



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 920**

51 Int. Cl.:
C08L 9/00 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 4/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00936192 .4**
96 Fecha de presentación : **19.05.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1189983**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.03.2002**

54 Título: **Polibutadienos de alto contenido cis de bajo peso molecular.**

30 Prioridad: **19.05.1999 US 314203**
19.05.1999 US 314791

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2010

73 Titular/es: **BRIDGESTONE CORPORATION**
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP

72 Inventor/es: **Miller, H., Jerrold;**
Hamada, Tatsuro;
Ozawa, Yoichi y
Pakdel, Peyman

74 Agente:
Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio

ES 2 342 920 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 de alto contenido cis de bajo peso molecular.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a polibutadienos de alto contenido cis de bajo peso molecular sintetizados con un sistema catalítico que comprende un compuesto que contiene neodimio, un hidruro de organoaluminio y una fuente de haluro en combinación con cualquiera de un aluminóxano de alquilo o un compuesto de trialquil aluminio. Las mezclas de estos polibutadienos de alto contenido cis de bajo peso molecular y polibutadienos de alto contenido cis de alto peso molecular se describen adicionalmente para su uso en compuestos de banda rodadura de neumático para potenciar las propiedades de fractura, tracción en nieve, tracción en húmedo y resistencia a rodadura de un neumático.

15 **Antecedentes de la invención**

En el pasado, los polibutadienos de bajo peso molecular generalmente se han preparado usando catalizadores de Ziegler basados en níquel y cobalto con reguladores del peso molecular específicos. Estos reguladores del peso molecular han sido problemáticos. Más particularmente, generalmente está aceptado que estos reguladores del peso molecular ensanchan la distribución del peso molecular o reducen la velocidad de polimerización. Por ejemplo, como se muestra en el artículo Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, págs. 1307-1312 (1992) en las Tablas 3 y 4, el uso de estos reguladores del peso molecular en combinación con catalizadores de coordinación en el pasado, generalmente ha dado como resultado una disminución en el contenido de cis-1,4.

La Publicación de Patente Japonesa 8-73515 describe la polimerización de dienos con sistemas catalíticos de metal del Grupo 3B (incluyendo neodimio), en el que los reguladores del peso molecular no se usan en el proceso de polimerización. Los métodos mostrados en la misma son aplicables a una situación para preparar un polibutadieno de alto contenido cis de alto peso molecular con una distribución estrecha del peso molecular. Aunque el método mostrado en la misma, como se muestra en los ejemplos, generalmente producía una distribución muy ancha del peso molecular si se usaba para formar polibutadieno de alto contenido cis de bajo peso molecular.

Más particularmente, aunque los datos en esta solicitud indicaban que eran posibles distribuciones estrechas del peso molecular a pesos moleculares promedio en número de 250.000 y superiores (véase la Tabla 1, Ejemplos Prácticos 1-5), todos los ejemplos producían pesos moleculares promedios en número menores de 150.000, dando como resultado distribuciones anchas del peso molecular (por ejemplo, 5,5-6,3). Las distribuciones de peso molecular son el peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular promedio en número. Las distribuciones de peso molecular estrechas generalmente se consiguen controlando el inicio de las cadenas poliméricas, la terminación de las cadenas poliméricas y la vida útil de cada cadena polimérica de manera que todas y cada una de las cadenas poliméricas se desarrollan durante el mismo periodo de tiempo y, en consecuencia, se desarrollan a aproximadamente al mismo peso molecular.

Además, se sabe que los polibutadienos de bajo peso molecular pueden mezclarse con polibutadienos de alto contenido cis de alto peso molecular. Estos polibutadienos de bajo peso molecular conocidos, sin embargo, que tienen una distribución ancha del peso molecular y/o un contenido de cis-1,4 reducido, no pueden usarse fácilmente en estas mezclas. Por ejemplo, debido a la ancha distribución del peso molecular, es difícil determinar y/u optimizar propiedades. Además, la miscibilidad resulta ser un problema cuando estos polibutadienos líquidos, que varían significativamente en el contenido de cis-1,4 respecto a un polibutadieno de mayor peso molecular, se usan juntos en mezclas.

Los efectos de las mezclas de estos polibutadienos de alto contenido cis de alto peso molecular/bajo peso molecular (APM/BPM) sobre las propiedades de un compuesto de goma no se han investigado minuciosamente. La Publicación de Patente Japonesa N° 7-5789, publicada el 6 de agosto de 1987, describía mezclas de polibutadieno APM/BPM para su uso en poliestireno de impacto modificado. Adicionalmente, Bridgestone Corporation ha examinado el uso de mezclas APM/BPM de polibutadieno de bajo contenido cis para propiedades en húmedo/nieve mejoradas. Pero nadie ha descrito combinaciones de mezclas APM/BPM de polibutadieno de bajo contenido cis particularmente beneficiosas para su uso en composiciones de banda de rodadura.

El documento EP 0 846 707 A1 describe un método para preparar un polímero de dieno conjugado caracterizado por polimerizar un dieno conjugado en fase vapor en presencia de una carga inorgánica usada como un agente de refuerzo de goma y un catalizador que comprende (a) un compuesto que contiene un elemento de tierras raras de un número atómico de 57 a 71 en la Tabla Periódica o un compuesto obtenido mediante la reacción de este compuesto que contiene el elemento de tierras raras y una base de Lewis, (b) un compuesto de aluminio orgánico de la fórmula $AlR_1R_2R_3$ o un aluminóxano y (c) un compuesto que contiene halógeno. La polimerización en fase a vapor es para asegurar un control fácil del peso molecular del polímero y una mejor dispersión del agente de refuerzo de goma y para proporcionar una composición de goma con características de rotura y resistencia a abrasión mejoradas.

El documento EP 0 957 115 A1 describe un polímero de dieno conjugado obtenido usando un sistema catalítico especificado que tiene una alta actividad de polimerización a un compuso de dieno conjugado.

ES 2 342 920 T3

El documento GB 964 931 A describe una mezcla polimérica que comprende de 50 a 98 partes de 1-4 polibutadieno gomoso polimerizado de forma anhidra y de 2 a 50 partes de un polímero de dieno líquido de configuración 1-4 y/o un vulcanizado del mismo. El polímero gomoso puede prepararse usando un catalizador Alfin, un catalizador de órgano-litio, un catalizador de litio, un catalizador de óxido de cromo o un catalizador de Ziegler y puede tener un ML-4, a 100°C, de 30 a 100, así como al menos una configuración cis 1-4 del 85%. El polímero de dieno líquido puede tener un peso molecular promedio de 1.000 a 20.000 y puede ser un polímero de butadieno o un copolímero del mismo con un monómero de hidrocarburo aromático que contiene un solo grupo vinilo. El vulcanizado puede prepararse vulcanizando el polímero de dieno líquido con un elemento o compuesto del Grupo VI, por ejemplo, azufre en presencia de un disolvente, una carga de refuerzo, por ejemplo, negro de humo, y un aceite de procesado.

El documento EP 0 471 446 A1 describe una bola de golf maciza que contiene al menos una parte de goma formada a partir de una composición de goma que comprende una goma base, un agente de reticulación complementario y un peróxido orgánico caracterizado por que dicha goma base es una mezcla de (A) una goma de polibutadieno sólida que contiene enlaces cis-1,4 en una cantidad de al menos el 40% y (B) al menos una de una goma de polibutadieno líquida o una goma de copolímero de isopreno-butadieno líquido.

El documento US 4 304 885 A describe una composición de goma de polibutadieno que comprende (A) una goma de polibutadieno obtenida por polimerización en solución y que tiene una viscosidad Mooney (ML1+4, 100°C) de 60-110 y un contenido de configuración 1,4 no menor del 60%, preferiblemente no menor del 70% y (B) un polímero de polibutadieno obtenido por polimerización en solución y que tiene un peso molecular promedio de viscosidad de 20.000-140.000, preferiblemente de 40.000-100.000 y un contenido de configuración 1,4 no menor del 60%, preferiblemente no menor del 70%, composición en la que la proporción en peso de (A)/(B) es 100/5-100/150, preferiblemente 100/35-100/100 y la viscosidad Mooney (ML1+4, 100°C) de dicha composición es 20-70.

De esta manera, existe actualmente una necesidad de un 1,4-polibutadieno de alto contenido cis de bajo peso molecular que tenga propiedades adecuadas para mezclarlo con un polibutadieno de alto contenido cis de alto peso molecular, siendo la mezcla resultante útil en compuestos para banda de rodadura de neumático.

Sumario de la invención

La invención proporciona:

(1) Una mezcla de polibutadieno de alto contenido cis que comprende:

(a) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de un primer polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2000 a aproximadamente 50.000 y un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 70 por ciento; y

(b) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de un segundo polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 300.000 y un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 92 por ciento.

(2) La mezcla de acuerdo con la cláusula 1, en la que el primer polibutadieno tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 4000 a aproximadamente 25.000.

(3) La mezcla de acuerdo con la cláusula 1, en la que el primer polibutadieno tiene un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 85 por ciento.

(4) La mezcla de acuerdo con la cláusula 1, en la que el primer polibutadieno tiene una distribución del peso molecular de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,2.

(5) La mezcla de acuerdo con la cláusula 1, en la que el segundo polibutadieno tiene una distribución del peso molecular de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 6,0.

(6) Un compuesto de goma que comprende:

goma y carga de refuerzo, en el que al menos 30 phr de dicha goma consiste básicamente en

(a) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de un primer polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2000 a aproximadamente 50.000, una distribución del peso molecular de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 5,0 y un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 70 por ciento; y

(b) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de un segundo polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 300.000, una distribución del peso molecular de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 6 y un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 92 por ciento.

ES 2 342 920 T3

- (7) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 6, que se forma en una cubierta neumática.
- (8) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 7, en el que dicho peso molecular promedio en número de dicho primer polibutadieno es de aproximadamente 5000 a aproximadamente 25.000.
- 5 (9) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 7, en el que dicho peso molecular promedio en número de dicho segundo polibutadieno es de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 280.000.
- 10 (10) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 7, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho primer polibutadieno es de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2.
- (11) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 7, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho segundo polibutadieno es de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,2.
- 15 (12) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 7, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho primer polibutadieno es al menos el 85 por ciento de las unidades de repetición totales.
- (13) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 8, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho segundo polibutadieno es al menos el 94 por ciento de la microestructura total de dicho segundo polibutadieno.
- 20 (14) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 8, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho primer polibutadieno es al menos el 85 por ciento de la microestructura total de dicho primer polibutadieno.
- 25 (15) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 6, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho primer polibutadieno es de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2.
- (16) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 8, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho segundo polibutadieno es de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,2.
- 30 (17) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 14, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho segundo polibutadieno es de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,2.
- 35 (18) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 17, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho primer polibutadieno es de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2.
- (19) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 14 que está formado en una banda de rodadura de una cubierta neumática.
- 40 (20) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 6, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho primer polibutadieno es al menos un 85 por ciento de la microestructura total de dicho primer polibutadieno y dicha microestructura cis-1,4 de dicho segundo polibutadieno es al menos el 94 por ciento de la microestructura total de dicho segundo polibutadieno.
- 45 (21) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 7, en el que dicho peso molecular promedio en número para dicho primer polibutadieno es menor de 35.000, teniendo al menos el 80 por ciento en peso de dicho primer polibutadieno un peso molecular menor de 100.000.
- 50 (22) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 6, en el que al menos el 88 por ciento de dicho primer polibutadieno tiene un peso molecular menor de 100.000.
- (23) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 6, en el que al menos 30 phr de dicha goma tiene al menos el 70 por ciento en moles de la microestructura cis-1,4-butadieno.
- 55 (24) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 23, en el que al menos 50 phr de dicha goma consiste en dicha parte del primer polibutadieno y dicha parte del segundo polibutadieno.
- (25) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 24, en el que dicha goma que tiene al menos el 70 por ciento de moles en microestructura cis 1,4-butadieno tiene una distribución del peso molecular que tiene al menos dos modos, teniendo un primer modo de dicha distribución un máximo entre un peso molecular de 2000 y 50.000 y teniendo un segundo modo de dicha distribución un máximo entre un peso molecular de 90.000 y 300.000.
- 60 (26) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 25, en el que la distribución del peso molecular de dicho primer modo es de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 5 y la distribución del peso molecular de dicho segundo modo es de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 6.
- 65

ES 2 342 920 T3

- (27) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 23, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho primer polibutadieno es al menos el 85 por ciento de la microestructura total de dicho primer polibutadieno.
- (28) Un compuesto de goma de acuerdo con la cláusula 26, en el que la distribución del peso molecular de dicho primer modo es de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2.

Un 1,4-polibutadieno de alto contenido cis de bajo peso molecular puede prepararse mediante un proceso para polimerización de dienos a un polibutadieno de alto contenido cis de bajo peso molecular usando cualquiera de dos sistemas catalíticos basados en neodimio. Uno de dichos sistemas catalíticos se denomina a lo largo de este documento como sistema catalítico MAO y comprende: (1) un compuesto que contiene neodimio; (b) un aluminoxano; (c) un compuesto de hidruro de organoaluminio; y (d) una fuente de haluro. Aunque se sabe que los sistemas catalíticos basados en neodimio producen polibutadieno de alto contenido cis, el uso de estos cuatro componentes catalíticos para producir un polibutadieno de alto contenido cis, líquido, con una distribución estrecha del peso molecular no se conocía. El sistema catalítico es operativo en diversas condiciones.

El polidieno resultante tiene (a) al menos un 80 por ciento en moles de microestructura cis-1,4-butadieno; (b) una distribución del peso molecular menor de 3,1; y (c) un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2000 a aproximadamente 50.000.

Otro de dichos sistemas catalíticos basados en neodimio descrito en este documento y mencionado a lo largo del mismo como sistema catalítico TIBA; comprende: (a) un compuesto que contiene neodimio; (b) un compuesto de trialquil aluminio; (c) un compuesto de hidruro de organoaluminio; y (d) una fuente de haluro. Al menos el 80 por ciento en peso del polidieno resultante tiene un peso molecular menor de 100.000. Además, el polidieno tiene un peso molecular promedio en número menor de 35.000; y una proporción de Mp (peso molecular del pico) a Mn (peso molecular promedio en número) entre aproximadamente 0,9 y aproximadamente 2,0. Este sistema catalítico es útil cuando las consideraciones medioambientales dictan contra el uso de aluminoxanos insolubles en hexano en el proceso de polimerización.

Deseablemente, las dos fracciones de polibutadieno de alto contenido cis en el compuesto de goma de acuerdo con la invención representan picos distintos (o modos) en la distribución del peso molecular del polibutadieno de alto contenido cis. Estas características de la goma facilitan el conseguir un equilibrio de una buena resistencia a fractura, tracción en nieve, tracción en húmedo y baja resistencia a rodadura.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describe un proceso para producir polibutadieno de alto contenido cis de bajo peso molecular con una distribución del peso molecular específica polimerizando 1,3-butadieno en presencia de cualquiera de dos sistemas catalíticos que comprenden: (a) un compuesto que contiene neodimio; (b) un aluminoxano en el sistema catalítico MAO o un compuesto de trialquil aluminio en el sistema catalítico TIBA; (c) un compuesto de hidruro de organoaluminio; y (d) una fuente de halógeno. Haciendo referencia particularmente al sistema catalítico MAO, difiere del documento JP 8-73515 en que muestra generalmente mayores cantidades de todos los componentes catalíticos respecto al dieno, cantidades preferidas de aluminio total respecto a butadieno y preparación de catalizador preferida y procedimientos de envejecimiento. Un experto en la materia no anticiparía que el peso molecular podría reducirse hasta el grado de que el polibutadieno líquido se produjera sin el uso de reguladores del peso molecular. La evaluación de la proporción de compuesto que contiene neodimio y los polímeros totales formados en los ejemplos ponen de manifiesto que se producen múltiples cadenas poliméricas por cada compuesto que contiene neodimio, de manera que está teniendo lugar algún mecanismo de terminación de cadena y de inicio de cadena que tiene el mismo resultado que la transferencia de cadena, sin ensanchar la distribución del peso molecular.

Para el componente (A) del sistema catalítico, pueden utilizarse diversos compuestos que contienen neodimio. Generalmente, es ventajoso emplear compuestos que contienen neodimio que son solubles en disolventes de hidrocarburo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. El compuesto que contiene neodimio es deseablemente soluble en disolventes alifáticos o cicloalifáticos a 25°C hasta un grado de al menos 0,2 mol/litro.

El neodimio en los compuestos que contienen neodimio puede estar en diversos estados de oxidación. Es preferible usar compuestos de neodimio trivalentes, en los que el neodimio está en el estado de oxidación +3. Los tipos adecuados de compuestos que contienen neodimio que pueden utilizarse en el sistema catalítico incluyen, aunque sin limitación, carboxilatos de neodimio, β -dicetonatos de neodimio, alcóxidos y arilóxidos de neodimio, haluros de neodimio, pseudohaluros de neodimio, compuestos de organoneodimio y fosfatos o fosfitos de neodimio. Los fosfatos y fosfitos de los elementos del grupo 3B se exponen en el documento JP 8-73515, que se incorpora por la presente por referencia. En esta invención, los carboxilatos de neodimio se prefieren sobre otras elecciones. Pueden usarse también los fosfonatos disustituídos. Pueden usarse también las sales compuestas, en las que uno de los tres ligandos es diferente de los otros dos. Una base de Lewis puede estar presente también como un estabilizador.

ES 2 342 920 T3

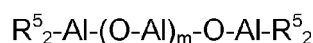
Deseablemente, el carboxilato de neodimio es de fórmula $(R^4)_3Nd$ donde R^4 es un mono o policarboxilato saturado, monoinsaturado o poliinsaturado de 1 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, R^4 es una cadena lineal, ramificada o cíclica, con el grupo carboxilo unido al átomo de carbono primario, secundario o terciario. Los ejemplos específicos de R^4 incluyen ácido octanoico, ácido 2-etil hexanoico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido versático, ácido neodecanoico, ácido benzoico, ácido nafténico y ácido bursático (un nombre comercial de un ácido carboxílico con el grupo carboxilo unido a un átomo de carbono terciario fabricado por Shell Chemicals). Algunos ejemplos específicos de carboxilatos de neodimio adecuados incluyen formiato de neodimio (III), acetato de neodimio (III), acrilato de neodimio (III), metacrilato de neodimio (III), valerato de neodimio (III), gluconato de neodimio (III), citrato de neodimio (III), fumarato de neodimio (III), lactato de neodimio (III), maleato de neodimio (III), oxalato de neodimio (III), 2-etilhexanoato de neodimio (III), neodecanoato de neodimio (III), naftenato de neodimio (III), estearato de neodimio (III), oleato de neodimio (III), benzoato de neodimio (III) y picolinato de neodimio (III).

Deseablemente, el alcóxido de neodimio es de la fórmula $(R^4O)_3Nd$ donde R^4 es un alquilo lineal, ramificado o cíclico o un grupo aromático de 1, 3 ó 6 (según sea apropiado) a 20 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos de alcóxidos o arilóxidos de neodimio adecuados incluyen metóxido de neodimio (III), etóxido de neodimio (III), isopropóxido de neodimio (III), 2-etilhexóxido de neodimio (III), fenóxido de neodimio (III), nonilfenóxido de neodimio (III) y naftóxido de neodimio (III).

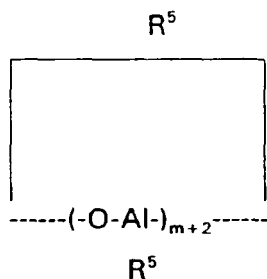
Los ejemplos de complejos de β -dicetona incluyen complejos de metal de acetilacetona, benzoiacetona, propionilnitrilacetona, valerilacetona y etil acetilacetona.

Los ejemplos de los fosfatos o fosfitos de metal incluyen bis(2-etilhexil)fosfato, bis(1-metilbutil)fosfato, bis(p-nonilfenil)fosfato, bis(polietilenglicol-p-nonilfenil)fosfato, (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfato, (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfato, 2-etilhexilfosfonato mono-2-etilhexilo, 2-etilhexilfosfonato mono-p-nonilfenilo, bis(2-etilhexil)fosfinato, bis(1-metilbutil)fosfinato, bis(p-nonilfenil)fosfinato, (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfinato, (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfinato y otras sales.

El componente (b) del sistema catalítico es un alquilaluminoxano en el sistema catalítico MAO o, como alternativa, es un compuesto de trialquil aluminio en el sistema catalítico TIBA. Éstos se conocen bien en la técnica. Los ejemplos de componente de alquilaluminoxano incluyen compuestos con las fórmulas



o



donde m es un número entero mayor de 2 y preferiblemente mayor de o igual a 5 y más preferiblemente 2, 5 ó 10 a 100. R^5 es un grupo hidrocarburo de 1 a 6 átomos de carbono tal como grupos metilo, etilo, propilo y butilo. Preferiblemente R^5 es metilo o etilo. Los alquilaluminoxanos preferidos son metil aluminoxano, etil aluminoxano, propil aluminoxano, butil aluminoxano e isobutil aluminoxano. Debería observarse que los moles o milimoles de aluminoxanos, como se usa en esta solicitud, se refieren a moles de $Al-R^5$ en lugar de moles de oligómero o de compuesto cíclico. Esto es convencional en la técnica de los catalizadores con aluminoxanos.

Los ejemplos adecuados de compuestos de trialquil aluminio para la práctica en la presente invención incluyen trimetil aluminio, trietilaluminio, tri(iso- o n-) propil aluminio, tri-isobutil o tri-n-butil aluminio, etc. En la realización preferida, el compuesto de trialquil aluminio es tri-isobutil aluminio.

El componente (c) del sistema catalítico es un compuesto de hidruro de organoaluminio. Como se usa en este documento, la expresión "un compuesto de hidruro de organoaluminio" se refiere a cualquier compuesto de aluminio que contiene al menos un enlace de aluminio-carbono covalente y al menos un enlace aluminio-hidrógeno covalente. Generalmente, es ventajoso emplear compuesto de hidruro de organoaluminio que son solubles en el medio de polimerización del hidrocarburo. De esta manera, los tipos adecuados de compuestos de hidruro de organoaluminio que pueden utilizarse en el sistema catalítico, incluyen, aunque sin limitación, compuestos de hidruro de hidrocarbiraluminio y compuestos de dihidruro de hidrocarbiraluminio, que están representados por la fórmula AlH_nR_{3-n} ($n = 1$ ó 2), en la que cada R , que puede ser igual o diferente, se selecciona entre el grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo,

ES 2 342 920 T3

arilo, aralquilo, alcarilo y alilo; cada grupo contiene preferiblemente de 1 o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar este grupo a 20 átomos de carbonos. Generalmente se prefieren los compuestos de hidruro de dihidrocarbitaluminio.

5 Algunos ejemplos específicos de compuestos de hidruro de organoaluminio adecuados que pueden utilizarse en el sistema catalítico son: hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio e hidruro de bencil-n-octilaluminio y otros monohidruros de organoaluminio. Se incluyen también dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio y otros dihidruros de organoaluminio. También pueden utilizarse mezclas de los compuestos de hidruro de organoaluminio anteriores.

El sistema catalítico para polibutadienos de bajo peso molecular comprende adicionalmente una fuente de haluro como el componente (d). La fuente de haluro puede ser 1) un compuesto (hidrocarburo) orgánico halogenado, 2) un compuesto de alquil-metal halogenado, tal como alquil aluminio halogenado, alquil magnesio halogenado, compuestos con enlaces de cloruro de silicio tales como cloruro de trialkilsilicio o alquil cinc halogenado; o 3) un haluro metálico tal como cloruro de magnesio, cloruro de estaño o tetracloruro de silicio. El halógeno de la fuente de halógeno puede ser cloro, bromo, flúor o yodo. La fuente de halógeno puede tener uno o más átomos de halógeno por molécula. Si es un compuesto que contiene halógeno orgánico, deseable tiene de aproximadamente 1, 2 ó 3 a aproximadamente 15 ó 20 átomos de carbono. El compuesto orgánico puede ser lineal, ramificado, cíclico, aromático, etc. Se prefiere que tenga un compuesto orgánico con un átomo de halógeno inestable. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen carbonos terciarios, carbonos aromáticos, carbonos alifáticos. Las fuentes de halógeno preferidas incluyen cloruro de benzoflo, cloruro de bencilo, cloruro de bencilideno, cloruro de alilo, cloruro de propionilo, cloruro de alilo y cloruro de t-butilo; las versiones bromadas de los compuestos anteriores; cloroformiato de metilo o bromoformiato de metilo y cloro-difenilmetano o cloro-tri-fenilmetano; y similares. El compuesto de alquil aluminio halogenado deseablemente tiene la estructura $AlX_nR^{6}_{(3-n)}$ donde X es el halógeno indicado anteriormente, R^6 es un hidrocarburo con de 1 a 8 átomos de carbono y n es 1 ó 2. Los ejemplos de dicho alquil aluminio halogenado incluyen cloruro de dimetil aluminio, cloruro de dietil aluminio, bromuro de dietil aluminio, yoduro de dietil aluminio, fluoruro de dietil aluminio, cloruro de di-n-propil-aluminio, cloruro de di-n-butil aluminio, cloruro de di-isobutil aluminio, dicloruro de metil aluminio, di-cloruro de etil aluminio, di-cloruro de isobutil aluminio, cloruro de sesquimetil aluminio, cloruro de sesquietil aluminio, cloruro de sesqui-isobutil aluminio y mezclas de los mismos. Los haluros metálicos incluyen tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, triyoduro de aluminio, trifluoruro de aluminio, etc. y mezclas de los mismos.

El sistema catalítico comprende los cuatro componentes (a), (b), (c) y (d) descritos anteriormente como los componentes principales. Además de los cuatro componentes catalíticos (a), (b), (c) y (d) pueden añadirse otros componentes catalíticos tales como otros compuestos organometálicos o bases de Lewis, que se conocen en la técnica.

El sistema catalítico tiene una actividad catalítica muy alta en un amplio intervalo de concentraciones de catalizador totales y proporciones de componente catalítico. Los cuatro componentes catalíticos (a), (b), (c) y (d) aparentemente interactúan para formar la especie catalítica activa. Por consiguiente, la concentración óptima para uno cualquiera de los componentes catalíticos depende de las concentraciones de los otros componentes catalíticos. Aunque la polimerización ocurrirá en un amplio intervalo de concentraciones de catalizador y proporciones de componente catalítico, los polímeros que tienen las propiedades más deseables se obtienen con un estrecho intervalo de concentraciones del catalizador y proporciones del componente catalítico.

La proporción molar del aluminóxano al compuesto que contiene neodimio (Al-Nd) en el sistema catalítico MAO puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 500. Sin embargo, un intervalo más preferido de la proporción molar Al/Nd es de aproximadamente 40 ó 50 a aproximadamente 200 y el intervalo más preferido es de aproximadamente 75 a aproximadamente 150. La cantidad molar de aluminóxano es el número de moles de unidades Al-R⁵ en lugar de los moles de oligómero o aluminóxano cíclico. Esto es consistente con la eficacia del aluminóxano en este tipo de sistema catalítico.

La proporción molar del compuesto de trialkil aluminio al compuesto que contiene neodimio (TIBA/Nd) en el sistema catalítico TIBA puede variar de aproximadamente 30 a aproximadamente 200. Sin embargo, un intervalo más preferido de proporción molar TIBA/Nd es de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 y más preferiblemente el intervalo es de aproximadamente 40 a aproximadamente 60.

La proporción molar del compuesto de hidruro de organoaluminio al compuesto que contiene neodimio (Al/Nd) en el sistema catalítico MAO puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 100. El intervalo más preferido de proporción molar Al/Nd es de aproximadamente 10 a 50 ó 60 y el intervalo más preferido es de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 ó 30.

ES 2 342 920 T3

La proporción molar del compuesto de hidruro de organoaluminio al compuesto que contiene neodimio (Al/Nd) en el sistema catalítico TIBA puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 100. El intervalo más preferido de proporción molar Al/Nd es de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 y el intervalo más preferido es de aproximadamente 10 a aproximadamente 30.

La proporción molar de la fuente de halógeno al compuesto que contiene neodimio (Halógeno/Nd) en el sistema catalítico MAO puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 15, siendo el intervalo más preferido para la proporción molar de halógeno/Nd de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 y siendo el intervalo aún más preferido de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

Con referencia ahora al sistema catalítico TIBA, la proporción molar de la fuente de halógeno al compuesto que contiene neodimio (Halógeno/Nd) puede variar de aproximadamente 2 a aproximadamente 16, siendo el intervalo más preferido de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 y el intervalo aún más preferido de aproximadamente 4 a aproximadamente 12.

La concentración de catalizador total en la masa de polimerización depende de factores tales como la pureza de los componentes, la velocidad de polimerización y la conversión deseada, la temperatura de polimerización y similares. Por consiguiente, las concentraciones de catalizador total específicas no pueden exponerse definitivamente, excepto afirmar que deberían usarse las cantidades catalíticamente eficaces de los componentes catalíticos respectivos.

Generalmente, la cantidad del compuesto que contiene neodimio usado en el sistema catalítico MAO puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 mmol por 100 g de 1,3-butadieno siendo un intervalo más preferido de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 mmol por 100 g de 1,3-butadieno y siendo el intervalo más preferido de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5 mmol por 100 g de 1,3-butadieno.

Como para el sistema catalítico TIBA, la cantidad de compuesto que contiene neodimio usado puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 mmol por 100 g de 1,3-butadieno, siendo un intervalo más preferido de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6 por 100 g de 1,3-butadieno y siendo un intervalo aún más preferido de aproximadamente 0,2 a 0,4 mmol por 100 g de 1,3-butadieno.

Ciertas concentraciones totales específicas de catalizador y proporciones de componente catalítico que producen polímeros que tienen un peso molecular y distribuciones de peso molecular deseadas se ilustrarán en los ejemplos dados para explicar los contenidos de la presente invención.

El componente dieno es preferiblemente butadieno, aunque puede incluir otros dienos conjugados no halogenados con de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de otros dienos son isopreno, 1,3-hexadieno etc. Es deseable en la realización preferida que al menos el 80 por ciento en moles de las unidades de repetición del polímero procedan de la polimerización de butadieno, más deseablemente al menos el 85 por ciento en moles de butadieno y preferiblemente al menos el 90 ó 95 por ciento en moles son a partir de la polimerización de butadieno.

Con referencia particularmente al sistema catalítico MAO, se ha descubierto que se requieren cantidades relativamente grandes de aluminio para conseguir los polidienos líquidos de alto contenido cis. Si las proporciones expuestas en esta invención se mantienen entre los diversos componentes catalíticos, no es crítico qué componente o componentes del sistema catalítico es la fuente del aluminio necesario. Una cantidad deseable de aluminio total (a partir de todas las fuentes catalíticas) es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 mol de aluminio por mol de dieno (por ejemplo, butadieno).

Es deseable que el polímero resultante usando el sistema catalítico MAO o TIBA tenga al menos un 75 u 80 por ciento en moles de unidades de repetición de la microestructura cis-1,4, más deseablemente al menos el 80 por ciento en moles y preferiblemente al menos el 85 por ciento en moles.

El polímero de bajo peso molecular preparado de acuerdo con el sistema catalítico MAO tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2000 a aproximadamente 50.000 y, más deseablemente, de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 25.000. Es deseable que el polímero resultante tenga una distribución del peso molecular (definida como el peso molecular promedio en peso (Pm) dividido por el peso molecular promedio en número (Mn) de menos de 3,1 y preferiblemente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2.

Con referencia al polímero de bajo peso molecular del sistema catalítico TIBA, preferiblemente al menos el 80 por ciento en peso del polímero (por GPC) tiene un peso molecular menor de 10.000 y, más deseablemente, al menos el 85 por ciento en peso del polímero tienen un peso molecular menor de 100.000. En la realización preferida al menos el 88 por ciento en peso de ese polímero tiene un peso molecular menor de 100.000. Además, el polímero elástico preferiblemente tiene un peso molecular promedio en número (Mn) menor de 35.000, más preferiblemente menor de 30.000 y aún más preferiblemente menor de 25.000. La proporción Mp/Mn del polímero preferiblemente varía de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 2,0.

Los componentes catalíticos pueden introducirse en el sistema de polimerización de diversas maneras diferentes. Pueden añadirse de una manera escalonada o simultánea. Es deseable añadir la fuente de haluro como el último componente del sistema catalítico y, preferiblemente, después de que una parte del dieno total se haya añadido. El orden

ES 2 342 920 T3

en el que se añaden los componentes de una manera escalonada no es crítico para conseguir la polimerización, pero puede afectar al peso molecular promedio en número del polímero. Con respecto al sistema catalítico MAO, los componentes se añaden preferiblemente en el orden 1) parte del dieno total, 2) aluminóxano, 3) compuesto que contiene neodimio y 4) hidruro de organoaluminio. Como respecto al sistema catalítico TIBA, no hay un orden preferido para la adición de los componentes, aunque de nuevo la fuente de haluro debe añadirse en último lugar en la polimerización. Es opcional envejecer los reactantes durante unos pocos segundos a minutos antes de la adición de la fuente de haluro. Los componentes catalíticos pueden premezclarse fuera del sistema de polimerización a una temperatura apropiada (por ejemplo, de aproximadamente 10°C a aproximadamente 90°C), después de la adición de los catalizadores al sistema de polimerización o los catalizadores pueden mezclarse en el reactor de polimerización. La cantidad de dieno, por ejemplo, monómero de 1,3-butadieno, que se añade deseablemente antes de la fuente de haluro, puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 moles por mol del compuesto que contiene neodimio y preferiblemente debería ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 moles por mol del compuesto que contiene neodimio.

Se ha observado que otros que aumentan el tiempo de envejecimiento (después de añadir la fuente de haluro) para estos tipos de iniciadores normalmente aumentan la actividad del catalizador. Mientras se preparaban los ejemplos se observó que los tiempos de envejecimiento de catalizador más cortos generaban más cadenas poliméricas y, en consecuencia, reducían el peso molecular de los polímeros resultantes. De esta manera, el tiempo de envejecimiento es un compromiso entre la actividad catalítica y la eficacia del catalizador cuando se producen polímeros de bajo peso molecular. Es deseable envejecer el catalizador (después de añadir la fuente de haluro) menos de 30 minutos a una temperatura de menos de 50°C y, más deseablemente, menos de 10 minutos de aproximadamente 10 a aproximadamente 50°C después de mezclar todos los componentes catalíticos y parte del dieno.

Cuando una solución de catalizador se prepara fuera del sistema de polimerización, el disolvente orgánico utilizable para la solución del componente catalítico puede seleccionarse entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos y mezclas de dos o más de los hidrocarburos mencionados anteriormente. Preferiblemente, el disolvente orgánico consiste en al menos uno seleccionado entre benceno, tolueno, xileno, hexano, heptano y ciclohexano.

La polimerización de 1,3-butadieno mediante este procedimiento se realiza en un disolvente orgánico como el diluyente. En dichos casos, puede emplearse un sistema de polimerización en solución en el que tanto el monómero como el polímero formado son solubles en el medio de polimerización. Puede añadirse un disolvente orgánico adicional. Puede ser igual que o diferente del disolvente orgánico contenido en las soluciones del componente catalítico. Normalmente es deseable seleccionar un disolvente orgánico que sea inerte con respecto al sistema catalítico. Los tipos adecuados de disolventes orgánicos incluyen, aunque sin limitación, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Algunos ejemplos representativos de disolventes alifáticos adecuados incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno, alcoholes de petróleo y similares. Algunos ejemplos representativos de disolventes cicloalifáticos adecuados incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano y similares. Algunos ejemplos representativos de disolventes aromáticos adecuados incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno, mesitileno y similares. Las mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores pueden usarse también. Por razones medioambientales los disolventes alifáticos y cicloalifáticos se prefieren altamente. La concentración del monómero de 1,3-butadieno no está limitada a un intervalo especial. Sin embargo, generalmente, es preferible que la concentración del dieno, por ejemplo, 1,3-butadieno en la mezcla de reacción de polimerización esté en un intervalo de aproximadamente el 3% a aproximadamente el 80% en peso, aunque un intervalo más preferible es de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 50% en peso, y el intervalo más preferido es de aproximadamente el 10% de aproximadamente el 30% en peso.

Un beneficio principal del proceso del sistema catalítico MAO para formar polibutadieno de alto contenido cis (líquido) de bajo peso molecular es la ausencia de reguladores del peso molecular añadidos, que a menudo disminuyen la velocidad de polimerización y conducen a distribuciones anchas del peso molecular. El proceso, sin embargo, no está libre de reacciones de transferencia de cadena como demostrará un examen más de cerca de los datos experimentales, que se generan más moles de polímeros de los que pueden explicarse basándose en los moles del iniciador.

De acuerdo con cualquiera del proceso del sistema catalítico MAO o el proceso del sistema catalítico TIBA, la polimerización de 1,3-butadieno puede realizarse como un proceso discontinuo en una base semicontinua o en una base continua. En cualquier caso, la polimerización se realiza en condiciones anaerobias usando un gas protector inerte tal como nitrógeno, argón o helio con agitación de moderada a vigorosa. La temperatura de polimerización puede variar ampliamente desde una baja temperatura tal como 10°C o menor a una alta temperatura tal como 130°C o mayor, siendo un intervalo de temperatura preferido de aproximadamente 20°C a aproximadamente 90°C. El calor de polimerización puede retirarse mediante refrigeración externa, refrigerando por evaporación del monómero de 1,3-butadieno o el disolvente, o una combinación de los dos métodos. Aunque la presión de polimerización puede variar ampliamente, el intervalo de presión preferido es de aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 10 atmósferas.

Después de alcanzar una conversión deseada, la reacción de polimerización puede detenerse por adición de un terminador de polimerización conocido en el sistema de polimerización para inactivar el sistema catalítico, seguido de las etapas convencionales de retirada del disolvente y secado que se emplean típicamente y que conocen los expertos en la materia de la polimerización de dienos conjugados. Típicamente, el terminador empleado para inactivar el sistema catalítico es un compuesto prótico que incluye, aunque sin limitación, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido

ES 2 342 920 T3

inorgánico y agua o una combinación de los mismos. Un antioxidante tal como 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol puede añadirse junto con, antes o después de la adición del terminador. La cantidad de antioxidante empleado normalmente está en el intervalo del 0,2% al 1% en peso del producto polimérico.

5 El polímero puede aislarse de los disolventes por evaporación (forzada o natural) del disolvente a partir del cemento polimérico. A pesos moleculares bajos, el polibutadieno es un líquido y su aislamiento por coagulación es difícil. Como alternativa, la solución de polibutadieno líquido puede mezclarse con una solución de otras gomas/polímeros de mayor peso molecular y después retirar el disolvente. Este procedimiento es práctico cuando el polibutadieno de bajo peso molecular se va a mezclar antes de su uso.

10 El producto de polibutadieno de alto contenido *cis* de bajo peso molecular producido mediante el proceso anterior tiene muchas aplicaciones. Puede mezclarse con diversas gomas para mejorar sus propiedades. Por ejemplo, puede incorporarse en elastómeros para mejorar o modificar sus propiedades viscoelásticas (tales como G' y $\tan \delta$) a una temperatura particular. Ha sido posible aumentar la tracción en nieve y en húmedo de una mezcla de goma con este 15 1,4-polibutadieno de alto contenido *cis* de bajo peso molecular. Estas propiedades generalmente están correlacionados con un módulo de almacenamiento menor (G') a -20°C y una $\tan \delta$ mayor a 0°C , respectivamente, cuando estas propiedades se miden a 1 Hz y pequeñas deformaciones.

Más particularmente, se ha encontrado que la adición de una mezcla de este polibutadieno de alto contenido *cis* de 20 bajo peso molecular y de alto contenido *cis* de alto peso molecular a un compuesto de goma mejora las propiedades tales como resistencia a fractura, tracción en nieve, tracción en húmedo y resistencia a rodadura. La mezcla tiene una distribución del peso molecular que tiene al menos dos modos, teniendo un primer modo un máximo entre un peso molecular de 2.000 y 50.000 y teniendo un segundo modo un máximo entre un peso molecular de 90.000 y 300.000. Es particularmente ventajoso que ambos polibutadienos de alto y bajo peso molecular tengan cantidades similares de 25 unidades de repetición *cis*-1,4, puesto que esto da como resultado la compatibilidad potenciada de los dos polímeros sobre las mezclas donde el contenido *cis*-1,4 varía significativamente entre los polímeros de peso molecular alto y bajo. Aunque los polímeros de peso molecular alto y bajo generalmente se caracterizan como dos materiales diferentes que se preparan por separado, se reconoce específicamente que debido a la similitud en los sistemas catalíticos usados para preparar los polímeros de peso molecular alto y bajo, es beneficioso preparar ambas fracciones de peso molecular alto 30 y bajo en el mismo reactor o planta y/o mezclarlas antes de aislar los polímeros de sus medios de polimerización.

El beneficio de usar una mezcla de polibutadieno de alto contenido *cis* de alto y bajo peso molecular no está limitado a compuestos de goma donde el polibutadieno de alto y bajo peso molecular sea el 100% del componente de goma. De hecho, estos polímeros se mezclan fácilmente con gomas convencionales usadas en neumáticos. Una 35 mezcla de polibutadieno de alto contenido *cis* de alto y bajo peso molecular con una o más gomas distintas puede optimizarse para un equilibrio total del neumático o propiedades de la banda de rodadura del neumático. El porcentaje en peso del polibutadieno de alto contenido *cis* de alto peso molecular es deseablemente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento, y es más deseablemente de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 75 por ciento, y es preferiblemente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 por ciento de la mezcla de 40 polibutadienos de alto contenido y de alto y bajo peso molecular.

El polibutadieno de alto peso molecular tiene un peso molecular o un peso molecular promedio en número de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 300.000, deseablemente de aproximadamente 150.000 ó 200.000 a aproximadamente 280.000. Usando el peso molecular como alternativa al peso molecular promedio en número se pretende 45 proporcionar opciones alternativas aunque casi equivalentes en las reivindicaciones. Deseablemente, la distribución del peso molecular (DPM o Pm/Mn) es de aproximadamente 1,8 ó 2,0 a aproximadamente 6,0 y, más deseablemente, de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,2. El polibutadieno de alto peso molecular tiene un contenido de *cis*-1,4 de al menos el 92% y, preferiblemente, de al menos el 94%. Los polímeros de este tipo están disponibles en el mercado o pueden prepararse usando sistemas catalíticos basados en níquel o carboxilatos de neodimino, trialkilalu- 50 minio y un compuesto con un haluro inestable. El porcentaje en peso del polibutadieno de alto contenido *cis* de alto peso molecular es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80, y es deseablemente de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 75 por ciento y es preferiblemente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 por ciento de la mezcla de polibutadieno de alto contenido *cis* de alto y bajo peso molecular. El polibutadieno puede tolerar 55 pequeñas cantidades de comonómeros, por ejemplo, menos de 1,5 o el 10 por ciento de otro dieno u otro monómero, siempre y cuando el polibutadieno de alto peso molecular sea compatible con el butadieno de bajo peso molecular y otras gomas en la mezcla. Por compatibilidad se entiende que los polímeros pueden mezclarse minuciosamente sin una separación de fases macroscópica.

Si un polímero se describe como que tiene un peso molecular promedio en número en un cierto intervalo entonces 60 sólo es necesario que el número promedio esté dentro de ese intervalo y el polímero puede y probablemente incluirá una pequeña fracción de cadenas poliméricas que tienen un peso molecular fuera del intervalo especificado.

El polibutadieno de bajo peso molecular tiene un peso molecular o un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.000 ó 4.000 a aproximadamente 40.000 ó 50.000 y es deseablemente de aproximadamente 5.000 65 a aproximadamente 20.000 ó 25.000. Deseablemente, la distribución del peso molecular es de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 5 y, más deseablemente, es de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2. El contenido de *cis*-1,4 es de al menos el 70%, más deseablemente aproximadamente del 70 a aproximadamente el 97%, preferiblemente al menos el 85% y es más preferiblemente de aproximadamente el 85 a aproximadamente el 97%. El polibutadieno de

ES 2 342 920 T3

alto contenido cis de bajo peso molecular es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de la mezcla de polibutadieno de alto contenido cis de alto y bajo peso molecular y es deseablemente de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 75 por ciento en peso y es preferiblemente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 por ciento en peso de la mezcla. El polibutadieno puede tolerar pequeñas cantidades de comonomeros, por ejemplo, menos del 1, 5 ó 10 por ciento de otro dieno u otro monómero, siempre y cuando el polibutadieno de bajo peso molecular sea compatible con el polibutadieno de alto peso molecular y otras gomas en la mezcla.

Los compuestos de goma considerados aquí generalmente incluyen cargas de refuerzo, diluyentes de aceite (plastificantes) y curativos. Las cargas de refuerzo pueden incluir negro de humo y sílice (opcionalmente con un tratamiento de silano o un agente de acoplamiento de silano), etc. Deseablemente, la cantidad de carga es de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 phr y, preferiblemente, de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 partes en peso por 100 partes en peso de goma (phr). Puede usarse un agente plastificante tal como un aceite parafínico, aromático o nafténico, deseablemente en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 phr y, preferiblemente, de aproximadamente 0 a aproximadamente 15 phr. Los curativos son generalmente azufre y uno o más aceleradores, aunque pueden usarse otros curativos. El azufre (si se usa como un agente de curado) generalmente está presente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 phr. Los aceleradores generalmente se usan de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 phr.

Los compuestos de goma se usan deseablemente en una cubierta neumática y, más deseablemente, en una banda de rodadura de neumático donde las características materiales de la goma tienen un impacto directo sobre la tracción en nieve, tracción en húmedo y resistencia a rodadura. Pueden usarse en otras aplicaciones donde sería beneficiosa una cierta combinación de módulo elástico y propiedades de histéresis.

La práctica de la presente invención se ilustra adicionalmente mediante la referencia a los siguientes ejemplos que, sin embargo, no deben considerarse limitantes del alcance de la invención. Las partes y porcentajes mostrados en los ejemplos están en peso a menos que se indique otra cosa.

Consideraciones Generales

El peso molecular y la distribución del peso molecular se obtuvieron usando un instrumento GPC equipado con dos columnas Tosoh GMHXL (30 cm) conectadas en línea. Se usó THF como vehículo del disolvente, con un caudal de 1,0 ml/min. El instrumento se calibró universalmente con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Howick para polibutadienos de alto contenido cis. Las microestructuras se obtuvieron mediante mediciones FT-IR. Se obtuvieron los espectros de las soluciones en CS₂ de polímeros (0,5% p/v) y las microestructuras se calcularon mediante el método de Morello.

Ejemplo 1

Preparación del Polímero de Bajo Peso Molecular Usando el Sistema Catalítico MAO

A una botella de bebida de 0,2 litros (7 onzas) que se secó en un horno a 120°, tapada con un sello de goma y refrigerada bajo una corriente de nitrógeno se le añadieron 4,1 mmol de butadieno (en hexanos), seguido de 40,8 mmol de metilaluminoxano (en tolueno), 0,41 mmol de versetato de neodimio (III) (en hexanos) y 13,1 mmol de hidruro de diisobutil aluminio (en hexanos). Se generó algo de calor y después de aproximadamente 2 minutos, se añadieron 0,82 mmol de cloruro de dietilaluminio (en hexanos). Se permitió que esta mezcla reaccionara durante 2 minutos adicionales y después se añadió a 0,75 mol de butadieno (en hexanos, 15,9% p/p de Bd) en una botella de bebida de 0,9 litros (32 onzas) y el recipiente de reacción se hizo girar en un baño de temperatura constante a 50°C durante 30 minutos. El recipiente de reacción se purgó después con una aguja y 2-propanol y se añadió una solución en hexano de 2,6-di-t-butil-4metilfenol para terminar la polimerización.

El cemento polimérico se vertió después en un recipiente de aluminio y el disolvente se evaporó, dejando un residuo gomoso. El residuo se extrajo con hexanos, las partículas insolubles se retiraron por filtración y la solución transparente se vertió en un recipiente de aluminio. Después de la evaporación del disolvente, el polímero se recuperó en forma de un líquido viscoso, incoloro, transparente. Las Tablas IA y IB muestran las cantidades específicas usadas así como las propiedades del polímero resultante.

Ejemplos 2-4

Preparación del Polímero de Bajo Peso Molecular Usando el Sistema Catalítico MAO

Se siguió el procedimiento dado en el Ejemplo 1 con variaciones en la proporción C1/Nd usada. Las Tablas IA y IB muestran las cantidades específicas usadas y el efecto de la proporción C1/Nd sobre las propiedades del polímero.

ES 2 342 920 T3

Ejemplos 5-10

Preparación del Polímero de Bajo Peso Molecular Usando el Sistema Catalítico MAO

5 Se siguió el procedimiento dado en el Ejemplo 1 con variaciones en la cantidad del catalizador respecto a la solución de butadieno. Las Tablas IIA y IIB muestran las cantidades específicas usadas y el efecto de la concentración de Nd sobre las propiedades del polímero.

10 Ejemplo 11

Preparación del Polímero de Bajo Peso Molecular Usando el Sistema Catalítico MAO

15 A un reactor de acero inoxidable de 7,6 litros (dos galones) purgado con nitrógeno, equipado con un agitador mecánico y una camisa de temperatura variable, se le añadieron 11,4 mol de butadieno en hexanos (13,4% p/p de Bd). La agitación se inició y la temperatura se mantuvo a 50°C. A una botella de bebida de 0,9 litros (32 onzas) purgada con nitrógeno se le añadió a través de una jeringa 0,031 mol de butadieno en hexanos, 0,31 mol de metilaluminoxano (en tolueno), 0,0031 mol de versetato de Nd (III) (en hexanos) y 0,65 mol de hidruro de diisobutilaluminio (en hexanos).
 20 Después de aproximadamente dos minutos, se añadieron 0,019 mol de cloruro de dietilaluminio (en hexanos) y se permitió que la solución catalítica preformada reaccionara durante dos minutos más. El catalizador se cargó en el reactor para iniciar la polimerización. Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, la mezcla de reacción se expulsó del reactor y se coaguló con 2,6-di-t-butil-4-metilfenol que contenía 2-propanol. Una muestra pequeña se secó por evaporación del disolvente para determinar las propiedades del polímero y el polímero restante se mantuvo como un cemento hasta su uso. Las Tablas IIA y IIB muestran las cantidades específicas usadas y las propiedades del
 25 polímero obtenido.

TABLA IA

Ej.	Preparación del Catalizador					Detalles de polimerización		
	Nd mmol	Unidades repetición MAO mmol	DIBAH mmol	DEAC mmol	Bd mmol	Bd mol	Tiempo Pzn (min)	Temp. Pzn °C
1	0,41	40,8	13,1	0,82	4,1	0,75	30	50
2	0,41	40,8	13,1	1,63	4,1	0,75	30	50
3	0,41	40,8	13,1	2,45	4,1	0,75	30	50
4	0,41	40,8	13,1	0,82	4,1	0,75	30	80

TABLA IB

Ejemplo	Datos del polímero								
	Mn	Pm	DPM	% cis	% trans	% vinilo	% conv	Tg °C	Tm °C
1	11604	35605	3,07	83,2	15,9	0,9	98	-104,91	-37,41
2	10878	32109	2,95	86,3	12,8	0,9	98	-104,98	42,94
3	9058	17566	1,94	84,1	14,9	1	98	-104,68	-41,26
4	14721	36391	2,47	83,5	15,6	0,9	99	-104,33	-35,18

ES 2 342 920 T3

TABLA IIA

Ej.	Preparación del Catalizador					Datos de polimerización		
	Nd (mmol)	Unidades repetición MAO (mmol)	DIBAH mmol	DEAC mmol	Bd (mmol)	Bd (mol)	Tiempo Pzn (min)	Temp. Pzn °C
5	0,83	83,1	17,45	4,99	8,3	1,02	30	50
6	0,54	53,6	11,3	3,22	5,4	0,99	30	50
7	0,43	42,9	9	2,57	4,3	0,99	30	50
8	0,32	32,2	6,75	1,93	3,2	0,99	30	50
9	0,27	26,8	5,63	1,61	2,7	0,99	30	50
10	0,16	16,1	3,38	0,96	1,6	0,99	30	50
11	3,09	308,7	64,83	18,52	31	11,4	30	50

TABLA IIB

Ejemplos	Datos del Polímero					
	Mn	Pm	DPM	%conv	Tg °C	Tm °C
5	7707	12562	1,63	99	-	-
6	9096	17010	1,87	95	-104,6	-50,7
7	11697	28102	2,4	94	-103,83	-46,11
8	13486	32478	2,41	93	-104,08	-44,89
9	15688	34995	2,23	91	-103,93	-47,47
10	28637	62484	2,18	89	-103,84	-52,26
11	17173	35721	2,08	99	-	-

El compuesto que contiene Nd en las Tablas IA y IIA es versetato de neodimio (III), DIBAH es hidruro de diisobutil aluminio y DEAC es cloruro de dietil aluminio.

Las Tablas IIA y IIB ilustran el efecto de cambiar la cantidad de iniciador total respecto a la cantidad de butadieno. Tanto el Mn como el Pm aumentan a medida que disminuye de la cantidad de iniciador. El Ejemplo 11 muestra que los resultados de polimerización son independientes del tamaño del lote.

Los siguientes ejemplos 12-18 ilustran cómo polimerizar el polibutadieno de alto contenido cis de bajo peso molecular de la presente invención usando un sistema catalítico que comprende un compuesto de trialquil aluminio (es decir, el sistema catalítico TIBA).

ES 2 342 920 T3

Ejemplo 12

Preparación del Polímero de Bajo Peso Molecular Usando el Sistema Catalítico TIBA

5 A un reactor de acero inoxidable de 1,9 litros (medio galón) purgado con nitrógeno, equipado con un agitador mecánico y una camisa de temperatura variable, se le añadieron 3,1 l mmol de butadieno en hexanos (14,5% p/p de Bd). La agitación se inició y la temperatura se mantuvo a 54°C. Se añadieron al reactor 0,025 mol de triisobutil aluminio (en hexanos), seguido de 0,015 mol de hidruro de diisobutil aluminio (en hexanos) y $5,1 \times 10^{-4}$ mol de versetato de Nd (en hexanos). La polimerización se inició mediante la adición de $2,0 \times 10^{-3}$ mol de dicloruro de etilaluminio y la
10 temperatura de la camisa del reactor se aumentó a 82°C a una velocidad de 15 grados/minuto. Después de 45 minutos de tiempo de reacción, la polimerización se había completado esencialmente y la mezcla de reacción se expulsó del reactor y se terminó con 2,6-di-t-butil-4-metilfenol que contenía 2-propanol. Una pequeña muestra se secó por evaporación del disolvente para determinar las propiedades del polímero y el polímero restante se mantuvo como un cemento hasta su uso. Las Tablas IIIA y IIIB muestran las cantidades específicas usadas y las propiedades del polímero
15 resultante.

Ejemplos 13-14

Preparación del Polímero de Bajo Peso Molecular Usando el Sistema Catalítico TIBA

20 Se siguió el procedimiento dado en el Ejemplo 12 con variaciones en la proporción de DIBAH/Nd usada. Las Tablas IIIA y IIIB muestran las cantidades específicas usadas y el efecto de la proporción DIBAH/Nd sobre las propiedades del polímero.

25

Ejemplos 15-17

Preparación del Polímero de Bajo Peso Molecular Usando el Sistema Catalítico TIBA

30 Se siguió el procedimiento dado en el Ejemplo 12 con variaciones en la proporción de C1/Nd usada. Las Tablas IIIA y IIIB muestran las cantidades específicas usadas y el efecto de la proporción C1/Nd sobre las propiedades del polímero.

35

Ejemplo 18

Preparación del Polímero de Bajo Peso Molecular Usando el Sistema Catalítico TIBA

40 A un reactor de acero inoxidable de 378,5 litros (cien galones) purgado con nitrógeno, equipado con un agitador mecánico y una camisa de temperatura variable, se le añadieron 405 mol de butadieno en hexanos (15,6% s/s de Bd). La agitación se inició y la temperatura se mantuvo a 54°C. Se añadieron al reactor 4,39 mol de triisobutil aluminio (en hexanos), seguido de $8,77 \times 10^{-2}$ mol de versetato de neodimio (en hexanos) y 1,32 mol de hidruro de diisobutil aluminio (en hexanos). La polimerización se inició mediante la adición de $4,39 \times 10^{-1}$ mol de dicloruro de etilaluminio y la temperatura de la camisa del reactor se aumentó a 82°C. Después de un tiempo de reacción de 25 minutos, la polimerización se completó esencialmente y la mezcla de reacción se transfirió del reactor a un gran tanque de mezcla
45 equipado con un agitador mecánico. El cemento polimérico se terminó con 2,6-di-t-butil-4-metilfenol que contenía 2-propanol y una pequeña muestra se retiró y secó por evaporación del disolvente para determinar las propiedades del polímero. El polímero restante se almacenó en un tanque de mezcla y se mezcló con un polímero de alto peso molecular (Ejemplo 19) antes del secado.
50

Ejemplo 19

Preparación del Polímero De Alto Peso Molecular

El siguiente ejemplo era para la preparación de un polímero de alto peso molecular para mezclarlo con un polímero de bajo peso molecular (Ejemplo 18). A un reactor de acero inoxidable de 378,5 litros (cien galones) purgado con nitrógeno, equipado con un agitador mecánico y una camisa de temperatura variable, se le añadieron 386 mol de butadieno en hexanos (13,1% p/p de Bd). La agitación se inició y la temperatura se mantuvo a 54°C. Se añadieron al reactor $6,76 \times 10^{-1}$ mol de triisobutil aluminio (en hexanos), seguido de $3,5 \times 10^{-2}$ mol de versetato de neodimio (en hexanos). La polimerización se inició después de aproximadamente 10 minutos mediante la adición de $5,33 \times 10^{-2}$ mol de dicloruro de etilaluminio. Después de un tiempo de reacción de 60 minutos, la polimerización se completó esencialmente y la mezcla de reacción se transfirió del reactor a un gran tanque de mezcla equipado con un agitador
60 mecánico. El cemento polimérico se terminó con 2,6-di-t-butil-4-metilfenol que contenía 2-propanol y una pequeña muestra se retiró y se secó por evaporación del disolvente para determinar las propiedades del polímero.
65

ES 2 342 920 T3

Ejemplo 20

Mezcla de Polímero APM/BPM

- 5 Después de cuatro horas de mezcla, una combinación del polímero de alto peso molecular del Ejemplo 19 y el polímero de bajo peso molecular del Ejemplo 18 se secó usando una secadora de tambor con un tren de dos rodillos calentados. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la Tabla IIIB.

10

TABLA IIIA

Ej.	Preparación del Catalizador					Detalles de Polimerización		
	Nd mmol	TIBA mmol	DIBAH mmol	EADC mmol	Bd mmol	Tiempo Pzn (min)	Temp. inicio, °C	Temp. Camisa, °C
12	0,505	25,3	15,2	2,02	3,11	46	52	82
13	0,505	25,3	10,2	2,02	3,11	48	54	82
14	0,505	25,3	5,05	2,02	3,11	94	54	82
15	0,505	25,3	5,05	1,01	3,11	48	52	82
16	0,505	25,3	5,05	3,03	3,11	47	52	82
17	0,505	25,3	5,05	5,05	3,11	48	53	82
18	87,7	4386	1316	439	405	25	54	82
19	36	675	0	53	386	60	54	54

35

TABLA IIIB

Ejemplos	Datos del Polímero								
	Mn	Pm	Mp	DPM	96 < 100.000	cis	trans	vinilo	
12	13634	97620	13235	7,16	88	-	-	-	
13	16906	96888	19446	5,73	90	-	-	-	
14	14740	90558	30122	3,66	91	-	-	-	
15	16735	119515	30520	4,47	88	-	-	-	
16	19634	157481	22501	8,02	86	-	-	-	
17	14905	236477	12195	15,87	80	-	-	-	
18	14552	39807	19196	2,74	94	84	15	1	
19	176172	492098	309048	2,79	-	98	1,5	0,5	
20	25569	290694	18410	11,37	-	90	9	1	

60

Los Ejemplos Comparativos A-H y las Tablas IVA y IVB ilustran el proceso usando diversos sistemas catalíticos alternativos y, opcionalmente, agentes de transferencia de cadena que dan como resultado bajas conversiones, DPM ancha o menores contenidos de cis o combinaciones de los mismos.

65

ES 2 342 920 T3

Ejemplo Comparativo A

Las condiciones para el Ejemplo Comparativo A se establecieron para seguir básicamente las condiciones mostradas en Macromol. Chem. Phys. 1996, 197, 3515-3521. A una botella de bebida de 0,9 litros (32 onzas) que se secó en un horno a 120°C, tapada con un sello de goma y refrigerada bajo un corriente de nitrógeno, se le añadieron 1,4 mol de butadieno (en hexanos, 24,9% p/p de Bd) seguido de 2,8 mmol de metilaluminóxano (en tolueno) y después 0,28 mmol de NiOB (en hexanos). El NiOB se define como un compuesto de oxiborato de níquel carboxilado como se muestra en la Patente de Estados Unidos Nº 4.502.866. La botella se puso después en un baño de temperatura constante de 50°C y se la hizo girar completamente durante 4,5 horas. La botella se retiró del baño, se terminó con 2-propanol y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y se vertió en un recipiente de aluminio. El disolvente se evaporó dejando una pequeña cantidad de un residuo de polímero gomoso (conversión <10%).

Ejemplos Comparativos B-D

Se siguió el procedimiento dado en el Ejemplo Comparativo A seguido de variaciones en la proporción de Al/Ni y el tiempo de polimerización. Las Tablas IVA y IVB muestran las cantidades específicas usadas y el efecto del tiempo de polimerización sobre las propiedades del polímero. Queda claro a partir de los ejemplos dados que este método sólo puede producir una distribución estrecha del peso molecular, polímeros líquidos a una conversión muy baja y, a medida que aumenta la conversión, lo hace en la distribución del peso molecular.

Ejemplo Comparativo E

Se siguió esencialmente el procedimiento dado en el Ejemplo Comparativo A, con la adición de tolueno como un modificador del peso molecular antes de cargar cualquier componente catalítico. Las Tablas IVA y IVB muestran las cantidades específicas usadas y la baja conversión provocada por la adición de tolueno al sistema catalítico.

Ejemplo Comparativo F

Se siguió esencialmente el procedimiento dado en el Ejemplo Comparativo A con la adición de 1-hexano como un modificador del peso molecular antes de cargar el componente catalítico NiOB. Las Tablas IVA y IVB muestran las cantidades específicas usadas y la baja conversión provocada por la adición de 1-hexano al sistema catalítico.

Ejemplos Comparativo G

Las condiciones para el Ejemplo Comparativo G se establecieron para seguir esencialmente las condiciones mostradas en Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992, 65, 1299-1306. A una botella de bebida de 0,9 litros (32 onzas) que se secó en un horno a 120°C, tapada con un sello de goma y refrigerada bajo un corriente de nitrógeno, se le añadieron 1,5 mol de butadieno (en hexanos, 24,9% p/p de Bd) seguido de 15,5 mmol de trietilaluminio (en hexanos), 5,13 mmol de sesquihidrato de hexafluoroacetona (en hexanos) y 1,54 mmol de NiOB (en hexanos). La botella se puso después en un baño de temperatura constante a 50°C y se la hizo girar completamente durante una noche. La botella se retiró del baño, se terminó con 2-propanol y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y se vertió en un recipiente de aluminio. El disolvente se evaporó dejando un residuo de polímero gomoso. Queda claro a partir de las Tablas IVA y IVB que aunque este procedimiento produce altos rendimientos de polímero líquido, la distribución del peso molecular del polímero es grande.

Ejemplo Comparativo H

Se siguió esencialmente el procedimiento dado en el Ejemplo Comparativo G, con la adición de α,α,α -trifluorotolueno como un modificador del peso molecular antes de cargar el componente catalítico de NiOB, como se indica en Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992, 65, 1299-1306. Las Tablas IVA y IVB muestran las cantidades específicas usadas y los efectos sobre el peso molecular y la distribución molecular, al añadir trifluorotolueno al sistema catalítico.

ES 2 342 920 T3

TABLA IVA

Ej. Comp.	Sistema Catalítico				Detalles de Polimerización		
	NiOB mmol	Fuente de Al	Al mmol	modificador	Bd mol	Tiempo pzn, min	Temp. pzn, °C
A	0,28	MAO	2,8	ninguno	1,4	270	50
B	0,15	MAO	3,06	ninguno	1,4	270	50
C	0,3	MAO	3,01	NINGUNO	1,5	1080	50
D	0,14	MAO	2,96	ninguno	1,5	1080	50
E	0,96	MAO	47,8	A1, 850 mmol	4,4	60	50
F	0,85	MAO	42,3	A2, 398 mmol	0,83	150	50
G	1,54	AlEt ₃	15,4	A3, 5,13 mmol	1,5	1080	50
H	1,54	AlEt ₃	15,5	A3, 5,18 mmol, A4, 11,6 mmol	1,5	1080	50

TABLA IVB

Ejemplos	Datos del Polímero							
	Mn	Pm	DPM	% cis	% trans	% vinilo	% conv	Tg °C
A	7863	16527	2,1	-	-	-	<10	-97,81
B	7121	12247	1,72	-	-	-	<10	-98,5
C	21458	95823	4,47	-	-	-	<50	-101,24
D	8741	30554	3,5	-	-	-	<50	-100,34
E	10045	19706	1,96	76,3	21,4	2,3	48	-100,5
F	7992	16436	2,06	85,92	8,07	6,01	31	-
G	6417	36680	5,72	-	-	-	84	-100,06
H	143900	482477	3,35	-	-	-	15	-98,16

ES 2 342 920 T3

Ejemplos 21-22

Compuestos de Goma

5 El procedimiento de mezcla para ambos Ejemplos 21 y 22 implica la mezcla en una mezcladora Brabender de 65 g, con lotes compuestos por polímeros, negro de humo, ácido esteárico, antioxidante, aceite aromático y sílice, agente de acoplamiento de silano y, opcionalmente, cera. La primera etapa de mezcla se inició a 110°C durante 5 minutos. En una segunda etapa de mezcla, se añadieron óxido de cinc, acelerador y azufre. La segunda mezcla se realizó en una mezcladora Brabender de 65 g a 75°C y tuvo un tiempo de mezcla de 1 minuto. Las muestras se curaron a 170°C durante 15 minutos.

15 Las propiedades de tracción mecánica se midieron usando el procedimiento convencional descrito en ASTM-D412. Los valores mecánicos se clasificaron para un control, al que se asignó el valor de 100. Las muestras para el ensayo de tracción eran anillos redondos (que tenían un diámetro interno de 1,58 cm (0,62 pulgadas)) con dimensiones de la sección transversal de 1,02 mm (0,04 pulgadas) de anchura y 1,91 mm (0,075 pulgadas) de espesor. G' y tan delta se obtuvieron usando un Analizador Dinámico-Mecánico de Rheometrics Inc. Se siguió el protocolo de ensayo de la etapa de temperatura dinámica. La muestra de ensayo usada para el ensayo de barrido de temperatura dinámica eran planchas rectangulares con dimensiones de 12,7, 38,1 y 1,91 mm (0,5, 1,5 y 0,075 pulgadas) (anchura, longitud y espesor, respectivamente). Se usaron las siguientes condiciones de ensayo: frecuencia de 31,4 rad/s, deformación del 0,2% para el intervalo de temperatura de -70°C a -30°C, mientras que se usaba una deformación del 2% para un barrido de temperatura de -30°C a 100°C. El ensayo de dureza (Shore A) se realizó usando un durómetro y el procedimiento convencional descrito en ASTM-2240.

25 Ejemplo 21

Se prepararon compuestos de goma mediante la siguiente fórmula. La primera fórmula es para mezclas de gomas de alto (APM) y bajo peso molecular (BPM). La segunda fórmula es para una mezcla de goma natural/goma de estireno butadieno (NR y SBR). Las fórmulas de la Tabla VA se usaron para preparar las muestras de la Tabla VB.

TABLA VA

Fórmulas para el Ejemplo 21		
Componente	Mezcla de Gomas de Alto y Bajo Peso Molecular	Mezcla de Goma Natural y Goma de Estireno Butadieno
Goma	100 phr	30/70 phr
Negro de humo HAF	50	50
Ácido esteárico	2	2
Antioxidante	1	1
Aceite aromático	0	10
Óxido de cinc	4,2	3
Acelerador	1,06	1,05
Azufre	1,4	1

ES 2 342 920 T3

TABLA VB

Resultados para el Ejemplo 21							
Característica	Control 1	Control 2	Muestra	Muestra	Muestra	Muestra	Muestra
	Mezcla de PBd de bajo contenido cis	Mezcla de NR y SBR	A	B	C	D	E
Cataliz. APM	Li	-	Nd	Nd	Nd	Ni	Ni
Mn	240000	-	233384	233384	233384	96100	96100
Pm/Mn	1,34	-	3,111	3,111	3,111	3,692	3,692
%Cis	36,5	-	97,8	97,8	97,8	96,5	96,5
Cataliz. BPM	Li	-	Nd	Nd	Ni	Ni	Ni
Mn	5326	-	9876	19628	7459	7429	2838
Pm/Mn	1,07	-	2,14	1,98	4,8886	3,722	2,734
%Cis	-	-	85,1	88,6	86,7	86,5	80,1
APM/BPM (peso)	50/50	30/70	58/42	52/48	72/28	61/39	58/42
Tensión a rotura	55	100	103	107	108	85	64
M300	55	100	92	94	121	87	65
EB	101	100	103	105	126	102	101
G'-20C	181	100	177	129	215	197	179
tan δ 0C	127	100	100	122	110	124	124
tan δ 60C	173	100	186	162	129	157	150

La goma BPM (de bajo peso molecular) usada en el Control 1 era Ricon-131 que está disponible en el mercado en Ricon Resin, Inc en Grand Junction, CO.

Los valores por encima de 100 para G' a -20°C, tan δ a 0°C y tan δ a 60°C indican que esta muestra tendría una tracción en nieve mejorada y una resistencia a rodadura respecto a la formulación del Control 2, que es una formulación para banda de rodadura convencional para todas las estaciones, basándose en la correlación de estas propiedades con mediciones viscoelásticas lineales de muestras de goma.

Los resultados en la Tabla VB predicen que el Control 1, que contiene un polibutadieno de bajo contenido cis, mejora la tracción en nieve y en húmedo, así como la resistencia a rodadura respecto al Control 2, que es una mezcla de goma natural y goma de estireno-butadieno. En este caso, las mejoras en las propiedades enumeradas se obtuvieron a expensas de un compromiso entre la tensión a rotura y el módulo elástico a un alargamiento del 300%. Las muestras A-E ilustran que la tracción y resistencia a rodadura pueden aumentar con respecto al control 2 sin un compromiso sustancial en otras propiedades usando un polibutadieno de alto contenido cis. El polibutadieno APM en las muestras D y E (preparado con un catalizador de Ni) tiene distribuciones de peso molecular más anchas y un contenido de cis-1,4 ligeramente menor que el polibutadieno APM en las muestras A-C (preparadas con un catalizador de Nd). El polibutadieno BPM en las muestras D y E también tenía una DPM más ancho (muestra D) o un menor contenido de cis-1,4 (Muestra E). Los resultados para TB, M300 y EB fueron significativamente menores para las Muestras D y E.

ES 2 342 920 T3

El polibutadieno BPM de la muestra C tenía una distribución más ancha del peso molecular que el polibutadieno BPM de las muestras A y B. El polibutadieno BPM de las muestras A y B se preparó siguiendo el procedimiento general indicado en el Ejemplo 1.

5 Ejemplo 22

10 Las muestras de control 1-3 y las muestras F y G del Ejemplo 22 se formularon usando una fórmula diferente. La Tabla VIA describe la composición de las siguientes muestras de control (Control 1 a Control 3) y las muestras F y G preparadas de acuerdo con la presente invención. El Control 1 demuestra el efecto de un aceite de bajo peso molecular sobre las propiedades físicas de la goma de butadieno de bajo contenido cis. El Control 2 demuestra el efecto del uso de una mezcla de goma de butadieno de bajo contenido cis de alto peso molecular y bajo peso molecular. El Control 3 demuestra el efecto del uso de una goma de butadieno de alto contenido cis comercial con un componente oleoso de bajo peso molecular. Las muestras F y G de la presente invención demuestran el efecto del uso de una mezcla de goma de butadieno de alto contenido cis de alto peso molecular preparada con un catalizador basado en Nd (preparada siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 19) y una goma de butadieno de alto contenido cis de bajo peso molecular preparada con el catalizador basado en MAO (preparada siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1) y el catalizador basado en TIBA (preparado siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 12). Las propiedades resultantes de las mezclas A y B de las gomas de butadieno de alto peso molecular/peso molecular se muestran en la Tabla VIB.

20 Los resultados en la Tabla VIC predicen que las Muestras F y G preparadas de acuerdo con la presente invención mejoran las propiedades relacionadas con el desgaste basadas en mediciones de Lambourn, Tracción y Desgarro. La G' a 20°C es predictiva del rendimiento de tracción en nieve y la $\tan \delta$ a 0°C es predictiva del rendimiento de tracción en húmedo. Los resultados que corresponden a las muestras F y G muestran propiedades de tracción en nieve mejoradas sin pérdida de las propiedades de tracción en húmedo.

30 TABLA VIA

Principal	Control 1	Control 2	Control 3	Muestra F	Muestra G
Solución de goma de estireno-butadieno (20% Estireno)	40	40	40	40	40
NR (Goma Natural)	20	20	20	20	20
Goma de butadieno de bajo contenido cis	40	40	0	0	0
APM/BPM (BR liq. basado en MAO) mezcla A	0	0	0	80	0
APM/BPM (BR liq. basado en TIBA) mezcla B	0	0	0	0	80
BR alto contenido Cis Ni	0	0	40	0	0

ES 2 342 920 T3

	Aceite Aromático	40	0	40	0	0
5	BR líquida bajo contenido cis Ricon	0	40	0	0	0
	Sílice	18	18	18	18	18
	Negro de humo N343	34	34	34	34	34
10	Antioxidante	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
	Cera	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	TOTAL	194,45	194,45	194,45	194,45	194,45
15	Relaminado					
	Lote principal	194,45	194,45	194,45	194,45	194,45
	Sílice	16	16	16	16	16
20	Agente de acoplamiento de silano	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
	Ácido esteárico	1	1	1	1	1
	TOTAL	218,25	216,25	218,25	218,25	218,25
25	Final					
	Relaminado	218,25	218,25	218,25	218,25	218,25
	Azufre	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
30	Acelerador 1	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
	Final					
	Acelerador 2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
35	Óxido de cinc	2	2	2	2	2
	TOTAL	224,75	224,75	224,75	224,75	224,75

TABLA VIB

	Parte APM				Parte BPM				Global		
	Mn	PM	DPM	% APM	Mn	PM	DPM	% BPM	%cis	Tg (°C)	
50	Mezcla A	352694	764638	2,17	47,5	8846	14323	1,62	52,5	90,5	-101,27
55	APM/BPM (BR líq. basada en MAO)										
60	Mezcla B	246472	536034	2,17	52,2	12920	22671	1,75	47,8	90,4	-107,95
65	APM/BPM (BR líq. basada en TIBA)										

ES 2 342 920 T3

TABLA VIC

Ensayo	Control 1	Control 2	Control 3	Muestra F	Muestra G
Lambourn					
65% deslizamiento (mg)	118,6	83,8	111,8	57,7	66,3
Anillo de Tracción a TA					
Módulo al 100% (MPa (psi))	1,9 (283)	1,7 (241)	1,9 (278)	1,9 (272)	1,8 (261)
Módulo al 300% (MPa (psi))	7,8 (1132)	6,1 (883)	8,0 (1155)	7,5 (1089)	6,9 (1005)
Tensión Máxima (MPa (psi))	16,7 (2416)	14,9 (2168)	17,4 (2525)	20,6 (2985)	17,3 (2512)
Deformación Máxima %	527	575	532	585	564
Anillo de Tracción a 100°C					
Módulo al 100 % (MPa (psi))	1,5 (219)	1,3 (183)	1,7 (240)	1,7 (242)	244
Módulo al 300% (MPa (psi))	6,1 (885)	4,7 (677)	6,7 (968)	6,1 (877)	864
Tensión Máxima (MPa (psi))	8,4 (1214)	7,6 (1099)	9,46 (1373)	10,5 (1529)	9,2 (1336)
Deformación Máxima %	381	432	390	441	415
Anillo de Desgaste a T Amb.					
Carga a Desgarro (N (libras))	222,5 (50)	169,1 (38)	222,5 (50)	333,8 (75)	280,4 (63)
Resistencia a Desgarro (kN/m (libras/pulg.))	83,1 (475)	63,4 (362)	85,9 (491)	108,7 (621)	96,3 (550)
Desplazamiento a Desgarro (%)	497	524	511	620	590
Propiedades Viscoelásticas					
Lineales					
1 Hz, 0,5% Deform. tan δ (OC)	0,18	0,20	0,19	0,19	0,19
G' (-20C) (Pa (dina/cm ²))	18E+08 (2,8E+08)	1,6E+08 (1,6E+08)	22E+08 (2,2E+08)	11E+08 (1,1E+08)	13E+08 (1,3E+08)
tan δ a Tg máx del compuesto	-37	-53	-43	-53	-54

Aunque de acuerdo con los estatutos de patente se han expuesto el mejor modo y la realización preferida, el alcance de la invención no está limitado por los mismos sino, en lugar de ello, por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polibutadieno de alto contenido cis que comprende:

5 (a) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de un primer polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 50.000 y un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 70 por ciento; y

10 (b) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de un segundo polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 300.000 y un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 92 por ciento.

15 2. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el primer polibutadieno tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 25.000.

3. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el primer polibutadieno tiene un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 85 por ciento.

20 4. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el primer polibutadieno tiene una distribución del peso molecular de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,2.

25 5. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el segundo polibutadieno tiene una distribución del peso molecular de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 6,0.

6. Un compuesto de goma que comprende:

goma y una carga de refuerzo, en el que al menos 30 phr de dicha goma consisten esencialmente en

30 (a) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de un primer polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 50.000, una distribución del peso molecular de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 5,0 y un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 70 por ciento; y

35 (b) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de un segundo polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 300.000, una distribución del peso molecular de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 6 y un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos el 92 por ciento.

40 7. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 6, que está formado en una cubierta neumática.

45 8. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho peso molecular promedio en número de dicho primer polibutadieno es de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 25.000.

9. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho peso molecular promedio en número de dicho segundo polibutadieno es de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 280.000.

50 10. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho primer polibutadieno es de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2.

11. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho segundo polibutadieno es de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,2.

55 12. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho primer polibutadieno es al menos el 85 por ciento de las unidades de repetición totales.

60 13. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho segundo polibutadieno es al menos el 94 por ciento de la microestructura total de dicho segundo polibutadieno.

14. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho primer polibutadieno es al menos el 85 por ciento de la microestructura total de dicho primer polibutadieno.

65 15. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho primer polibutadieno es de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2.

ES 2 342 920 T3

16. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho segundo polibutadieno es de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,2.

5 17. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho segundo polibutadieno es de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,2.

18. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicha distribución del peso molecular para dicho primer polibutadieno es de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2.

10 19. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 14, que está formado en una banda de rodadura de una cubierta neumática.

15 20. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho primer polibutadieno es al menos un 85 por ciento de la microestructura total de dicho primer polibutadieno y dicha microestructura cis-1,4 de dicho segundo polibutadieno es al menos el 94 por ciento de la microestructura total de dicho segundo polibutadieno.

20 21. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho peso molecular promedio en número para dicho primer polibutadieno es menor de 35.000, teniendo al menos el 80 por ciento en peso de dicho primer polibutadieno un peso molecular menor de 100.000.

22. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 6, en el que al menos el 88 por ciento en peso de dicho primer polibutadieno tiene un peso molecular menor de 100.000.

25 23. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 6, en el que al menos 30 phr de dicha goma tiene al menos un 70 por ciento en moles de microestructura cis-1,4-butadieno.

24. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 23, en el que al menos 50 phr de dicha goma consiste en dicha primera parte de polibutadieno y dicha segunda parte de polibutadieno.

30 25. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 24, en el que dicha goma que tiene al menos un 70 por ciento en moles de microestructura cis-1,4-butadieno tiene una distribución del peso molecular que tiene al menos dos modos, teniendo un primer modo de dicha distribución un máximo entre un peso molecular de 2.000 y 50.000 y teniendo un segundo modo de dicha distribución un máximo entre un peso molecular de 90.000 y 300.000.

35 26. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 25, en el que la distribución del peso molecular de dicho primer modo es de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 5 y la distribución del peso molecular de dicho segundo modo es de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 6.

40 27. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 23, en el que dicha microestructura cis-1,4 de dicho primer polibutadieno es al menos el 85 por ciento de la microestructura total de dicho primer polibutadieno.

45 28. Un compuesto de goma de acuerdo con la reivindicación 26, en el que la distribución del peso molecular de dicho primer modo es de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2.

50

55

60

65