entre los componentes (a1) y (a3) normalmente está comprendida entre 1/0,5 y 1/10, preferentemente entre 1/1 y 1/5.

20 Con relación al disolvente utilizado en la etapa (a), éste se selecciona de entre los disolventes orgánicos inertes deshidratados previamente tales como los hidrocarburos alifáticos saturados, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano; hidrocarburos alicíclicos saturados, por ejemplo, ciclopentano y ciclohexano; monoolefinas tales como 1-buteno y 2-buteno; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno y xileno. En una forma de realización preferida, el disolvente se selecciona de entre hidrocarburos alifáticos saturados. Como se mencionó ya, el disolvente debe ser tan anhidro como sea posible y desprovisto de cualquier sustancia protogénica. La destilación seguida del tratamiento sobre perlas de alúmina y tamices moleculares de 3 Å y 4 Å es suficiente para obtener un disolvente adecuado.

30 La reacción de la etapa (a) puede ser realizada en condiciones adiabáticas o isotérmicas. En cualquier caso, la temperatura durante la etapa (a) puede estar comprendida entre 20 y 120°C, preferentemente entre 25 y 95°C.

35 Los tiempos de reacción pueden oscilar dependiendo de las condiciones de operación. Únicamente a título de ejemplo, durante la etapa (a), la conversión completa se obtiene en 1 a 1,5 horas a temperatura de 60°C; a temperatura mayores la velocidad de reacción aumenta y las conversiones se completan en tiempos más cortos, por ejemplo en 30' a 80°C.

40 Debe observarse que no es necesario que, al término de la etapa (a) la conversión del butadieno aumente hasta el 99%; el límite está únicamente ligado a las dificultades e inconveniencias probables en el manejo de una conversión excesivamente baja. Sin embargo, los sistemas catalíticos utilizados son muy activos y naturalmente proporcionan niveles de protección en exceso del 98%.

45 Todavía durante la etapa (a) el grado de polimerización y por consiguiente el número de cadenas de polímero "vivas" presentes en el sistema, se regula actuando sobre la relación  $v = BDE/(Nd + Al/n)$ . La cantidad de Nd determina la velocidad de la reacción, y está generalmente comprendida entre 1 y 2,5 moles/kg de monómero, y se selecciona dependiendo de las condiciones de operación prefijadas; en el caso de que se requieran

5 velocidades de reacción altas, entonces se utilizarán cantidades mayores del componente (a1), posiblemente aumentando la relación (a1)/(a2), mientras se mantiene la relación (a1)/(a3) dentro del intervalo indicado. El valor "n" depende de la temperatura y es igual a aproximadamente 3 para las reacciones de polimerización isotérmica realizadas a 60°C, por debajo de un valor de 1 para las reacciones de polimerización realizadas a temperaturas hasta de 100°C.

10 Todavía haciendo referencia a la etapa (a), en una forma de realización preferida, el componente (a1) se añade como el último ingrediente a la mezcla de reactivos. En el caso de que se utilice un reactor discontinuo, entonces la cantidad medida del componente (a1) se añade a la mezcla constituida por el disolvente, monómero, componente (a2) y componente (a3).

15 En el caso cuando el polímero se prepara en un reactor continuo, entonces el componente (a1) se alimenta preferentemente tan próximo al reactor de polimerización como sea posible, de otro modo, aún más preferentemente, dentro del propio reactor de polimerización.

20 Durante la terminación de la etapa (a) la solución del polímero se trata (etapa b) con el agente de acoplamiento.

25 En la forma de realización preferida, el agente de acoplamiento mencionado anteriormente, disuelto en uno o más de los hidrocarburos compatibles con el disolvente de polimerización, puede añadirse en la mezcla de reacción mientras emerge de la etapa (a). La temperatura de la etapa (b) está comprendida entre 20 y 150°C, preferentemente entre 70 y 120°C. La reacción entre el efluente de la etapa (a) y el agente de acoplamiento sucede en periodos rápidos, muy breves, normalmente en menos de 15 minutos.

30 Debe observarse que el procedimiento de la presente invención permite la alimentación del agente de acoplamiento en la solución de polímero, todavía activa (etapa b), sin ninguna desactivación anterior de la misma utilizando, por ejemplo, ácido esteárico como en la solicitud de patente US-A-5.567.784.

35 Haciendo referencia al agente de acoplamiento utilizado en la etapa (b), resulta preferida la alimentación en una solución de hidrocarburo, la solución mencionada anteriormente que ha sido opcionalmente tratada, a fin de reducir tanto como sea posible (o incluso eliminar) cualquier resto de agua, aire o sustancias capaces de reaccionar con los compuestos órgano metálicos presentes en la solución de polímero que sale de la etapa (a).

40 Los ejemplos típicos de agentes de acoplamiento utilizados en la presente invención son los aceites de semillas epoxidados, polibutadienos epoxidados, polibutadieno maleinizado y copolímeros de estireno-dieno epoxidados o maleinizados.

45 Los aceites de semillas están constituidos por triglicéridos de ácido graso mono o poliinsaturado, estando obviamente los insaturados posiblemente epoxidados o tratados con anhídrido maleico. Entre los aceites de semillas epoxidados particularmente adecuados para su utilización como agentes de acoplamiento descritos en la presente invención, se incluyen los que tienen porcentajes considerables de ácidos grasos

poliinsaturados (> 45%), particularmente el ácido linoleico y  $\alpha$ -linoleico.

Con esta finalidad, son particularmente adecuados, por ejemplo, el aceite de soja, aceite de semillas de girasol, aceite de linaza y el aceite de semillas de algodón.

5

La utilización del aceite de soja epoxidado (P.M. 974) comercializado como Epoxol® D65 por FASI S.p.a. (contenido en oxígeno oxiránido de 6,3%, igual a 3,8 grupos epóxido/molécula) se describe con detalle en los ejemplos experimentales siguientes. El aceite de soja es una mezcla de ésteres de glicerol con ácido oleico (C18 con 1 enlace insaturado), ácido linoleico (C18 con 2 enlaces insaturados), ácido  $\alpha$ -linoleico, ácido palmítico y ácido esteárico (C16 y C18 respectivamente, ambos saturados).

10

Los oligómeros de butadieno o isopreno o los copolímeros de dichos dienos con compuestos de vinilareno, particularmente estireno, funcionalizados con grupos epóxido o anhídrido pueden utilizarse asimismo como agentes de acoplamiento.

15

La introducción de grupos epóxido puede suceder directamente durante la síntesis, al realizar la polimerización de los dienos en presencia de peróxido de hidrógeno; en tales condiciones, los oligómeros se caracterizan por grupos hidroxilo terminales. La utilización de un polibutadieno epoxidado (P.M. 1350) con grupos hidroxilo terminales, que tienen 2,9 grupos epóxido por cadena, comercializados bajo la denominación Poly bd<sup>R</sup> 600E por Sartomer se describe con detalle en los siguientes ejemplos experimentales.

20

Como ya se mencionó, el agente de acoplamiento puede seleccionarse también a partir de resinas que contienen anhídrido succínico, obtenidas haciendo reaccionar con anhídrido maleico. Particularmente, dichas resinas maleinizadas pueden contener de 2 a 11 grupos de anhídrido succínico por molécula, cuyo peso molecular está comprendido entre 2.000 y 15.000, estando dicha resina compuesta por polibutadieno, poli-isopreno o copolímeros de dichos dienos o copolímeros con estireno. Un ejemplo no limitativo de este tipo de material está constituido por resina Ricon<sup>R</sup> comercializada por Sartomer.

25

30

Particularmente, se describe en los ejemplos la utilización de la resina Ricon<sup>R</sup> 130MA8 (P.M. 2700), constituida por polibutadieno, que contiene 2 grupos de anhídrido succínico por cadena.

35

En la forma de realización preferida, los compuestos (i) a (iii) contienen numerosos grupos funcionales, seleccionados de entre los descritos anteriormente, de por lo menos 1,5, preferentemente de 2 a 6 por molécula.

40

Además, resulta preferido que el agente de acoplamiento utilizable durante la etapa (b) del procedimiento de la presente invención esté presente en cantidades comprendidas entre 0,1 y 0,6 equivalentes, preferentemente entre 0,2 y 0,4 equivalentes, con respecto al número de cadenas de polímero presentes en el sistema.

45

La etapa (c) está constituida por la recuperación del polibutadieno ligeramente ramificado obtenido al término de la etapa (b), preferentemente en toda una operación conocida como "ultrarrápida"; la rápida reducción de la presión produce la pérdida del monómero residual y algo de disolvente por evaporación, aumentando por consiguiente la concentración de polímero en la solución: esta operación se realiza al término de la etapa

(b) y se produce utilizando técnicas convencionales; a continuación sigue el enfriamiento del sistema catalítico utilizando sustancias próticas, por ejemplo agua.

5 Con respecto al procedimiento descrito en la solicitud de patente US-A-5.567.784, el procedimiento de la presente invención permite la obtención de polibutadieno ramificado sin utilizar ningún compuesto sulfurado.

10 El polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones obtenido según el procedimiento de la presente invención tiene características reológicas tales como para optimizar su comportamiento durante el mezclado con cargas de refuerzo.

15 Más específicamente, determinados butadienos obtenidos según el procedimiento de la presente invención son particularmente interesantes, porque pueden reducir significativamente ciclos de tratamiento, entendiéndose que son procesos de adición de carga y posterior extrusión. Por consiguiente, los polibutadienos mencionados anteriormente de la presente invención, se muestran particularmente útiles como componentes elastoméricos en mezclas vulcanizables.

20 Por consiguiente, la presente invención se refiere además a mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre que contienen polibutadienos que tienen un contenido en unidad 1,4-*cis* superior a 93%, preferentemente superior a 94%, todavía más preferentemente del 95% al 99%; estando caracterizado el polibutadieno mencionado anteriormente por las siguientes propiedades:

- 25 (x) un índice de polidispersión entre 2,0 y 2,3, preferentemente entre 2,1 y 2,2;  
(xi) un valor de  $\tan \alpha$  entre 0,8 y 1,40, preferentemente entre 0,9 y 1,30;  
(xii) un valor de  $g_M$  entre 0,92 y 0,99, preferentemente entre 0,93 y 0,97;  
(xiii) una viscosidad Mooney entre 35 y 48, preferentemente entre 39 y 46.

30 Estos parámetros se determinan según los procedimientos descritos en el párrafo posterior.

35 En la mezcla de la presente invención el componente elastómero puede estar constituido solamente por el polibutadieno mencionado anteriormente, o en parte por el polibutadieno mencionado anteriormente y en parte por otros elastómeros.

40 Por ejemplo, el polibutadieno mencionado anteriormente puede mezclarse con caucho natural o con copolímeros estadísticos de estireno-butadieno obtenidos por polimerización aniónica o a base de radicales en emulsión con composiciones de estireno hasta del 70%.

Sin embargo, resulta preferido que la fracción elastomérica contenga por lo menos 60% del polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones de la presente invención.

45 Las mezclas de la presente invención pueden utilizarse en la preparación de bandas de rodadura de neumáticos para automóviles, o para la fabricación de la sección de la pared de la llanta que entra en contacto con el aro de la rueda; en este último caso resultan preferidas las mezclas en las que el principal constituyente, sino el único, está constituido por el polibutadieno de la presente invención junto con un alto contenido de

carga de refuerzo, generalmente constituido por negro de humo.

5 Como es conocido por los expertos en la materia, las mezclas mencionadas anteriormente, por razones de economía y/o factibilidad en el tratamiento posterior, se mezclan normalmente con cargas de refuerzo (por ejemplo negro de humo y sílice) hasta un máximo del 50% en peso, preferentemente, hasta un máximo del 30% en peso y/o plastificantes, aceites aromáticos, nafténicos o parafínicos, o ceras de parafina, hasta un máximo del 60% en peso.

10 Por consiguiente, las mezclas de la presente invención comprenden, entre el componente elastomérico negro de humo, cargas minerales, plastificantes y aditivos de vulcanización.

15 A título de ejemplo, el componente elastomérico total de la mezcla que forma el asunto de la invención se considera igual a 100 partes, las partes restantes de la mezcla se identifican de este modo:

- 20 \*\* de 20 a 350 partes de negro de humo, preferentemente entre 50 y 200;
- \*\* de 0 a 200 partes, preferentemente de 0 a 50 partes de carga mineral, preferentemente seleccionada de entre carbonato cálcico, caolín, sílice y talco;
- 25 \*\* de 0 a 150 partes, preferentemente de 25 a 90 partes de plastificante; por ejemplo aceites minerales de varias composiciones, en parte aromáticos, nafténicos y parafínicos y cera de parafina;
- \*\* de 0 a 2 partes de aditivo del proceso (coadyuvante), prefiriéndose ácido esteárico y polietilenglicol;
- 30 \*\* de 0 a 5 partes de antioxidante;
- \*\* de 0 a 10 partes de óxido de zinc o de plomo;

35 El negro de humo utilizado en la mezcla puede ser de tipo HAF, ISAF o SAF. Más específicamente, el negro de humo debería tener una absorción de yodo no inferior a 60 mg/g y una absorción de ftalato de dibutilo no inferior a 80 ml/100 gramos.

40 Además, se utilizan agentes vulcanizantes, bien conocidos por los expertos en la materia y utilizados para la vulcanización de mezclas a base de polibutadieno, preferentemente azufre. Éste último se utiliza en cantidades comprendidas entre 0,1 y 3 partes en peso, preferentemente entre 0,5 y 2 partes en peso por 100 partes de composición elastomérica.

45 Asimismo pueden utilizarse aceleradores de vulcanización, por ejemplo compuestos derivados de tiazol, por ejemplo "M" (2-mercaptobenzotiazol), "CZ" (N-ciclohexil-2-2-benzotiazil sulfenamida), TBBS y N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida. Dichos aceleradores de vulcanización están normalmente presentes en cantidades comprendidas entre 0,1 y 5 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 3 partes en peso con respecto a la composición elastómera.

Dichos agentes de vulcanizantes pueden añadirse tanto durante la primera etapa de mezclado como, preferentemente, durante la etapa posterior: sin embargo la elección del sistema de vulcanización y de la metodología de alimentación depende del tipo del equipo y de la tecnología utilizada durante la etapa del mezclado.

La mezcla de la presente invención se obtiene por mezclado en una maquina de mezcla, por ejemplo, utilizando mezcladores internos (por ejemplo, Brabender), a continuación se conforma y se vulcaniza.

Los ejemplos siguientes se describen en orden para ayudar a comprender mejor la presente invención. En el siguiente apartado experimental, el término modificación posterior significa la etapa (b) del procedimiento de la presente invención, es decir la reacción del polibutadieno lineal con el agente de acoplamiento.

## **EJEMPLOS**

### **DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA**

Determinación según el método Karl-Fischer

### **DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS -COOH PRESENTES EN EL CARBOXILATO DE NEODIMIO**

Determinación por espectroscopia I.R.

### **CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS**

En los polímeros se realizan normalmente las determinaciones analíticas siguientes:

- **Viscosidad Mooney**, según el método ASTM D 1646

### **Análisis IR de la microestructura (contenido *cis*)**

El método se basa en el cálculo de la relación entre la intensidad de las bandas atribuibles a los isómeros 1,4-*trans* y 1,2-vinilo y a una banda de referencia (patrón interno) que se sitúa a  $1.312\text{ cm}^{-1}$  (L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol. 1, Tercera Edición, Chapman y Hall). El contenido en 1,4-*cis* se determina por la diferencia desde 100. La preparación de la muestra se realiza en una película de polibutadieno obtenida a partir de una solución, evaporada en una ventana de KBr.

• **Determinación de la distribución del peso molecular (MWD)**, según el método actualmente en uso mediante SEC-cromatografía por exclusión de tamaño (GPC) en tetrahidrofurano a  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , utilizando una columna PL-MIXED A (x 4) y determinación del peso molecular según el método de calibración universal ( $k = 0,000457\text{ dl/g}$  y  $0,693$ ).

- **Determinación del peso molecular medio y medición del grado de**

**ramificación por la técnica SEC/MALLS**, según un método interno extraído del trabajo descrito en la nota de solicitud, nº 9, Wyatt Technology y Pavel Kratochvil, Classical Light Scattering from Polymer Solutions, *Polymer Science Library*, 5, Elsevier Science Publishers B. V. 1987. Acoplado un detector de dispersión de luz de laser multiángulo (MALLS) con un sistema de exclusión tradicional SEC/RI (cromatografía de exclusión por tamaño con detección del índice de refracción), es posible medir simultánea y absolutamente el peso molecular y el radio de giro de las macromoléculas que se separan en el sistema cromatográfico; de hecho la cantidad de luz difundida por una especie macromolecular en solución puede utilizarse directamente para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular de la dispersión se correlaciona directamente con las dimensiones medias de la molécula en solución. La ecuación básica utilizada es la siguiente:

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2c \quad 1)$$

en la que:

- $K^*$  = constante óptica, que depende de la longitud de onda de la luz utilizada, en el polímero  $dn/dc$  y en el disolvente utilizado
- $M_w$  = peso molecular medio ponderado
- $c$  = concentración de la solución de polímero
- $R_\alpha$  = intensidad de la luz difundida medida a un ángulo  $\alpha$
- $P_\alpha$  = función que describe la variación angular de la luz difundida
- $A_2$  = segundo coeficiente del virial del disolvente, igual a 1 para un ángulo  $\alpha$  igual a 0,

Para concentraciones muy bajas (típicas de un sistema SEC) la ecuación 1 se reduce a

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad 2)$$

y realizando la medición a numerosos ángulos, la extrapolación al ángulo nulo de la función  $K^*c/R_\theta$  en función de  $\sin^2\alpha/2$  da el peso molecular directamente a partir del valor de intersección y del radio de giro de la pendiente.

Además, dado que esta medición se realiza para cada "sección" del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como del radio de giro.

Las dimensiones macromoleculares en solución se correlacionan directamente con su grado de ramificación: a un peso molecular igual, cuanto más pequeñas sean las dimensiones de la macromolécula con respecto a la molécula lineal correspondiente,

mayor será entonces el grado de ramificación; la información en relación con la macroestructura de un polímero se deduce cuantitativamente evaluando el índice de ramificación  $g_M$ , definido para cada macromolécula, como la relación del radio de giro medio cuadrático de la macromolécula ramificada y el de la macromolécula lineal, para un peso molecular igual:

$$g_{M_i} = \left[ \frac{\langle r^2 \rangle_b}{\langle r^2 \rangle_l} \right]_{M_i} \quad (3)$$

El índice medio de ramificación  $g_M$ , representa la media de dicha relación en función de la distribución de las masas moleculares, y está comprendido entre 0 y 1.

### **Determinación de las características viscoelásticas de los polímeros lineal y modificado**

Los polímeros lineales (A, B, C, D, E), preparados solamente según la primera etapa del procedimiento de la presente invención, y los correspondientes polímeros ramificados, obtenidos según el procedimiento de la presente invención (AM1, AM2, AM3, BM1, BM2, BM3, CM1, CM2, CM3, DM1, DM2, DM3, EM1, EM2, EM3), se caracterizan por el análisis dinámico-mecánico midiendo el factor de amortiguación, es decir, la  $\tan \alpha$  a 0,01 Hz, 100°C y 1% de tensión.

La medición de la  $\tan \alpha$  permite la evaluación del efecto combinado de la distribución de peso molecular y la presencia de ramificación: valores de  $\tan \alpha$  bajos ( $<1$ ) son típicos de un polímero con características elásticas mayores que las de un polímero con la  $\tan \alpha$  ( $>1$ ). La contribución de pesos moleculares elevados (véase los polímeros A, AM1, AM2 y AM3) da como resultado buena elasticidad, perjudicial sin embargo para una etapa de humectación rápida de la carga: la eliminación de los pesos moleculares altos (véase los polímeros B, C, D, E) estimula la humectación más rápida, pero no la eficacia de la dispersión: a pesos moleculares iguales, la introducción de ramificación (polímeros BM1, BM2, BM3, CM1, CM2, CM3, DM1, DM2, DM3, EM1, EM2, EM3), proporciona elasticidad ( $G'$  aumenta,  $\tan \alpha$  se reduce), favoreciendo de este modo la dispersión del negro de humo.

### **CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS**

Las mezclas se caracterizan de la manera siguiente:

- **Medición de la viscosidad Mooney según la ASTM D 1646** (se publica la media de tres mediciones).

- **Cálculo de  $\delta$  Mooney de la mezcla:** se calcula la diferencia entre la viscosidad Mooney del polímero como está y la de la mezcla (la Tabla publica la media de tres mediciones).

- **Determinación dinámico-mecánica del módulo elástico de la mezcla:**  $G'$  a 1 Hz, 100°C y 1% de tensión (se publica la media de tres mediciones).

Considerados en conjunto, los parámetros anteriores proporcionan una indicación válida de la velocidad de incorporación y del grado de dispersión de la carga dentro de la matriz del polímero.

## 5 **VERSATATO DE NEODIMIO UTILIZADO EN LA PREPARACIÓN DE LOS POLÍMEROS**

La síntesis del polímero se realiza utilizando cinco tipos de carboxilato Nd, particularmente tres tipos de versatato Nd: NdV<sub>3</sub>1, NdV<sub>3</sub>2, NdV<sub>3</sub>3, caracterizados por la presencia de diferentes cantidades de agua y de ácido versático libre, un pivalato Nd, NdL<sub>3</sub>4, y un Nd-2-etil-hexanoato NdL<sub>3</sub>5. Particularmente:

	<b>RCOOH/Nd (mol/mol)</b>	<b>H<sub>2</sub>O/Nd (mol/mol)</b>
NdV <sub>3</sub> 1	2	1
NdV <sub>3</sub> 2	0,3	0,05
NdV <sub>3</sub> 3	0	0
NdL <sub>3</sub> 4	0	0
NdL <sub>3</sub> 5	0	0

Se ha preparado NdV<sub>3</sub>1 haciendo reaccionar Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ácido versático en presencia de HCl en un disolvente hidrocarbonado de alto punto de ebullición, con eliminación parcial de agua por destilación al término de la reacción;

se ha preparado NdV<sub>3</sub>2 siguiendo las instrucciones de la solicitud de patente US-A-6.090.926;

se ha preparado NdV<sub>3</sub>3 secando una alícuota de la muestra NdV<sub>3</sub>2 a alto vacío a 60°C a fin de eliminar el ácido versático y el agua;

se han preparado NdL<sub>3</sub>4 y NdL<sub>3</sub>5, siguiendo las instrucciones de la solicitud de patente US-A-6.090.926 mencionada anteriormente, utilizando ácido pivalico y ácido 2-etil-hexanoico respectivamente, en lugar de ácido versático, y secando a alto vacío las muestras así obtenidas con el fin de eliminar los ácidos y el agua.

## **EJEMPLOS**

30

### **SÍNTESIS DE POLIBUTADIENOS A-E**

Las Tablas 1 y 2 publican las condiciones de preparación y las características pertinentes, respectivamente, de los polibutadienos.

35

#### **EJEMPLO COMPARATIVO 1 - Síntesis del polímero A en presencia del catalizador NdV<sub>3</sub>1**

40

Se alimentan 50 kg de un disolvente hidrocarbonado anhidro, constituido por una mezcla de hexanos, en un reactor de 100 litros, provistos de un mezclador y sistema de enfriamiento, y se lleva a una temperatura de 60°C. Al disolvente se le añaden en orden: 6.000 g de butadieno anhidro, solución de versatato de Nd tipo NdV<sub>3</sub>1 en disolvente

5 hidrocarbonado, correspondiente a 2,8 mmoles de Nd por 1.000 g de butadieno, DIBAH en un exceso molar de 8 veces sobre Nd y, por último, DEAC en un exceso molar de 3 veces sobre Nd. Después de 90', se considera terminada la reacción, y en una muestra de aproximadamente 10 litros, extraída del reactor, se evalúa la conversión al 98%; de esta alícuota de solución de polímero, después de la adición de antioxidante fenólico (Irganox<sup>R</sup> 1520, a una concentración final de 0,06% en peso en relación al polímero) el disolvente se elimina a continuación mediante inyección de vapor. El coagulado se seca en primer lugar por prensado en frío, y el secado se completa posteriormente en una prensa de rodillos a 80°C.

10 El valor  $M_w$ , medido por GPC (cromatografía de penetración en gel) tiene un valor de 380.000, mientras que el índice de dispersión  $M_w/M_n$  medido por GPC es igual a 3,8. Según el análisis MALLS, el polímero es lineal ( $g_M = 1$ ), el contenido en cis es del 97% y la viscosidad Mooney igual a 35.

15 La solución de polímero que permanece en el reactor de síntesis se trata con varios agentes de acoplamiento según los detalles publicados en los ejemplos 6, 7 y 8.

#### 20 **EJEMPLO COMPARATIVO 2 - Síntesis del polímero B en presencia del catalizador NdV<sub>3</sub>2**

25 En las mismas condiciones descritas para el ejemplo 1, la cantidad de versatato Nd tipo NdV<sub>3</sub>2 se reduce a 2,5 mmoles por 1.000 g de butadieno, además de la relación de DIBAH/Nd, que se ajusta a 3,6 y la relación DEAC/Nd, que se ajusta a 2,6. La velocidad de reacción aumenta de modo que, la conversión prácticamente completa, medida en una alícuota de 10 litros de solución de polímero (99,5%), se consigue en 60'. A esta solución se le añade 0,06% en peso, en relación al polímero, Irganox<sup>R</sup> 1520; y el disolvente se elimina de la misma manera que para el ejemplo 1. El análisis del polímero muestra algunas diferencias con respecto al polímero en el ejemplo 1. Particularmente, el  $M_w \times$  GPC es igual a 350.000 y el índice de dispersión es igual a 2,6.

30 La solución de polímero que permanece en el reactor de síntesis se trata con varios agentes de acoplamiento según los detalles descritos en los ejemplos 9, 10 y 11.

#### 35 **EJEMPLO 3 - Síntesis del polímero C en presencia del catalizador NdV<sub>3</sub>3**

40 En las mismas condiciones descritas para el ejemplo 2 y con las mismas cantidades de reactivos, utilizando sin embargo un versatato Nd tipo NdV<sub>3</sub>3 sólido, se prepara un polímero que tiene las características descritas en la Tabla 2. El versatato de neodimio NdV<sub>3</sub>3 se alimenta en la reacción pesando exactamente la cantidad de sólido que va a alimentarse en una ampolla, que posteriormente a continuación se rompe directamente dentro del reactor.

45 Además en este caso, la conversión, medida en una alícuota de 10 litros de la solución del polímero extraída del reactor de síntesis, se completa prácticamente después de 60' (99%). De esta manera, después de la adición de 0,06% en peso de Irganox<sup>R</sup> 1520, se recupera el polímero C (para su caracterización, véase la Tabla 2).

La solución de polímero que permanece en el reactor de síntesis se trata con varios agentes de acoplamiento según los detalles descritos en los ejemplos 12, 13 y 14.

5

#### **EJEMPLO 4 - Síntesis del polímero D en presencia del catalizador NdL<sub>3</sub>4**

En las mismas condiciones descritas para el ejemplo 2 y con las mismas cantidades de reactivos indicadas en la Tabla 1 (2,6 mmoles de Nd/kg de butadieno, relación molar DIBAH/Nd, igual a 3,6 y la relación DEAC/Nd, igual a 2,7) utilizando sin embargo un pivalato Nd tipo NdL<sub>3</sub>4 sólido, se prepara un polímero que tiene las características descritas en la Tabla 2. El pivalato de neodimio NdL<sub>3</sub>4 se alimenta a la reacción pesando exactamente la cantidad de sólido que va a alimentarse en un vial, que posteriormente a continuación se rompe directamente dentro del reactor.

15

Además en este caso, la conversión, medida en una alícuota de 10 litros de la solución del polímero extraída del reactor de síntesis, se completa prácticamente después de 60' (99%). Después de la adición de 0,06% en peso de Irganox<sup>R</sup> 1520, se recupera el polímero D.

20

La solución de polímero que queda en el reactor de síntesis se trata con varios agentes de acoplamiento según los detalles descritos en los ejemplos 15, 16 y 17.

25

#### **EJEMPLO 5 - Síntesis del polímero E en presencia del catalizador NdL<sub>3</sub>5**

En las mismas condiciones descritas para el ejemplo 2 y con las mismas cantidades de reactivos indicadas en la Tabla 1 (2,4 mmoles de Nd/kg de butadieno, relación molar DIBAH/Nd, igual a 3,7 y la relación DEAC/Nd igual a 2,4) utilizando sin embargo un 2-etil-hexanoato Nd tipo NdL<sub>3</sub>5 sólido, se prepara un polímero que tiene las características descritas en la Tabla 2.

30

El 2-etil-hexanoato de neodimio NdL<sub>3</sub>5 se alimenta a la reacción pesando exactamente la cantidad de sólido que va a alimentarse en un vial, que posteriormente a continuación se rompe directamente dentro del reactor.

35

Además en este caso, la conversión, medida en una alícuota de 10 litros de la solución del polímero extraída del reactor de síntesis, se completa prácticamente después de 60' (99%). Después de la adición de 0,06% en peso de Irganox<sup>R</sup> 1520, se recupera el polímero E.

40

La solución de polímero que permanece en el reactor de síntesis se trata con varios agentes de acoplamiento según los detalles descritos en los ejemplos 18, 19 y 20.

45

#### **EJEMPLOS 6 a 20b - Modificación posterior de los polibutadienos**

Los ejemplos siguientes se refieren a la modificación posterior de los polímeros A a E (etapa b del procedimiento de la presente invención) y la recuperación de los

polibutadienos modificada de este modo (etapa c del procedimiento).

5 Dicha modificación posterior se realiza añadiendo una solución de disolvente hidrocarbonado de una sustancia orgánica (P.M. 900-15.000) funcionalizada con grupos epóxido o carbonilo (anhídrido succínico) a la solución del polímero, en condiciones tales que el sistema catalítico y los terminales de la cadena son todavía activos y, en cualquier caso, la solución del polímero no ha entrado en contacto con el agua, aire o ninguna sustancia capaz de reaccionar con los compuestos organometálicos contenidos en ésta.

10 En los ejemplos se describe con detalle la utilización de aceite de soja epoxidado (P.M. 974) comercializado como Epoxol<sup>R</sup> D65 x Faci S.p.a. (contenido en oxígeno oxiránico de 6,3%, igual a 3,8 grupos de epóxido/molécula). El aceite de soja es una mezcla de ésteres de ácidos grasos, tales como ácido oleico, linoleico,  $\alpha$ -linoleico, palmítico y esteárico, con glicerol.

15 En los ejemplos se describe la utilización de un polibutadieno epoxidado (P.M. 1350), con grupos hidroxilo terminales, que tiene 3 grupos epóxido por cadena, comercializado con la denominación Poly bd<sup>R</sup> 600E por Sartomer.

20 Por último, se describe la utilización de la resina Ricon<sup>R</sup> 130MA8 (P.M. 2700), constituida por polibutadieno, que contiene 2 grupos de anhídrido succínico por cadena.

#### 25 **EJEMPLO COMPARATIVO 6 - Modificación posterior del polímero (A) para proporcionar el polímero AM1 modificado posteriormente**

30 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 1, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado y se trata a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción junto con la solución al 1% de aceite de soja epoxidado Epoxol<sup>R</sup> D65 (0,25 g de Epoxol<sup>R</sup> D65/1.000 g de butadieno) en hexano. Después de 10', se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido por adición de antioxidantes primarios (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundarios (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho respectivamente.

35 Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 45 (polímero AM1). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

#### 45 **EJEMPLO COMPARATIVO 7 - Modificación posterior del polímero (A) para proporcionar el polímero AM2 modificado posteriormente**

Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 1, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado y se trata a una temperatura de 90°C, alcanzada por la

5 solución de polímero al término de la reacción junto con una solución al 2,5% de polibutadieno epoxidado Poly bd<sup>R</sup> 600E (1 g de Poly bd<sup>R</sup> 600E/1.000 g de butadieno) en mesitileno. Después de 10', se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

10 Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 44 (polímero AM2). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

#### 15 **EJEMPLO COMPARATIVO 8 - Modificación posterior del polímero (A) para proporcionar el polímero AM3 modificado posteriormente**

20 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 1, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado y se trata a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción junto con una solución al 4% de solución de polibutadieno epoxidado Ricon<sup>R</sup> 130MA8 (1,2 g de Ricon<sup>R</sup> 130MA8/1.000 g de butadieno) en hexano. Después de 10 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

30 Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 45 (polímero AM3). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

#### 35 **EJEMPLO COMPARATIVO 9 - Modificación posterior del polímero B para proporcionar el polímero BM1 modificado posteriormente**

40 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 2, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado, donde, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción, se añade una solución al 1% de aceite de soja epoxidado Epoxol<sup>R</sup> D65 en una mezcla de hexanos. La relación de aceite epoxidado a butadieno de partida es 0,2 g/1.000 g de butadieno. Después de 10 minutos se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 46 (polímero BM1). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

5

**EJEMPLO COMPARATIVO 10 - Modificación posterior del polímero B para proporcionar el polímero BM2 modificado posteriormente**

Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 2, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción, se añade una solución al 2,5% de aceite de polibutadieno epoxidado Poly bd<sup>R</sup> 600E (1,1 g/1.000 g de polibutadieno) en un mesitileno. Después de 10 minutos se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

10

15

20

Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 45 (polímero BM2). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

25

**EJEMPLO COMPARATIVO 11 - Modificación posterior del polímero B para proporcionar el polímero BM3 modificado posteriormente**

Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 2, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción, se añade una solución al 4% de aceite de polibutadieno maleinizado Ricon<sup>R</sup> 130MA8 (1,3 g/1.000 g de butadieno) en una mezcla de hexanos.

30

35

Después de 10 minutos se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

40

Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 45 (polímero BM3). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

45

**EJEMPLO 12 - Modificación posterior del polímero C para proporcionar el polímero CM1 modificado posteriormente**

5 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la  
reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 3, se transfiere a un  
reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la  
solución de polímero al término de la reacción, se añade una solución al 1% de aceite de  
soja epoxidado Epoxol<sup>R</sup> D65 (0,2 g 1.000 g de butadieno) en una mezcla de hexanos.  
10 Después de 10 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho  
reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para  
destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del  
sistema catalítico. Esto es seguido por adición de antioxidantes primarios (Irganox<sup>R</sup> 565) y  
secundarios (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho respectivamente.

15 Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la  
separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa,  
el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 45 (polímero CM1). Las características  
moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

20

**EJEMPLO 13 - Modificación posterior del polímero C para proporcionar el polímero CM2 modificado posteriormente**

25 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la  
reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 3, se transfiere a un  
reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la  
solución de polímero al término de la reacción, se añade a una solución al 2,5% de  
polibutadieno epoxidado Poly bd<sup>R</sup> 600E (0,9 g/1.000 g) en mesitileno. Después de 10  
30 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de  
modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir  
cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema  
catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y  
secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

35

Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la  
separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa,  
el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 46 (polímero CM2). Las características  
moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

40

**EJEMPLO 14 - Modificación posterior del polímero C para proporcionar el polímero CM3 modificado posteriormente**

45 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la  
reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 3, se transfiere a un  
reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la  
solución de polímero al término de la reacción se añade una solución al 4% de solución de  
polibutadieno maleinizado Ricon<sup>R</sup> 130MA8 (1,2 g/1.000 g de butadieno) en una mezcla de

hexanos.

5 Después de 10 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

10 Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 43 (polímero CM3). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

15 **EJEMPLO 15 - Modificación posterior del polímero D para proporcionar el polímero DM1 modificado posteriormente**

20 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 4, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción, se añade una solución al 1% de aceite de soja epoxidado Epoxol<sup>R</sup> D65 (0,25 g/1.000 g de butadieno) en una mezcla de hexanos. Después de 10 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido por adición de antioxidantes primarios (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundarios (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho respectivamente.

30 Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 44 (polímero DM1). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

35 **EJEMPLO 16 - Modificación posterior del polímero D para proporcionar el polímero DM2 modificado posteriormente**

40 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 4, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción, se añade a una solución al 2,5% de polibutadieno epoxidado Poly bd<sup>R</sup> 600E (1 g/1.000 g de butadieno) en mesitileno. Después de 10 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

45 Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la

separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 45 (polímero DM2). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

5

**EJEMPLO 17 - Modificación posterior del polímero D para proporcionar el polímero DM3 modificado posteriormente**

10 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 4, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción se añade una solución al 4% de solución de polibutadieno maleinizado Ricon<sup>R</sup> 130MA8 (1,3 g/1.000 g de butadieno) en una mezcla de hexanos.

15

Después de 10 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

20

Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 45 (polímero DM3). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

25

**EJEMPLO 18 - Modificación posterior del polímero E para proporcionar el polímero EM1 modificado posteriormente**

30

Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 5, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción, se añade una solución al 1% de aceite de soja epoxidado Epoxol<sup>R</sup> D65 (0,2 g/1.000 g de butadieno) en una mezcla de hexanos. Después de 10 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido por adición de antioxidantes primarios (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundarios (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho respectivamente.

35

40

Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 46 (polímero EM1). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

45

**EJEMPLO 19 - Modificación posterior del polímero E para proporcionar el polímero EM2 modificado posteriormente**

5 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 5, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción, se añade a una solución al 2,5% de polibutadieno epoxidado Poly bd<sup>R</sup> 600E (0,9 g/1.000 g de butadieno) en mesitileno. Después de 10 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

15 Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 45 (polímero EM2). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

20

**EJEMPLO 20 - Modificación posterior del polímero E para proporcionar el polímero EM3 modificado posteriormente**

25 Una alícuota de 10 litros de solución de polímero, obtenida al término de la reacción realizada según los procedimientos descritos en el ejemplo 5, se transfiere a un reactor de 20 litros por separado, en el que, a una temperatura de 90°C, alcanzada por la solución de polímero al término de la reacción se añade una solución al 4% de solución de polibutadieno maleinizado Ricon<sup>R</sup> 130MA8 (1,2 g/1.000 g de butadieno) en una mezcla de hexanos. Después de 10 minutos, se completa la reacción y en el momento de la salida de dicho reactor de modificación posterior, la solución se trata con agua en un mezclador para destruir cualquier exceso de compuestos organometálicos que constituyen el residuo del sistema catalítico. Esto es seguido de adición de antioxidantes primario (Irganox<sup>R</sup> 565) y secundario (TNPP), 0,15 y 0,50% en peso referido al caucho, respectivamente.

35 Después de la eliminación del disolvente por adición de vapor a 105°C, la separación de los aglomerados húmedos y su posterior secado completo en una prensa, el polímero tiene una viscosidad Mooney igual a 45 (polímero EM3). Las características moleculares están descritas en las Tablas 3 y 4.

**Tabla 1** - Condiciones de polimerización

Polímero	T (0°C)	Tiempo (')	Tipo Nd	Nd*	DIBAH/Nd **	DEAC/Nd ***
Comp.A	60	90	NdV <sub>3</sub> 1	2,8	8	3
Comp.B	60	60	NdV <sub>3</sub> 2	2,5	3,6	2,6
C	60	60	NdV <sub>3</sub> 3	2,5	3,6	2,6
D	60	60	NdL <sub>3</sub> 4	2,6	3,6	2,7
E	60	60	NdL <sub>3</sub> 5	2,4	3,7	2,4

\* mmoles Nd/1.000 g butadieno

\*\* mol/mol

\*\*\* mol/mol

**Tabla 2** - Caracterización de polibutadienos no modificados (obtenidos al término de la etapa a)

Polímero	M <sub>w</sub> SEC	M <sub>n</sub> MALLS	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> SEC	g <sub>M</sub> MALLS	cis%	ml
Comp.A	380.000	402.000	3,8	1	97	33
Comp.B	350.000	360.000	2,6	1	96	35
C	320.000	341.000	2,2	1	94	34
D	308.000	328.000	2,2	1	95	33
E	315.000	335.000	2,2	1	96	35

**Tabla 3** - Caracterización de polibutadienos modificados posteriormente (obtenidos al término de las etapas b-c)

Polímero modificado abrev. <sup>n</sup>	Precursor del polímero	Agente de acoplamiento		M <sub>w</sub> MALLS	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> SEC	ml
		Tipo	Cantidad*			
Comp. AM1	Comp. A	Epoxol D65	0,25	430.000	3,7	45
Comp. AM2	Comp. A	Poly bd 600E	1	420.000	3,7	44
Comp. AM3	Comp. A	Ricon 130MA8	1,2	422.000	3,7	45
Comp. BM1	Comp. B	Epoxol D65	0,20	385.000	2,5	46
Comp. BM2	Comp. B	Poly bd 600E	1,1	380.000	2,5	45
Comp. BM3	Comp. B	Ricon 130MA8	1,3	377.000	2,5	45
CM1	Comp. C	Epoxol D65	0,20	367.000	2,1	45
CM2	Comp. C	Poly bd 600E	0,9	360.000	2,1	46
CM3	Comp. C	Ricon 130MA8	1,2	358.000	2,1	43
DM1	Comp. D	Epoxol D65	0,25	353.000	2,1	44
DM2	Comp. D	Poly bd 600E	1	350.000	2,1	45
DM3	Comp. D	Ricon 130MA8	1,3	348.000	2,1	45
EM1	Comp. E	Epoxol D65	0,20	358.000	2,1	46
EM2	Comp. E	Poly bd 600E	0,9	355.000	2,1	45
EM3	Comp. E	Ricon 130MA8	1,2	352.000	2,1	45

\* g de agente de acoplamiento/1.000 g de butadieno

**Tabla 4** - Caracterización de los polímeros tal cual y modificados posteriormente

Polímero	ml	$g_M$	$M_w/M_n$	$\tan \alpha$
Comp. A	35	1	3,8	0,89
Comp. AM1	45	0,95	3,7	0,83
Comp. AM2	44	0,95	3,7	0,80
Comp. AM3	45	0,95	3,7	0,82
Comp. B	34	1	2,6	1,33
Comp. BM1	46	0,95	2,5	0,91
Comp. BM2	45	0,95	2,5	0,92
Comp. BM3	45	0,95	2,5	0,91
Comp. C	34	1	2,2	1,38
CM1	45	0,96	2,1	0,98
CM2	46	0,96	2,1	0,97
CM3	43	0,97	2,1	1,10
Comp. D	33	1	2,2	1,46
DM1	44	0,97	2,1	1,02
DM2	45	0,97	2,1	1,05
DM3	45	0,98	2,1	1,08
Comp. E	35	1	2,2	1,40
EM1	46	0,96	2,1	0,96
EM2	45	0,96	2,1	0,98
EM3	45	0,97	2,1	1,00

5

Nota a la Tabla 4: Debe subrayarse que el valor para  $g_M$  está directamente correlacionado con el grado de ramificación introducido solamente si, como en este caso, el procedimiento de modificación posterior, y, por consiguiente el tipo de ramificación, son de mismo tipo.

10

#### COMENTARIOS A LA TABLA 4

La medición de la  $\tan \alpha$ , permite la evaluación del efecto combinado de la distribución del peso molecular y la presencia de ramificación: los valores menores de  $\tan \alpha$  son típicos de un polímero con mayores características elásticas. La contribución de los altos pesos moleculares (véase el polímero A) da como resultado buena elasticidad, pero sin embargo es perjudicial para la incorporación rápida de la carga (humectación). Sin embargo, la reducción en los altos pesos moleculares (véanse los polímeros B, C, D y E) estimula la humectación más rápida, pero no la eficacia de la dispersión. En su lugar, la introducción de ramificación en los polímeros de la presente invención proporciona elasticidad (reduciendo la  $\tan \alpha$ ) ayudando a la dispersión de la carga durante la preparación de la mezcla.

20

25

En el caso de los polímeros modificados posteriormente de la presente invención que tienen valores de  $M_w/M_n$  de 2,0 a 2,3, el intervalo del índice de dispersión estrecho permite la correlación del valor  $\tan \alpha$  con mayores o menores grados de ramificación. Los valores de  $g_M$  inferiores a 1 (índice directo de la presencia de ramificación) sigue este esquema solamente en los casos de polímeros que, habiéndose preparado de la misma manera, tienen el mismo tipo de ramificación y solamente se diferencian según la cantidad

de la misma.

### PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

5 Se describen las formulaciones de la mezcla, las condiciones de preparación y las caracterizaciones pertinentes.

10 A modo de comparación, se ha preparado una mezcla con un polibutadieno comercializado indicado por las letras RIF, cuyas características se describen en la Tabla 5:

**TABLA 5**

	<b>M<sub>w</sub> MALLS</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> (SEC)</b>	<b>g<sub>M</sub></b>	<b>ml</b>	<b>% <i>cis</i></b>	<b>Irganox 1520 (% en peso)</b>
RIF	397.000	2,6	0,85	46	96	0,06

15 El polímero RIF se ha sometido a extracción (dos alícuotas extraídas con metanol durante 40 horas), para la eliminación completa de los componentes extraíbles y, posteriormente, se somete a análisis de fluorescencia por rayos X (XRF). Los resultados obtenidos se han comparado con los de las otras dos alícuotas de polibutadieno tal cual, es decir, no sometidas a extracción.

20 Los siguientes resultados se obtienen para el polímero tal como es antes de la extracción (media de dos determinaciones):

<b>Elemento</b>	<b>[mg/kg]</b>	<b>[mmol/kg]</b>
Al	330	12,22
Nd	135	0,94
S	300	9,38
Cl	225	6,36

25 El polímero obtenido después de la extracción puso de manifiesto los siguientes resultados del análisis:

<b>Elemento</b>	<b>[mg/kg]</b>	<b>[mmol/kg]</b>
Al	220	8,15
Nd	110	0,76
S	5	2,97
Cl	115	3,25

30 Por consiguiente, la extracción en metanol ha eliminado parte del Cl y del S que contienen los compuestos, particularmente los que no están unidos a la macromolécula. Las partes de dichos elementos que están todavía presentes en el polímero extraído porque están unidas a la macromolécula, están básicamente en una relación molar unitaria, como cabía esperar de la presencia de un grupo que procede de la adición de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a un doble enlace C=C que pertenece a una cadena polimérica de polibutadieno [J.R. Shelton *et al.*, Proceeding of International Rubber Conference, Washington, D. C., (1959)].

35

La formulación de la mezcla utilizada está descrita en la Tabla 6.

**Tabla 6**

Polibutadieno	100 ppc (partes por 100 partes)
Negro de humo (N330)	50 ppc
Aceite MES	10 ppc
ZnO	4 ppc
6PPD	3 ppc
Ácido esteárico	3 ppc

5

\*\* Por las iniciales 6PPD se entiende N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil p-fenilendiamina, comercializada con la denominación Santoflex<sup>R</sup> 13.

10

La mezcla se prepara en un mezclador interno Brabender, con rotores Roller, cámara de 350 cm<sup>3</sup>, 30 rpm. La temperatura inicial es de 50°C, mientras que los tiempos de mezclado son iguales a 3' y 10'. El grado de dispersión de la carga y la velocidad con la que se dispersa, se evalúan combinando los resultados de la viscosidad Mooney y el modulo elástico G', medido en el mezclador a los puntos de tiempo 3' y 10': un valor de Mooney  $\delta$  excesivamente alto a los 10 minutos corresponde a una mezcla que es demasiado difícil de procesar y para la que 10 minutos de tratamiento son todavía insuficientes, mientras que una pequeña diferencia en  $\delta$  Mooney a los 3 minutos y 10 minutos indica un proceso de mezclado más rápido. En cualquier caso, la mejor dispersión de la carga se correlaciona con valores G' menores en 10 minutos. En la Tabla 7 se describen las mediciones realizadas en mezclas preparadas utilizando butadienos.

15

20

**Tabla 7**

Polímero	$\delta$ Mooney 3'	$\delta$ Mooney 10'	G' 10' kPa	Categoría *
Comp. A	35	25	360	d
Comp. AM1	40	30	370	d
Comp. AM2	39	31	370	d
Comp. AM3	41	30	365	d
Comp. B	28	26	410	c
Comp. BM1	26	24	350	a
Comp. BM2	25	23	340	a
Comp. BM3	24	23	350	a
Comp. C	28	27	390	c
CM1	23	22	320	e
CM2	23	21	290	e
CM3	24	22	290	e
Comp. D	29	27	370	c
DM1	23	22	320	e
DM2	23	21	280	e
DM3	22	21	300	e
Comp. E	30	29	380	c

Tabla 7 (continuación)

Polímero	$\delta$ Mooney 3'	$\delta$ Mooney 10'	G' 10' kPa	Categoría *
EM1	22	20	280	e
EM2	20	19	260	e
EM3	21	20	270	e
RIF	22	18	330	-

\* Atribuida según diferentes comportamientos de mezclado (véase los comentarios en relación con la tabla)

### COMENTARIOS A LA TABLA 7

Generalmente, es posible identificar cinco categorías distintas de polímeros según el comportamiento del mezclado:

- etapa de humectación rápida y dispersión óptima;
- etapa de humectación lenta y dispersión óptima;
- etapa de humectación rápida y dispersión insatisfactoria;
- etapa de humectación lenta y dispersión insatisfactoria;
- etapa de humectación más rápida que la categoría (a) y dispersión óptima.

Los polímeros con bajo contenido en ramificación con  $M_w/M_n$  comprendidos entre 2,4 y 2,7 (por ejemplo, los polímeros BM1, BM2 y BM3) pertenecen a la categoría (a). Dichos polímeros se caracterizan por valores de la  $\tan \alpha$  comprendidos entre 1,2 y 0,9 y  $g_M$  entre 0,95 y 0,99.

Los polímeros con alto contenido en ramificación con distribuciones estrechas de peso molecular, no ilustrados en el apartado experimental, pertenecen a la categoría (b).

Los polímeros lineales con distribuciones estrechas (por ejemplo, los polímeros B, C, D y E de la Tabla 5) con valores de  $M_w/M_n$  inferiores a 2,7 pertenecen a la categoría de polímero (c). Dichos polímeros se caracterizan por valores de  $\tan \alpha$  mayores de 1,2 y, obviamente,  $g_M = 1$ .

Los polímeros lineales o ramificados con distribuciones amplias de peso molecular (A, AM1, AM2, AM3) pertenecen a la categoría (d). Dichos polímeros se caracterizan por valores de  $\tan \alpha$  inferiores a 0,9 y  $M_w/M_n$  mayores de 2,7.

Los materiales caracterizados por  $M_w/M_n < 2,3$ ;  $0,9 < \tan \alpha < 1,2$ ;  $0,9 < g_M < 0,99$  (polímeros CM1, CM2, CM3, DM1, DM2, DM3, EM1, EM2, EM3) pertenecen a la categoría (e).

La Tabla 7 describe las mediciones  $\delta$  Mooney para las mezclas obtenidas después de 3 minutos y 10 minutos de mezclado.

Se cree que la categoría (e) es la más satisfactoria para la industria de transformación, ya que combina ciclos breves de tratamiento con dispersión óptima de la carga (y por consiguiente de refuerzo).

## VULCANIZACIÓN DE LAS MEZCLAS

5 El mismo protocolo para la preparación de las mezclas descritas anteriormente se utiliza como base para producir mezclas vulcanizadas. El azufre (agente vulcanizante) en cantidades de 1 ppc y un acelerador (TBBS, N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida), en cantidades de 1 ppc se añaden a la mezcla preparada después de 3' y 10' en el mezclador Brabender y se mezclan durante un periodo de otros 3', todavía en un mezclador Brabender. La vulcanización se realiza en una prensa, a una temperatura de 150°C, durante 40 minutos.

15 Una comparación entre las características de los productos vulcanizados preparados utilizando mezclas clasificadas según las categorías indicadas anteriormente, y la mezcla obtenida de la misma manera comenzando desde el polímero de referencia RIF, se describen a continuación .

En particular los polímeros utilizados son:

- 20 1. **BM1, BM2 y BM3** para la categoría a)
2. **EM1, EM2 y EM3** para la categoría e)
3. **B y C** para la categoría c)
4. **AM1, AM2 y AM3** para la categoría d)

25 Los resultados se describen en la Tabla 8

**Tabla 8**

	<b>Categoría</b>	<b>Carga de ruptura 10 minutos</b>	<b>Estiramiento para ruptura 10 minutos</b>	<b>tan <math>\alpha</math> 3 minutos **</b>	<b>tan <math>\alpha</math> 10 minutos **</b>
BM1	a	17,4 $\pm$ 0,9	510	0,145	0,146
BM2	a	17,3 $\pm$ 0,9	500	0,143	0,144
BM3	a	17,5 $\pm$ 0,9	510	0,144	0,145
EM1	e	17,2 $\pm$ 0,9	510	0,142	0,142
EM2	e	17,0 $\pm$ 0,8	520	0,143	0,143
EM3	e	17,1 $\pm$ 0,9	520	0,144	0,143
B	c	16,6 $\pm$ 0,8	490	0,159	0,156
C	c	16,1 $\pm$ 0,8	480	0,158	0,155
AM1	d	18,1 $\pm$ 0,9	530	0,158	0,146
AM2	d	18,2 $\pm$ 0,9	520	0,159	0,146
AM3	d	18,0 $\pm$ 0,9	530	0,158	0,145
RIF	-	17,8 $\pm$ 0,9	520	0,144	0,145

30 \*) según la ASTM D412

\*\*\*) tiempo en el mezclador

Las mediciones de tan  $\alpha$  se efectúan en los productos vulcanizados obtenidos empezando en las mezclas preparadas a los puntos de tiempo 3' y 10' en el mezclador: de esta manera, es posible medir el efecto de la duración del ciclo de mezclado en las

propiedades finales de producto vulcanizado.

A partir de la observación de los datos descritos de la Tabla 8, es evidente que los polímeros BM1, BM2, BM3 y EM1, EM2, EM3 y RIF han alcanzado ya el rendimiento óptimo, desde el punto de vista de la  $\tan \alpha$  después de 3', en contraste con los polímeros AM1 a AM3 para los que son necesarios 10' (etapa de dispersión más lenta). Los polímeros lineales B y C, que carecen del componente elástico, son capaces en cualquier caso de igualar los rendimientos de los demás, incluso después de 10 minutos de mezclado.

Particularmente, los polímeros denominados EM1, EM2, EM3 caracterizados por tener una  $M_w/M_n < 2,3$  (categoría e) son los mejores desde el punto de vista de la velocidad de incorporación (véase la Tabla 7) teniendo también una dispersión de carga óptima (véase la Tabla 8).

Los polímeros BM1, BM2, BM3 y EM1, EM2, EM3 presentan valores de  $\tan \alpha$  más o menos constantes con aumento del tiempo de mezclado, en contraste con el polímero de referencia RIF; esto puede explicarse por la diferente técnica con la que se introdujeron las ramificaciones, y por consiguiente se relaciona con la estabilidad termomecánica del material, aunque manteniendo la equivalencia sustancial del sistema antioxidante.

Se han registrado las curvas de  $\tan \alpha$  frente a la frecuencia a 60°C y 0,1% de tensión para los polímeros BM1, EM1 y RIF operados durante 3' en un Brabender en ausencia de aditivos, con la excepción de un antioxidante mencionado anteriormente, del mismo tipo y en la misma cantidad para cada uno.

Aunque los polímeros BM1 y EM1 (Fig. 1a-1b) están prácticamente inalterados, el polímero RIF (Fig. 1c) presenta variación en el valor de  $\tan \alpha$  en casi todos los campos de frecuencia investigados: esta variación puede atribuirse a alteraciones en la distribución del peso molecular y en la ramificación, como se prueba en la Figura 1 y en el análisis descrito en la tabla 9.

En este caso el polímero EM1 presenta mayor estabilidad incluso con respecto a BM1.

**Tabla 9**

	<b><math>M_n</math> (MALLS)</b>	<b><math>M_w/M_n</math> (SEC)</b>
BM1	385.000	2,5
EM1	358.000	2,1
RIF	397.000	2,6

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones que presenta las características siguientes:

\*\* un valor del índice de ramificación ( $g_M$ ) inferior a 1;

10 \*\* un valor del coeficiente de amortiguación ( $\tan \alpha$ ), definido como la tangente trigonométrica de la relación entre el módulo viscoso ( $G''$ ) y el módulo elástico ( $G'$ ) [ $\tan \alpha = G''/G'$ ] medido a 0,01 Hz, 100°C y 1% de tensión, de 0,80 a 1,40;

\*\* una viscosidad Mooney inferior a 49;

15 \*\* una relación  $M_w/M_n$  inferior a 2,5;

\*\* un porcentaje de la unidad 1,4-*cis* superior a 93%;

comprendiendo el procedimiento mencionado anteriormente las etapas siguientes:

20 (a) polimerización del butadieno en presencia de disolventes orgánicos y en presencia de un sistema catalítico que comprende (a1), un derivado de neodimio seleccionado de entre carboxilatos de neodimio, estando los carboxilatos de neodimio mencionados anteriormente desprovistos de agua y de grupos -COOH; (a2) un alquilaluminio de fórmula general (Ia)  $AlR^4_3$  o (Ib)  $AlH_nR^{4}_{3-n}$  en la que "n" está comprendida entre 1 y 2 y  $R^4$ , idénticos o diferentes uno del otro, representan un radical alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono; (a3) un derivado de órgano-aluminio que contiene por lo menos un átomo de halógeno, preferentemente cloro;

30 dando lugar dicha primera etapa a un polibutadieno lineal ( $g_M = 1$ ) con un contenido de la unidad 1,4-*cis* superior a 93%, y una relación  $M_w/M_n$  inferior a 2,5;

35 (b) tratamiento de la solución de polímero obtenida al término de la etapa (a) con un agente de acoplamiento, obteniendo así polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones que presenta las características mencionadas anteriormente;

40 (c) recuperación del polibutadieno con bajo contenido en ramificaciones obtenido al término de la etapa (b); caracterizándose el procedimiento mencionado anteriormente porque el agente de acoplamiento se selecciona de entre:

(i) aceites naturales insaturados;

(ii) oligómeros de butadieno y/o isopreno;

45 (iii) copolímeros de butadieno y/o isopreno con monómeros de vinilareno;

estando las insaturaciones presentes en los compuestos (i)-(iii) por lo menos parcialmente sustituidas con grupos seleccionados de entre epóxidos, anhídridos y ésteres, preferentemente de epóxidos y anhídrido succínico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que durante la etapa (a) se obtiene un polibutadieno lineal que tiene un valor  $M_w/M_n$  entre 2,0 y 2,4.

5

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el valor  $M_w/M_n$  está comprendido entre 2,1 y 2,2.

10

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los carboxilatos de neodimio utilizados en la etapa (a) se seleccionan de entre versatato de neodimio, pivalato de neodimio y 2-etil-hexanoato de neodimio.

15

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de la etapa (a) está comprendida entre 20 y 120°C, preferentemente entre 25 y 95°C.

20

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que durante la etapa (a), la relación entre los componentes (a1) y (a2) está comprendida entre 1/0,5 y 1/30, preferentemente entre 1/2 y 1/15.

25

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que durante la etapa (a), la relación entre los componentes (a1) y (a3) está comprendida entre 1/0,5 y 1/10, preferentemente entre 1 y 1/5.

30

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que durante la etapa (a), el componente (a1) se añade a la mezcla reactiva como ingrediente final.

35

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura utilizada durante la etapa (b) está comprendida 20 y 150°C.

40

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la temperatura utilizada durante la etapa (b) está comprendida entre 70 y 120°C.

45

11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de acoplamiento se selecciona de entre aceites de semillas epoxidados, polibutadienos epoxidados, polibutadienos maleinizados, copolímeros de estireno-dieno epoxidados, copolímeros de estireno-dieno maleinizados.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los compuestos (i) a (iii) contienen por lo menos 1,5 grupos funcionales por molécula.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que los compuestos (i) a (iii) contienen de 2 a 6 grupos funcionales por molécula.

5

14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de acoplamiento utilizado durante la etapa (b) está presente en cantidades comprendidas entre 0,1 y 0,6 equivalentes, con respecto al número de cadenas de polímero presentes en el sistema.

10

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el agente de acoplamiento utilizado durante la etapa (b) está presente en cantidades comprendidas entre 0,2 y 0,4 equivalentes, con respecto al número de cadenas de polímero presentes en el sistema.

15

16. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre que comprenden polibutadienos que presentan un nivel de unidad 1,4-*cis* superior a 93%, preferentemente superior a 94%, todavía más preferentemente de 95% a 99%; pudiendo obtenerse el polibutadieno mencionado anteriormente por el procedimiento según la reivindicación 1, y estando caracterizado porque presenta las propiedades siguientes:

20

- (a) un índice de polidispersión de 2,0 a 2,3;
- (b) un valor  $\tan \alpha$  de 0,8 a 1,40;
- (c) un valor de  $g_M$  de 0,92 a 0,99;
- (d) una viscosidad Mooney de 35 a 48.

25

17. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre según la reivindicación 16, en las que el polibutadieno está caracterizada porque presenta las propiedades siguientes:

30

- (a) un índice de polidispersión de 2,1 a 2,2;
- (b) un valor  $\tan \alpha$  de 0,90 a 1,30;
- (c) un valor de  $g_M$  de 0,93 a 0,97;
- (d) una viscosidad Mooney de 39 a 46.

35

18. Mezclas elastoméricas vulcanizables con azufre según la reivindicación 16, que comprenden además negro de humo en cantidades de 20 a 350 partes por 100 partes de componente elastomérico.

40

Fig. 1a

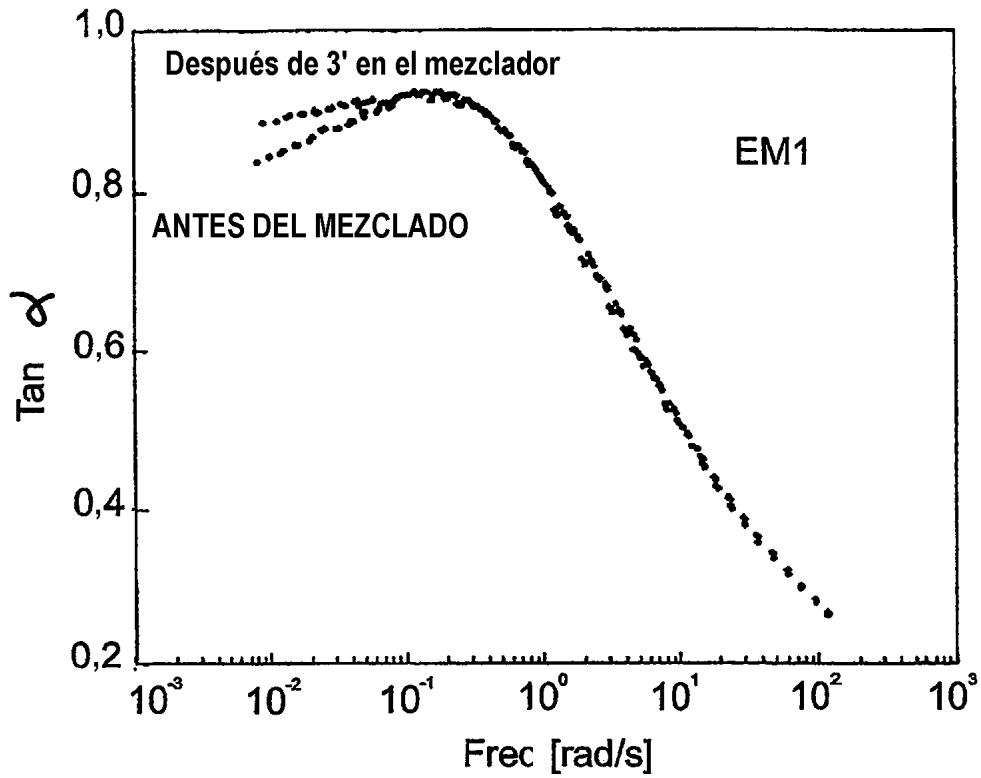


Fig. 1b

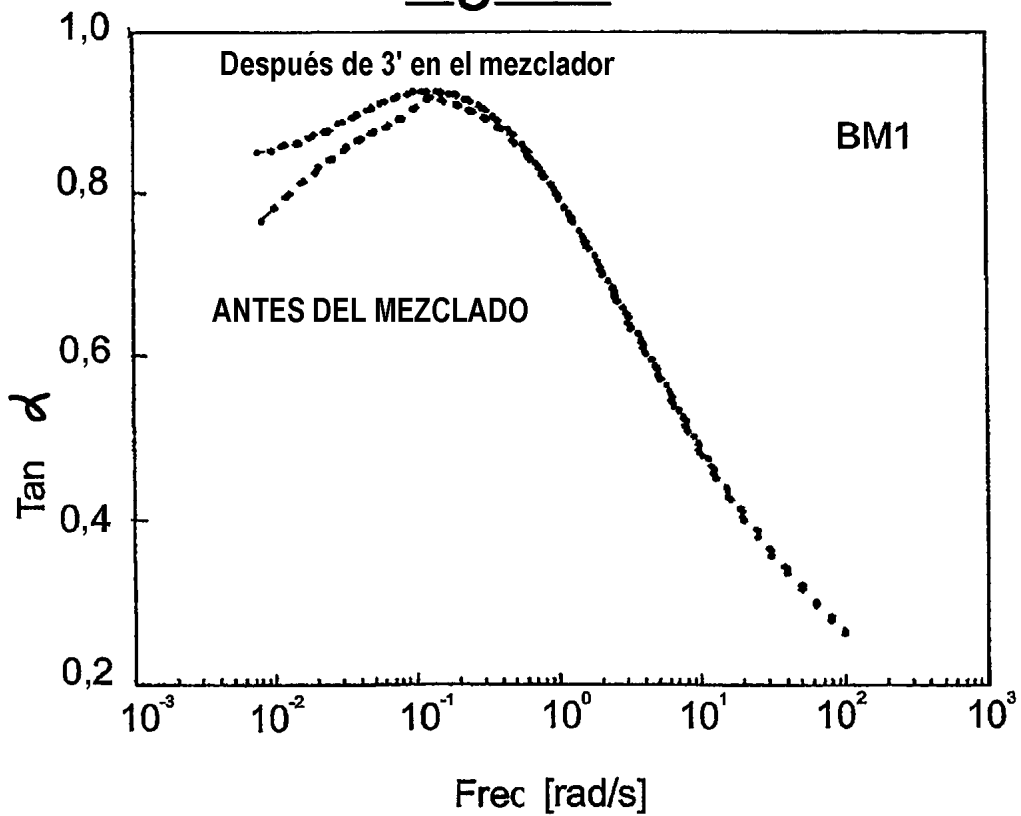


Fig. 1c