

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 626**

51 Int. Cl.:

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08F 297/06** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2004 E 10179828 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 2267046**

54 Título: **Procedimiento para homo- o copolimerización de olefinas conjugadas**

30 Prioridad:

**21.02.2003 US 449076 P**

**21.02.2003 US 449077 P**

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

**31.10.2013**

73 Titular/es:

**STYRON EUROPE GMBH (100.0%)**

**Zugerstrasse 231**

**8810 Horgen, CH**

72 Inventor/es:

**THIELE, SVEN K.-H.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 427 626 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

Procedimiento para homo- o copolimerización de olefinas conjugadas

Esta invención se refiere composiciones de complejo metálico, que pueden usarse como catalizadores para producir polímeros a través de (homo)polimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados o a través de copolimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados con al menos un tipo diferente de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado.

Más particularmente, esta invención se refiere a composiciones de complejo metálico que pueden usarse como catalizadores para producir polímeros de dienos conjugados a través de polimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados o a través de copolimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados con al menos un tipo diferente de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado.

Las composiciones de complejo metálico usadas son compuestos de metal del grupo 3 que incluyen lantánidos y actínidos, preferiblemente compuestos de lantánido, más preferiblemente compuestos de neodimio en combinación con compuesto(s) activador(es) y opcionalmente un soporte catalítico.

Más particularmente, la invención se refiere a complejos metálicos que contienen al menos un enlace metal – nitrógeno o metal – fósforo y además de ello al menos un enlace de haluro metálico, más particularmente al menos un enlace metal – nitrógeno y al menos un enlace de haluro metálico, que puede usarse para producir homo- o copolímeros de dienos conjugados, preferiblemente a través, aunque no limitado a, a través de homopolimerización de 1,3-butadieno, o copolimerización de 1,3-butadieno con estireno o isopreno. Más preferiblemente el polidieno o las secuencias de polidieno del copolímero consisten predominantemente de unidades cis.

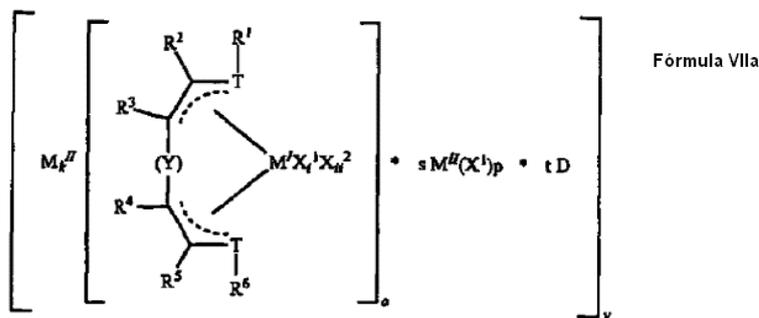
Se conocen polímeros a partir de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados y catalizadores de complejo metálico para producir los mismos.

El conocimiento del peso molecular y la distribución de peso molecular del polímero además de la microestructura de la parte de polidieno, por ejemplo la relación cis-1,4-, trans-1,4- y 1,2-polibutadieno en caso de polibutadieno, es crucial para la preparación de polímeros con propiedades deseadas. Aunque unas pocas patentes describen algunas características del polidieno obtenido, se hizo poco esfuerzo por mejorar la actividad de polimerización y por cambiar el peso molecular del polímero mientras se mantenía la interesante selectividad cis del polímero.

Sería valioso reconocer que la clase y disposición del ligando en el complejo metálico puede tener un efecto dominante en la microestructura del polímero mientras diferentes mezclas del complejo metálico (precatizador) con el co-catalizador pueden tener un efecto dominante en el peso molecular del polímero y en la actividad de polimerización de la reacción de polimerización. La alta selectividad cis deseada del polidieno podría alcanzarse seleccionando precatizadores adecuados en combinación con activadores específicos mientras el intercambio de los precatizadores bajo idénticas condiciones de reacción que incluyen el componente activador lleva a mayores fracciones trans. Por otro lado es deseable ajustar el peso molecular de los polidienos y la actividad de polimerización de la reacción de polimerización seleccionando tipos y cantidades adecuadas de co-catalizadores. Además, hay una necesidad de precursores catalíticos y catalizadores que sean estables en un estado seco y en disolución a temperatura ambiente y a mayores temperaturas de manera que estos compuestos puedan manejarse y almacenarse más fácilmente. Además, sería deseable tener componentes catalíticos que podrían inyectarse directamente en el reactor de polimerización sin la necesidad de “envejecer” (remover, agitar o almacenar) el catalizador o componentes catalíticos durante un periodo de tiempo mayor. Especialmente para un procedimiento de polimerización en disolución o un procedimiento de polimerización continuo, el catalizador o componentes catalíticos líquidos o disueltos son más adecuados para una dosificación apropiada en el recipiente de polimerización. Además, es altamente deseable tener un catalizador de polimerización altamente activo para dienos conjugados que sea estable y eficiente en un amplio intervalo de temperatura durante un periodo más largo sin desactivación. También sería beneficioso si polidienos con altos contenidos cis y alto peso molecular pudieran producirse de forma eficiente. Polibutadienos con alto peso molecular con una alta fracción de cis-1,4-polibutadieno son materiales interesantes para la producción de bandas de rodadura de neumáticos y paredes laterales. El documento WO-02/090394 se refiere a polímeros producidos usando catalizadores de complejos metálicos que contienen un metal del grupo 3-10, al menos un segundo compuesto metálico como catalizador y opcionalmente un material de soporte.

La presente invención se refiere a una composición catalítica de complejo metálico adecuada para catalizar la polimerización o copolimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados, en donde dicha composición catalítica de complejo metálico comprende:

A) al menos un complejo metálico representado por la Fórmula VIIa:



en donde

$M^I$  es un metal del Grupo 3 de la Tabla Periódica de los Elementos, un metal lantánido o un metal actínido;

5  $M^{II}$  es un metal de uno de los Grupos 1 o 2 de la Tabla Periódica de los Elementos;

T es nitrógeno o fósforo;

10  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  y  $R^6$  representa cada uno independientemente hidrógeno, un átomo haluro o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloamino-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido; y los grupos  $R^1, R^2$  y  $R^3$  pueden estar unidos unos a los otros;

Y es  $(CR^{11}_2)_a$  o  $(CR^{13}_2)_bO(CR^{14}_2)_c$  o  $(CR^{15}_2)_dS(CR^{16}_2)_e$  o sistema anular aromático 1,2-disustituido en donde  $R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$  y  $R^{16}$  son un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloamino-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido;

15  $X^1$  y  $X^2$  representa cada uno independientemente grupos de ligando aniónico que tienen hasta 60 átomos, con tal que ni  $X^1$  ni  $X^2$  sea un grupo aromático deslocalizado que está  $\pi$ -unido a M o un grupo deslocalizado alílico que está  $\pi$ -unido a M;

D representa independientemente un ligando de base de Lewis neutra que tiene hasta 30 átomos que no son hidrógeno;

20 s es el número 0, 1, 3 o 4;

o es el número 1 o 2;

k es el número 0, 1, 2, 3 o 4;

i y ii representa cada uno independientemente los números 0, 1, 2 o 3; y la suma de i y ii representa uno de los números 1, 2, 3 o 4 y, así no puede ser cero ( $i + ii \neq 0$ ),

25 p es e número 1 o 2;

a, b, c, d y e representa cada uno independientemente los números 1, 2, 3 o 4;

t es uno de los números 0 a 5; y

y es uno de los números 1 a 20; y

B) al menos un activador seleccionado de:

30 a) compuestos de  $C_{1-30}$  organoboro u organoaluminio;

b) alumoxanos poliméricos u oligoméricos;

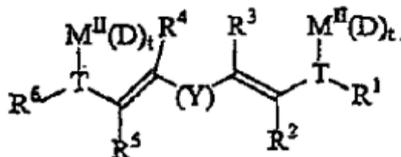
c) compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles no poliméricos; y

d) hidrocarbilo-sodio, hidrocarbilo-litio, hidrocarbilo-zinc, haluro de hidrocarbilo-magnesio y dihidrocarbilo-magnesio.

Un complejo metálico representado por la fórmula VIIa puede prepararse poniendo en contacto un compuesto según la fórmula VIII:



en donde  $M^I$ , D, t y  $X^1$  son como se definen anteriormente, con un compuesto correspondiente a la fórmula IXa:



Fórmula IXa

5

en donde  $M^{II}$ , T,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , Y, D y t son como se definen anteriormente.

Preferiblemente,  $X^1$  es un átomo de fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro y T es un átomo de nitrógeno.

Incluso más preferiblemente  $M^{II}$  es un átomo del grupo 1 de la Tabla Periódica de los Elementos.

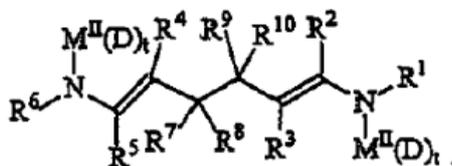
Preferiblemente, el compuesto según la fórmula VIII

10



en donde  $M^I$ , D y t son como se definen anteriormente y los grupos  $X^1$  son fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilsililo, un grupo hidrocarbilo halo-sustituido o un grupo -OR, en donde R independientemente en cada caso es hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo acil-sustituido, hidrocarbilo arilcarbonil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloamino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido, acilo o arilcarbonilo, se pone en contacto con un compuesto según las fórmulas IXd/e:

15



Fórmula IXd/e

20

en donde  $M^{II}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , D, N y t son como se definen anteriormente y  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  independientemente en cada caso son hidrógeno, un átomo de haluro o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloamino-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido; en un disolvente.

Preferiblemente, un equivalente del compuesto según la fórmula VIII,



25

en donde D y t son como se definen anteriormente,  $M^I$  es un metal lantánido;  $X^1$  es un átomo de fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro se pone en contacto con uno de los compuestos correspondientes a la fórmula IXd/e y IXf (véase anteriormente) en donde  $M^{II}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , D, N y t son como se definen anteriormente y  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  independientemente en cada caso son hidrógeno, un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloamino-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido; en un disolvente.

30

Preferiblemente,  $M^I$  es uno de los metales neodimio, lantano, cerio, praseodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio o disprosio; incluso más preferiblemente  $M^I$  es neodimio.

35

Los descritos anteriormente son útiles para la polimerización de un tipo de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado o la copolimerización de un tipo de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado con al menos un tipo diferente de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado como de describe adicionalmente posteriormente.

Además según la presente invención se proporcionan catalizadores adecuados para la polimerización de un tipo de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado o la copolimerización de un tipo de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado con al menos un tipo diferente de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado que comprende:

- 5 1) una combinación de uno o más de los complejos metálicos anteriores y uno o más activadores (cocatalizadores) y opcionalmente un soporte (material de transporte) o
- 2) el producto de reacción formado poniendo en contacto uno o más de los complejos metálicos anteriores con uno o más activadores y opcionalmente un soporte o
- 10 3) el producto formado sometiendo uno o más de los complejos metálicos anteriores y opcionalmente un soporte a técnicas de activación.

Un procedimiento adecuado para preparar catalizadores para la polimerización de un tipo de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado o copolimerización de un tipo de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado comprende: (1) poner en contacto uno o más de los complejos metálicos anteriores con uno o más activadores y opcionalmente un soporte; o (2) someter uno o más de los complejos metálicos anteriores y opcionalmente un soporte a técnicas de activación.

La composición catalítica de la invención puede usarse en un procedimiento de polimerización que comprende poner en contacto uno o más monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados opcionalmente en presencia de un hidrocarburo inerte, alifático, alicíclico o cíclico o aromático, a condiciones de polimerización con un catalizador que comprende:

- 20 1) una combinación de uno o más de los complejos metálicos anteriores y uno o más activadores y opcionalmente un soporte o
- 2) el producto de reacción formado poniendo en contacto uno o más de los complejos metálicos anteriores con uno o más activadores y opcionalmente un soporte o
- 25 3) el producto formado sometiendo uno o más de los complejos metálicos anteriores y opcionalmente un soporte a técnicas de activación.

La polimerización puede llevarse a cabo bajo condiciones de procedimiento en disolución, suspensión, lechada o fase gaseosa, y el catalizador o componentes individuales de los mismos pueden usarse en un estado heterogéneo, eso es, un estado soportado, o en un estado homogéneo como se impone mediante las condiciones de procedimiento. El catalizador puede usarse en combinación con uno o más catalizadores adicionales de la misma o diferente naturaleza o bien simultánea o secuencialmente en el mismo reactor y/o secuencialmente en reactores separados. El catalizador puede formarse *in situ* en presencia de, o antes de la adición a, una mezcla de reacción que comprende uno o más monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados.

Catalizadores adecuados para la polimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados, preferiblemente catalizadores para polimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente poliinsaturados, conjugados, según la invención poseen propiedades catalíticas mejoradas y son especialmente útiles en la polimerización de dienos conjugados. Además, los complejos son compatibles con y pueden usarse en combinación con compuestos de alquilaluminio que pueden emplearse para recoger impurezas de monómero sin efectos perjudiciales a sus propiedades catalíticas.

Toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos en este documento se referirá a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y protegida por derechos de autor por CRC Press, Inc., 1989. Además, cualquier referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos como se refleja en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numerar grupos.

Mediante el término "ligando neutro como base de Lewis" se entiende grupos no cargados que son suficientemente nucleófilos para ser capaces de formar un enlace de coordinación al átomo metálico del complejo metálico de la invención. Grupos preferidos de ligandos neutros como base de Lewis, D, son monóxido de carbono, acetilacetato, éteres, tioéteres, poliéteres, aminas, poliaminas, fosfinas, fosfitos, polifosfinas, alcoholes, nitrilos, ésteres, olefinas y dienos conjugados. Los complejos metálicos según la presente invención pueden estar presentes como complejos de coordinación de ligandos neutros como base de Lewis.

Complejos metálicos especialmente preferidos que corresponden a la fórmula VIIa (véase fórmulas anteriores) son aquellas en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  son hidrocarbilo, especialmente alquilo, alquilo cíclico, arilo, alcarilo, más especialmente metilo, etilo, 1-metiletilo, 1,1-dimetiletilo, ciclohexilo, fenilo, 2,6-dialquilfenilo, bencilo, trimetilsililo e hidrocarbilsililo;

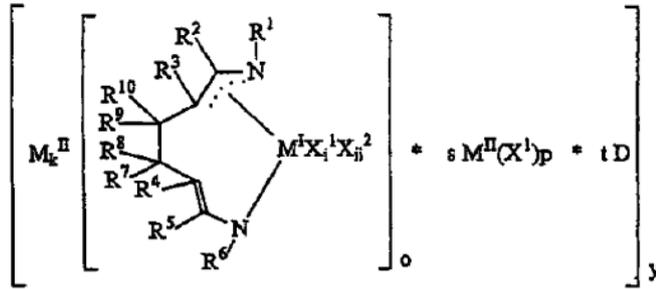
D independientemente en cada caso se selecciona de monóxido de carbono; fosfinas,  $PR^i_3$  y fosfitos,  $P(OR^1)_3$ , en donde  $R^i$  independientemente en cada caso es hidrocarbilsililo, especialmente trimetilfosfina, trietilfosfina, tributilfosfina, trifenilfosfina y 1,2-bis(dimetilfosfino)etano, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, bis(difenilfosfino)metano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, trimetilfosfito, trietilfosfito, tributilfosfito, trifenilfosfito; tioéteres, especialmente dimetiltioéter, metilfeniltioéter, dietiltioéter, éteres y poliéteres, especialmente tetrahidrofurano (THF), dietiléter ( $Et_2O$ ), dioxano, 1,2-dimetoxietano (DME); aminas y poliaminas, especialmente piridina, biperidina, pirrolidina, piperidina, tetrametiletilendiamina (TMEDA) y trietilamina (TEA); olefinas, especialmente etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, estireno, divinilbenceno; dienos conjugados que tienen de 4 a 40 átomos de carbono, especialmente butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno; alcoholes, especialmente metanol, etanol, propanol, butanol; nitrilos, especialmente acetonitrilo, acrilonitrilo, propanonitrilo, benzonitrilo; ésteres, especialmente acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, benzoato de metilo;

$X^1$  independientemente de cada caso son grupos ligando aniónico que tienen hasta 60 átomos, con tal que sin embargo, en ningún caso sea  $X^1$  un grupo amida, un grupo fosfuro, un grupo aromático, cíclico, deslocalizado, que esté  $\square$ -unido a M o un grupo deslocalizado alílico que esté  $\square$ -unido a M; especialmente los grupos  $X^1$  son fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, o un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilsililo, un grupo hidrocarbilo halo-sustituido, o un grupo  $-OR$ , en donde R independientemente en cada caso es un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo acil-sustituido, hidrocarbilo arilcarbonil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilamino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido, acilo o arilcarbonilo, y los grupos preferidos son fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro;

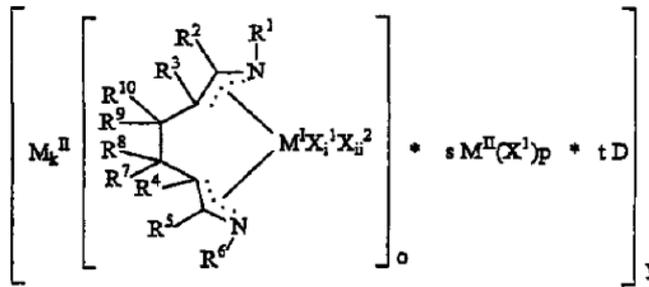
$X^2$  independientemente en cada caso son grupos ligando aniónico que tienen hasta 60 átomos, con tal que sin embargo en ningún caso sea  $X^2$  un grupo aromático cíclico, deslocalizado, que esté  $\square$ -unido a M o un grupo deslocalizado alílico que esté  $\square$ -unido a M; especialmente los grupos  $X^2$  son un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilsililo, un grupo hidrocarbilo halo-sustituido, un grupo sililo o un grupo  $-OR$ , en donde R es independientemente en cada caso hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo acil-sustituido, hidrocarbilo arilcarbonil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilamino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido, acilo o arilcarbonilo, y grupos preferidos son alquilo o arilo;

i, ii independientemente en cada caso son como se definen anteriormente, o son preferiblemente los números 0, 1, 2 o 3; y preferiblemente la suma de i y ii representa uno de los números 1, 2, 3 o 4 y así no debe ser cero ( $i + ii \neq 0$ ); y  $M^II$ , T, Y, k, s, p, o, y t son como se definen anteriormente: los complejos metálicos pueden prepararse mediante un método que comprende poner en contacto un equivalente de un compuesto según la fórmula VIII (véase anteriormente) con más de 0,3 y menos de 4 equivalentes de un compuesto correspondiente a la fórmula IXa (véase anteriormente).

Complejos metálicos más especialmente preferidos corresponden a uno de las fórmulas VIId o VIIe:



Fórmula VIId



Fórmula VIIe

en donde  $M^I$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $M^{II}$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $Y$ ,  $D$ ,  $k$ ,  $s$ ,  $p$ ,  $o$ ,  $y$ ,  $i$ ,  $ii$  y  $t$  son como se definen anteriormente; y el peso de la fórmula del complejo metálico preferiblemente es menor que 10.000 g/mol;

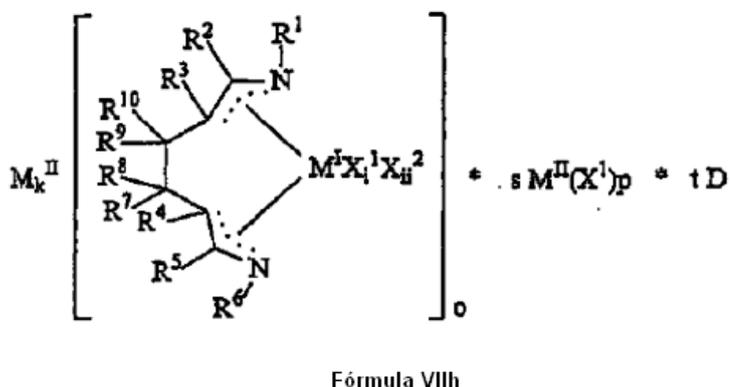
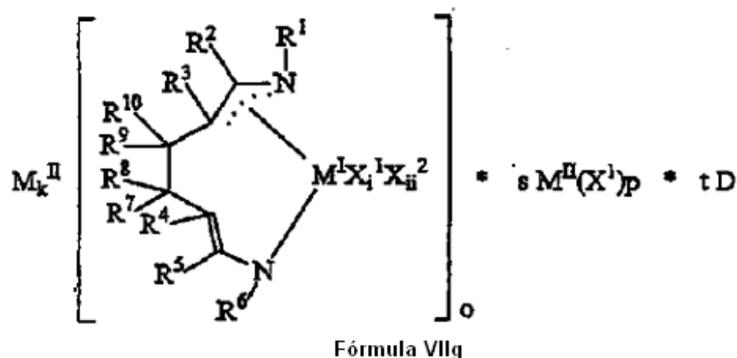
- 5 y puede prepararse por un método que comprende poner en contacto un equivalente de un compuesto según la fórmula VIII (véase anteriormente) con más de 0,5 y menos de 3 equivalentes de uno de los compuestos según las fórmulas IXd/e (véase anteriormente) en un disolvente.

Preferiblemente,  $M^I$  comprende un metal lantánido; incluso más preferiblemente lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio.

- 10 Preferiblemente,  $M^{II}$  comprende un átomo de litio, sodio, potasio o magnesio; incluso más preferiblemente litio, sodio y potasio; y

Preferiblemente,  $D$  comprende tetrahidrofurano (THF), dietiléter (Et<sub>2</sub>O), dioxano, 1,2-dimetoxietano (DME).

Complejos metálicos preferidos incluso más especialmente según la presente invención son complejos metálicos que corresponden a una de las fórmulas VIIg o VIIh:



5 resultando de la reacción de un equivalente de un compuesto lantánido correspondiente a la fórmula VIII (véase anteriormente) con uno de los compuestos correspondientes a la fórmula IXd/e (véase anteriormente) en donde

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y X<sup>2</sup> son alquilo, alquilo cíclico, arilo, alcarilo, más especialmente metilo, etilo, 1-metiletilo, 1,1-dimetiletilo, ciclohexilo, fenilo, 2,6-dialquilfenilo, bencilo, trimetilsililo y bencil(dimetil)sililo, t-butil(dimetil)sililo, n-butil(dimetil)sililo; y

M<sup>I</sup> es lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio; preferiblemente M<sup>I</sup> es neodimio;

10 N es nitrógeno;

M<sup>II</sup> es litio, sodio o potasio;

X<sup>1</sup> es fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro;

X<sup>2</sup> es hidrocarbilo, especialmente alquilo, alquilo cíclico, arilo, alcarilo, más especialmente metilo, etilo, 1-metiletilo, 1,1-dimetiletilo, ciclohexilo, fenilo, 2,6-dialquilfenilo, bencilo, trimetilsililo e hidrocarbilsililo,

15 D es THF, DME o Et<sub>2</sub>O;

t es el número 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

s es el número 0, 1 o 2;

o es el número 1 o 2;

k es el número 0, 1, 2, 3 o 4;

20 i, ii son los números 0, 1 o 2; y preferiblemente la suma de i y ii representa uno de los números 1, 2 o 3 y así no puede ser cero (i + ii ≠ 0); y

el peso de la fórmula del complejo metálico preferiblemente es menor que 6.000 g/mol.

Preferiblemente el complejo metálico no contiene ligandos con enlace hapto 5 tal como, aunque no limitado a, ligandos ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo.

5 En general, los complejos pueden prepararse poniendo en contacto un compuesto de metal de Grupo 3, Grupo 4 o Grupo 5, lantánido o actínido correspondiente a la fórmula  $M(X^1)_3 \cdot t D$  (fórmula VIII) con uno de los compuestos correspondientes a la fórmula IXa o IXd/e o un aducto de base de Lewis de los mismos; y la relación molar del compuesto de metal del Grupo 3, Grupo 4 o Grupo 5, lantánido o actínido (fórmula VIII) al compuesto correspondiente a uno de la fórmula IXa o IXd/e siendo 1:0,1 a 1:5,0, preferiblemente de 1:0,3 a 1:3,0, más preferiblemente de 1:0,5 a 1:2,7 y lo más preferiblemente de 1:0,8 a 1:2,5; en un disolvente no interferente o medio de reacción adecuado a una temperatura de -100°C a 300°C, preferiblemente de -78°C a 150°C, lo más preferiblemente de -20°C a 125°C.

10 Por no interferente se entiende que el disolvente no evita la formación de complejo metálico según la fórmula VIIa, VIId, VIIe, VIIg o VIIh. Medios de reacción adecuados para la formación de los complejos son hidrocarburos y halohidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres, aminas, alcoholes, amidas, nitrilos y ésteres. Ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos, hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y mezclas de los mismos; hidrocarburos clorados, fluorados o clorofluorados tales como cloroformo, diclorometano, clorobenceno, diclorobenceno y alcanos  $C_{4-10}$  perfluorado; compuestos aromáticos y aromáticos hidrocarbilo-sustituídos tales como benceno, tolueno, xileno y estireno; alquiléteres que tienen de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo tal como dietiléter, THF y dioxano; derivados de dialquilo  $C_{1-4}$  éter de (poli)alquilenglicoles, tal como DME; aminas aromáticas o alifáticas tales como tetrametiletilendiamina (TMEDA) y trietilamina (TEA); dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMA); nitrilos, especialmente acetonitrilo, propanonitrilo, benzonitrilo; ésteres, especialmente acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo. Mezclas de los precedentes también son adecuadas. Disolventes preferidos incluyen dietiléter, tolueno, DME y THF.

15 El procedimiento de recuperación normalmente implica una separación del producto del medio de reacción y/o cualquier subproducto posible y/o materiales de partida no reaccionados. Los disolventes y otros componentes volátiles se eliminan de forma ventajosa por medio de la desvolatilización del medio de reacción. La extracción en un disolvente secundario puede emplearse si se desea. Si se emplea extracción pueden usarse disolventes alifáticos, aromáticos o clorados no polares tales como, aunque no limitados a pentano, hexano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, cloroformo o diclorometano y mezclas de los mismos. De forma alternativa, si el producto deseado es un precipitado insoluble, puede emplearse filtración u otra técnica de separación.

20 De forma ejemplar, aunque no limitante, ejemplos para compuesto de metal del Grupo 3, lantánido o actínido según la fórmula VII según la invención, incluyen los siguientes compuestos de neodimio: tribromuro de neodimio; tricloruro de neodimio; triyoduro de neodimio; trifluoruro de neodimio, dibromuro de cloruro de neodimio, dicloruro de bromuro de neodimio; dibromuro de fluoruro de neodimio; difluoruro de bromuro de neodimio; dicloruro de fluoruro de neodimio; y difluoruro de cloruro de neodimio.

25 El experto reconocerá que miembros adicionales de la lista anterior incluirán los correspondientes aductos de base de Lewis de los mismos.

30 Las composiciones catalíticas que son útiles en la polimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados o en la copolimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados con al menos un tipo diferente de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado, preferiblemente composiciones catalíticas que son útiles en la polimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados conjugados o en la copolimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados conjugados con al menos un tipo diferente de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturados, según la invención comprenden

35 1) una combinación de uno o más de los complejos metálicos anteriores y uno o más activadores (cocatalizadores) y opcionalmente un soporte o

2) el producto de reacción formado poniendo en contacto uno o más de los complejos metálicos anteriores con uno o más activadores y opcionalmente un soporte o

40 3) el producto formado sometiendo uno o más de los complejos metálicos mencionados anteriormente y opcionalmente un soporte a técnicas de activación.

45 Las composiciones catalíticas se forman suministrando los complejos metálicos catalíticamente activos en un procedimiento 1) poniendo en contacto uno o más de los complejos metálicos anteriores con uno o más activadores y opcionalmente un soporte o 2) sometiendo uno o más de los complejos metálicos anteriores a técnicas de activación opcionalmente en presencia de un soporte.

50 El procedimiento para la activación de los complejos metálicos con un activador o cocatalizador o mediante una técnica de activación puede llevarse a cabo durante una etapa de reacción separada que incluye opcionalmente un aislamiento del compuesto activado o preferiblemente puede llevarse a cabo *in situ* en el reactor de polimerización o

justo antes de él en un reactor de envejecimiento, por ejemplo. La activación se realiza preferiblemente *in situ* si, después de la activación del complejo metálico, la separación y/o purificación del complejo activado no es necesario. El procedimiento para la activación de los complejos metálicos se lleva a cabo en un disolvente o medio de reacción no interferente adecuado a una temperatura de -78°C a 250°C, preferiblemente de -5°C a 160°C, más preferiblemente de 10°C a 110°C. Medios de reacción adecuados para la formación de las composiciones catalíticas son hidrocarburos y halohidrocarburos alifáticos y aromáticos. Ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos, hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y mezclas de los mismos, hidrocarburos clorados, fluorados o clorofluorados tales como cloroformo, diclorometano, clorobenceno, diclorobenceno, y alcanos C<sub>4-10</sub> perfluorados; compuestos aromáticos y aromáticos hidrocarbilo-sustituídos tales como benceno, tolueno, xileno y estireno. Ventajosamente, el medio de reacción usado para la activación es el mismo medio de reacción que se usa en la posterior polimerización, obviando la necesidad de usar un sistema disolvente secundario. Además de los medios de reacción mencionados anteriormente, esto incluye heptano o fracciones de aceite mineral tal como petróleo ligero o regular, nafta, queroseno o gasóleo y otros hidrocarburos alifáticos de bajo precio o mezclas de los mismos, como de comercializan por la industria petroquímica como disolvente. Una ventaja de la invención es que los precursores catalíticos de complejo metálico según la invención pueden almacenarse a temperatura ambiente o incluso a temperaturas elevadas tal como, por ejemplo, aunque no limitado a, 50°C, en el estado sólido durante extensos periodos de tiempo. Además, disoluciones del catalizador en disolventes adecuados pueden también almacenarse a temperatura ambiente al menos durante horas. Esto aumenta grandemente la flexibilidad de producción en una planta industrial. Una ventaja adicional de la invención es que los catalizadores de la invención normalmente no necesitan una etapa de envejecimiento separada (véase Marcha 1-11, 13, 16, 18) y si es deseable emplear una etapa de envejecimiento opcional, ventajosamente no necesita largos tiempos de envejecimiento (véase Marcha 12, 17). Por lo tanto, es posible empezar la reacción de polimerización solo añadiendo los componentes catalíticos en el orden deseado en el reactor de polimerización. La polimerización puede empezarse por ejemplo, o bien por adición del complejo metálico como el último componente (véase por ejemplo las Marchas 2, 3 y 5) o mediante la adición del dieno conjugado como el último componente. Si se incorpora una etapa de envejecimiento opcional en el procedimiento de preparación del catalizador/polimerización, el tiempo de envejecimiento es corto, tal como menos que 60 minutos, preferiblemente menos que 40 minutos, más preferiblemente menos que 30 minutos, incluso más preferiblemente menos que 10 min, o incluso más corto que eso y puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de temperatura, tal como, aunque no limitado a, 0°C a 150°C con alta actividad catalítica. Los intervalos de temperatura de la preparación catalítica, envejecimiento catalítico y polimerización se seleccionan independientemente y están entre -50°C y +250°C, preferiblemente entre -5 y +160°C, más preferiblemente entre 10°C y 110°C. Por ejemplo, la actividad catalítica de la Marcha de polimerización 8 (temperatura de polimerización 70°C), asciende a 17,0 kg de polibutadieno por mmol de neodimio por hora dependiendo de la conversión del polímero ([kg {polímero}/mmol {Nd}][hr]). En otro ejemplo, la actividad catalítica de la Marcha de polimerización 17 (temperatura de polimerización 80°C), asciende a 529,1 g de polibutadieno por mmol de neodimio por hora ([kg {polímero}/mmol {Nd}][hr]). Es beneficioso que la reacción de polimerización pueda inducirse sin periodo de espera sustancial (retraso) sobre la adición del último componente catalítico en el reactor de polimerización.

40 Cocatalizadores de activación adecuados para usar en este documento incluyen:

- 1) ácidos de Lewis neutros, especialmente a) compuestos órgano Grupo 13, especialmente i) compuestos de C<sub>1-30</sub> organoboro u organoaluminio, más especialmente compuestos de (hidrocarbilo)aluminio- o (hidrocarbilo)boro, incluso más especialmente compuestos de triaril y trialquilaluminio, tal como trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio; hidruros de alquilaluminio, tal como hidruro de diisobutilaluminio; compuestos de alquilalcoxilaluminio, tal como dibutiltoxilaluminio; compuestos halogenados de aluminio, tal como cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de etil(octil)aluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de etil(ciclohexil)aluminio, cloruro de dicitlohexilaluminio, cloruro de dioctilaluminio, y ii) derivados organohalogenados (incluyendo perhalogenados) de compuestos órgano Grupo 13, especialmente compuestos halogenados de C<sub>1-30</sub> organoboro u organoaluminio, más especialmente compuestos halogenados de (hidrocarbilo)aluminio- o (hidrocarbilo)boro, más especialmente compuestos fluorados o perfluorados de tri(aril)boro o -aluminio, tal como tris(pentafluorofenil)boro, tris(pentafluorofenil)aluminio, tris(o-nonafluorobifenil)boro, tris(o-nonafluorobifenil)aluminio, tris[3,5-bis(tri-fluorometil)fenil]boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]aluminio; o b) alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO) o isobutilalumoxano; o
- 2) compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles, no poliméricos (que incluyen el uso de dichos compuestos bajo condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio, sulfonio o ferrocenio, de aniones no coordinantes, compatibles; y combinaciones de los compuestos de activación precedentes. Los cocatalizadores de activación precedentes se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: Patentes de EE.UU. núms. 5.132.380, 5.153.157, 5.064.802, 5.321.106, 5.721.185, 5.350.723 y documento WO-97/04234, equivalente a la Serie de EE.UU. núm. 08/818.530, presentada el 14 de marzo de 1997.

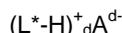
Activadores adecuados para usar en este documento incluyen hidrocarbilsodio, hidrocarbilio, hidrocarbilio-zinc, haluro de hidrocarbilio-magnesio, dihidrocarbilmagnesio, especialmente, alquilsodio, alquilio, alquilio-zinc, haluro de alquilmagnesio, dialquilmagnesio, tal como n-octilsodio, butilio, neopentilio, metilio, etilio, fenilio, dietilzinc, dibutilzinc, cloruro de butilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de octilmagnesio, dibutilmagnesio, dioctilmagnesio, butil(octil)magnesio.

Cocatalizadores de activación especialmente deseables para usar en este documento son combinaciones de ácidos de Lewis opcionales neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkilaluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo con uno o más compuestos de ácido de Lewis del Grupo 13 sustituido con hidrocarbilo C<sub>1-30</sub>, especialmente compuestos halogenados de tri(hidrocarbilio)boro o -aluminio que tienen de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilio, especialmente tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio, combinaciones adicionales de dichas mezclas de ácido de Lewis neutro con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio, con un alumoxano polimérico u oligomérico. Un beneficio según la presente invención es el descubrimiento de que la activación catalítica más eficaz que usa dicha combinación de mezcla tris(pentafluorofenil)borano/alumoxano se da a niveles reducidos de alumoxano. Relaciones molares preferidas del complejo metálico:tris(pentafluorofenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:5, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:3. El sorprendente uso eficaz de menores niveles de alumoxano con la presente invención permite la producción de polímeros de dieno con altas eficiencias catalíticas usando menos del caro activador alumoxano. Adicionalmente, se obtienen polímeros con menores niveles de residuo de aluminio, y por tanto mayor claridad.

Compuestos formadores de iones adecuados útiles como activadores en una realización de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Brønsted capaz de donar un protón, y un anión compatible, no coordinante o pobremente coordinante. Como se usa en este documento, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que o bien no se coordina al complejo precursor que contiene metal y el derivado catalítico derivado del mismo, o que está solo débilmente coordinado a dichos complejos permaneciendo así suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis tal como monómero de olefina de una manera tal que puede procederse a la polimerización. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que cuando funciona como un anión de equilibrio de carga en un complejo metálico catiónico no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento del mismo a dicho catión formando así complejos neutros. "Aniones compatibles" son aniones que no se degradan a neutralidad cuando el complejo formado inicialmente descompone y son no interferentes con la polimerización posterior deseada u otros usos del complejo.

Aniones preferidos son aquellos que contienen un único complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide que porta la carga cuyo anión es capaz de equilibrar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Además, dicho anión sería suficientemente lábil para desplazarse por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Metales adecuados incluyen, aunque no están limitados a, aluminio, oro y platino. Metaloides adecuados incluyen, aunque no están limitados a, boro, fósforo y silicio. Compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un único átomo de metal o metaloide son, por supuesto, bien conocidos y muchos, particularmente dichos compuestos que contienen un único átomo de boro en la parte del anión, están disponibles comercialmente.

Preferiblemente dichos activadores pueden representarse por la siguiente fórmula general:



en donde:

L\* es una base de Lewis neutra;

(L\*-H)<sup>+</sup> es un ácido de Brønsted;

A<sup>d-</sup> es un anión compatible, no coordinante, que tiene una carga de d-, y d es un número entero de 1 a 3.

Más preferiblemente A<sup>d-</sup> corresponde a la fórmula:



en donde:

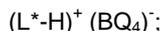
M\* es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y

Q independientemente en cada caso se selecciona de radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilio, halohidrocarbilio, halocarbilio, hidrocarbilioóxido, hidrocarbilio sustituido con hidrocarbilioxi, hidrocarbilio sustituido con organometal, hidrocarbilio sustituido con organometaloide, halohidrocarbilioxi, hidrocarbilio sustituido con halohidrocarbilioxi, hidrocarbilio sustituido con halocarbilio y sililhidrocarbilio halo-sustituido (que incluyen radicales hidrocarbilio perhalogenado, hidrocarbilioxi perhalogenado y sililhidrocarbilio perhalogenado), dicho Q teniendo hasta

20 átomos de carbono con la condición de que no más que un caso es Q haluro. Ejemplos de grupos Q hidrocarbiloóxido adecuados se describen en la Patente de EE.UU. núm. 5.296.433.

En una realización más preferida, d es uno, esto es, el contraión tiene una única carga negativa y es A<sup>-</sup>. Los cocatalizadores de activación que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de esta invención pueden representarse por la siguiente fórmula general:

5



en donde:

(L<sup>\*</sup>-H)<sup>+</sup> es como se define anteriormente;

B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

10 Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, con la condición de que no más que en una ocasión es Q hidrocarbilo.

Lo más preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo o nonafluorobifenilo. Aniones BQ<sub>4</sub><sup>-</sup> preferidos son metiltris(pentafluorofenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato o tetrakis(nonafluorobifenil)borato.

15 Ejemplos ilustrativos, aunque no limitantes, de compuestos de boro que pueden usarse como un cocatalizador de activación en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención son sales de amonio trisustituidas tales como: tetrafenilborato de trimetilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de metildi(otadecil)amonio, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de metiltetradecil(otadecil)amonio, tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio, tetrafenilborato de N,N,2,4,6-pentametilanilinio, bis(7,8-dicarbundecaborato)cobaltato (III) de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(tetradecil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N,2,4,6-pentametilanilinio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio y tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N,2,4,6-pentametilanilinio; sales de dialquilamonio tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(tetradecil)amonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitohexilamonio; sales de fosfonio trisustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)fosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tris(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

35 Se prefieren sales de tetrakis(pentafluorofenil)borato de complejos de alquilo de cadena larga de amonio mono- di- y trisustituido, especialmente complejos de alquil C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> amonio, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(tetradecil)amonio, o mezclas que incluyen los mismos. Dichas mezclas incluyen cationes protonados de amonio derivados de aminas que comprenden dos grupos de alquilo C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> o C<sub>18</sub> y un grupo metilo. Dichas aminas están disponibles de Witco Corp., bajo la marca registrada Kemamine<sup>TM</sup> T9701, y de Akzo-Nobel bajo la marca registrada Armeen<sup>TM</sup> M2HT.

40

Ejemplos de los activadores catalíticos más altamente preferidos en este documento incluyen las sales precedentes de trihidrocarbiloamonio-, especialmente, metilbis(tetradecil)amonio- o metilbis(octadecil)amonio- de:

Bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbenzimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)benzimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-dimetilbenzimidazolidina y bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-bis(undecil)benzimidazolidina. Los cocatalizadores de activación precedentes se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos metálicos en la siguiente referencia: documento EP 1 560 752 A1.

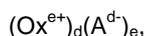
55

Otra sal de amonio adecuada, especialmente para usar en sistemas catalíticos heterogéneos, se forma en la reacción de un compuesto organometálico, especialmente un compuesto de tri(alquil C<sub>1-6</sub>)aluminio con una sal de amonio de un compuesto hidroxiariltris(fluoroaril)borato. El compuesto resultante es un compuesto organometaloxiariltris(fluoroaril)borato que es generalmente insoluble en líquidos alifáticos. Ejemplos de compuestos adecuados incluyen el producto de reacción de un compuesto de tri(alquil C<sub>1-6</sub>)aluminio con la sal de amonio de hidroxiariltris(aril)borato. Hidroxiariltris(aril)boratos adecuados incluyen las sales de amonio, especialmente las sales de amonio de alquilo de cadena larga precedentes de:

(4-dimetilaluminioxifenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dimetilaluminioxi-3,5-di(trimetilsilil)fenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dimetilaluminioxi-3,5-di(t-butil)fenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dimetilaluminioxibencil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dimetilaluminioxi-3-metilfenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dimetilaluminioxitetrafluorofenil)tris(pentafluorofenil)borato, (5-dimetilaluminioxi-2-naftil)tris(pentafluorofenil)borato, 4-(4-dimetilaluminioxifenil)feniltris(pentafluorofenil)borato, 4-(2-(4-(4-dimetilaluminioxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dietilaluminioxifenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dietilaluminioxi-3,5-di(trimetilsilil)fenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dietilaluminioxi-3,5-di(t-butil)fenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dietilaluminioxibencil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dietilaluminioxi-3-metilfenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-dietilaluminioxitetrafluorofenil)tris(pentafluorofenil)borato, (5-dietilaluminioxi-2-naftil)tris(pentafluorofenil)borato, 4-(4-dietilaluminioxifenil)feniltris(pentafluorofenil)borato, 4-(2-(4-(4-dietilaluminioxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorofenil)borato, (4-diisopropilaluminioxifenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-diisopropilaluminioxi-3,5-di(trimetilsilil)fenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-diisopropilaluminioxi-3,5-di(t-butil)fenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-diisopropilaluminioxibencil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-diisopropilaluminioxi-3-metilfenil)tris(pentafluorofenil)borato, (4-diisopropilaluminioxitetrafluorofenil)tris(pentafluorofenil)borato, (5-diisopropilaluminioxi-2-naftil)tris(pentafluorofenil)borato, 4-(4-diisopropilaluminioxifenil)feniltris(pentafluorofenil)borato y 4-(2-(4-(4-diisopropilaluminioxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorofenil)borato.

Compuestos de amonio especialmente preferidos son (4-dietilaluminioxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildi(tetradecil)amonio, (4-dietilaluminioxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildi(hexadecil)amonio, (4-dietilaluminioxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio y mezclas de los mismos. Los complejos precedentes se describen en las Patentes de EE.UU. núms. 5.834.393 y 5.783.512.

Otro cocatalizador de activación, formador de iones, adecuado, comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en donde

Ox<sup>e+</sup> es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de e+;

d es un número entero de 1 a 3;

e es un número entero de 1 a 3; y

A<sup>d-</sup> es como se define anteriormente.

Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Pb<sup>+2</sup> o Ag<sup>+</sup>. Realizaciones preferidas de A<sup>d-</sup> son aquellos aniones definidos previamente con respecto a los cocatalizadores de activación que contienen ácido de Bronsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Otro cocatalizador de activación, formador de iones, adecuado, comprende un compuesto que es una sal de un ión carbenio y un anión compatible no coordinante mediante la fórmula



en donde

@<sup>+</sup> es un ión carbenio C<sub>1-20</sub>; y

A<sup>-</sup> Es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de -1. Un ión carbenio preferido es el catión tritilo, especialmente trifenilmetilio.

Cocatalizadores de activación de sal carbenio preferidos son tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilio, tetrakis(nonafluorobifenil)borato de trifenilmetilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritolilmetilio y aductos sustituidos con éter de los mismos.

Un cocatalizador de activación, formador de iones, adecuado adicional comprende un compuesto que es una sal de un ión sililio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula



en donde:

R es hidrocarbilo  $C_{1-10}$ ; y

$A^-$  es como se define previamente.

5 Cocatalizadores de activación de sal de sililio preferidos son tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(nonafluorobifenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y otros aductos sustituidos de los mismos. Las sales de sililio se han descrito genéricamente anteriormente en J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, además de Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se reivindica en la Patente de EE.UU. núm. 5.625.087.

10 Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son además activadores catalíticos efectivos y pueden usarse según la presente invención. Dichos activadores se describen en la Patente de EE.UU. núm. 5.296.433.

15 Los cocatalizadores de activación pueden usarse también en combinación. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un compuesto de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)borano que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo hidrocarbilo con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

20 La relación molar de catalizador/activador empleada preferiblemente oscila de 1:10.000 a 10:1, más preferiblemente de 1:5000 a 10:1, lo más preferiblemente de 1:2500 a 1:1. El alumoxano, cuando se usa por si mismo como un cocatalizador de activación, se emplea preferiblemente en relación molar grande, generalmente al menos 50 veces la cantidad de complejo metálico en una base molar. El tris(pentafluorofenil)borano, donde se usa como un cocatalizador de activación, se emplea preferiblemente en una relación molar al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, lo más preferiblemente de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes generalmente se emplean preferiblemente en aproximadamente cantidad equimolar con el complejo metálico.

25 Si el compuesto formador de iones mencionado anteriormente que comprende un anión compatible, no coordinante o pobremente coordinante, se usa como el activador, es preferible para el complejo metálico según la invención estar alquilado (eso es, uno de los grupos X del complejo metálico es un grupo alquilo o arilo). Los activadores que comprenden boro se prefieren. Los más preferidos son activadores que comprenden tetrakis(pentafluorofenil)borato, tris(pentafluorofenil)borano, tris(o-nonafluorobifenil)borano, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tris(pentafluorofenil)aluminio, tris(o-nonafluorobifenil)aluminio.

30 La relación molar del activador respecto al centro metálico en el complejo metálico en el caso de que un compuesto organometálico se seleccione como el activador, normalmente está en un intervalo de 1:10 a 10.000:1, más preferiblemente de 1:10 a 5000:1 y lo más preferiblemente en un intervalo de 1:1 a 2.500:1. Si un compuesto que contiene o da un anión no coordinante o pobremente coordinante se selecciona como activador, la relación molar normalmente está en un intervalo de 1:100 a 1.000:1, y preferiblemente está en el intervalo de 1:2 a 250:1.

35 Cocatalizadores de activación especialmente deseables para usar en este documento son combinaciones de ácidos de Lewis opcionales neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo con uno o más compuestos de ácido de Lewis del Grupo 13 sustituidos por hidrocarbilo  $C_{1-30}$ , especialmente compuestos tetrakis(hidrocarbilo)boro o -aluminio halogenados que tienen de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, combinaciones adicionales de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato o tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, con un alumoxano polimérico u oligomérico. Un beneficio según la presente invención es el descubrimiento de que la activación catalítica más eficiente usando una combinación tal de mezcla de tetrakis(pentafluorofenil)borano: alumoxano se da a niveles reducidos de alumoxano.

45 Relaciones molares preferidas del complejo metálico: tetrakis(pentafluorofenil)borano : alumoxano de 1:1:1 a 1:5:1.000, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:500. El sorprendente uso eficiente de menores niveles de alumoxano con la presente invención permite la producción de polímeros de dieno con altas eficiencias catalíticas usando menos del caro activador de alumoxano. Adicionalmente, polímeros con menores niveles de residuo de aluminio, y por tanto mayor claridad, se obtienen. Relaciones molares preferidas del complejo metálico:tetrakis(pentafluorofenil)borano:ácidos de Lewis opcionales neutros especialmente compuestos de trialquilaluminio o hidruro de dialquilaluminio son de 1:1:10 a 1:10:1000, más preferiblemente de 1:1:20 a 1:5:500. Además en este caso los polímeros se obtienen con menores niveles de residuo de aluminio, y por lo tanto se obtienen con mayor claridad.

55 Cocatalizadores de activación especialmente deseables para usar en este documento son ácidos de Lewis opcionales neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trihidrocarbonilaluminio, más especialmente compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 5 carbonos en cada grupo alquilo con ácidos de Lewis neutros que contienen al menos un enlace de haluro metálico, especialmente metales o metales de transición perhalogenados, especialmente trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, trifluoruro de aluminio, tricloruro de aluminio,

tribromuro de aluminio, trifluoruro de escandio, tetrafluoruro de titanio, combinaciones adicionales de un único ácido de Lewis neutro, especialmente trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, trifluoruro de aluminio, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, trifluoruro de escandio, tetrafluoruro de titanio, con un alumoxano polimérico u oligomérico en una relación molar del complejo metálico: fluoruro metálico : alumoxano de 1:1:1 a 1:5:10,000, más preferiblemente de 1:1:10 a 1:5:5,000; y combinaciones adicionales de un único ácido de Lewis neutro, especialmente trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, trifluoruro de aluminio, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, trifluoruro de escandio, tetrafluoruro de titanio, con compuestos de trialquilaluminio o hidruro de dialquilaluminio en una relación molar del complejo metálico: tetrakis(pentafluorofenil)borano : compuesto de trialquilaluminio o hidruro de dialquilaluminio de 1:1:10 a 1:10:1000, más preferiblemente de 1:1:20 a 1:5:500.

Además del complejo metálico según la invención y el activador, la composición catalítica puede contener también una pequeña cantidad de otro compuesto organometálico que se usa como un denominado agente de captación. El agente de captación se añade para reaccionar con o pasivar las impurezas que disminuyen la actividad en la mezcla de reacción. Puede añadirse en cualquier momento, aunque normalmente se añade a la mezcla de reacción antes de la adición del complejo metálico y el activador (cocatalizador). Normalmente se usan compuestos de organoaluminio como agentes de captación. Ejemplos de captadores adecuados son trioctilaluminio, trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, tri-isobutilaluminio, metilalumoxano o MMAO. El complejo metálico además del activador puede estar presente en la composición catalítica como un único componente o como una mezcla de varios componentes. Por ejemplo, puede desearse una mezcla donde hay una necesidad de influir las propiedades moleculares del polímero, tal como la distribución de peso molecular.

El sistema de reacción contiene opcionalmente un material sólido, que sirve como vehículo o material de soporte para el componente activador y/o complejo metálico. El material de transporte puede elegirse a partir de uno de los siguientes materiales: arcilla, sílice, carbón vegetal (carbono activo), grafito, arcilla expandida, grafito expandido, negro de carbono, silicatos laminados y alúmina. Las arcillas y silicatos laminados incluyen, aunque no están limitados a, magadiita, montmorillonita, hectorita, sepiolita, atapulgita, esmectita y laponita. Los sistemas catalíticos soportados de la invención pueden prepararse por diversos métodos. El complejo metálico y opcionalmente el activador pueden combinarse antes de la adición del material soportado. La mezcla puede prepararse en disolución convencional en un alcano o disolvente aromático normalmente líquido. El disolvente también es preferiblemente adecuado para usar como un diluyente de polimerización para la polimerización en fase líquida de un monómero de olefina. Alternativamente, el activador puede colocarse en el material de soporte seguido por la adición del complejo metálico o al contrario, el complejo metálico puede aplicarse al material de soporte seguido por la adición del activador. El catalizador soportado puede prepolimerizarse. Además, pueden añadirse terceros componentes durante cualquier etapa de la preparación del catalizador soportado. Los terceros componentes pueden definirse como compuestos que contienen funcionalidades ácidas o básicas de Lewis ejemplificadas por, aunque no limitadas a, compuestos tales como N,N-dimetilanilina, tetraetoxisilano, feniltrietoxisilano y bis-terc-butilhidroxitolueno (BHT). El catalizador puede soportarse en el material de transporte usando técnicas tales como la técnica de inmovilización en fase sólida (SPI) descrita por H.C.L. Abbenhuis en *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 356-58 y por M. Buisio et al., en *Microporous Mater.*, 5 (1995) 211 y por J.S. Beck et al., en *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834, además de la técnica de impregnación por volumen de poro (PVI) (véase el documento WO 97/24344). El aislamiento del vehículo impregnado puede hacerse por filtración o eliminando el material volátil presente (eso es, disolvente) a presión reducida o por calentamiento.

El soporte, si está presente, se emplea preferiblemente en una cantidad para proporcionar una relación de peso de catalizador (en base al metal):soporte de 1:100.000 a 1:10, más preferiblemente de 1:50.000 a 1:20, y lo más preferiblemente de 1:10.000 a 1:30. Las reacciones en fase gaseosa adecuadas pueden utilizar la condensación del monómero o monómeros empleados en la reacción, o de un diluyente inerte para eliminar calor del reactor.

En el procedimiento de polimerización el catalizador se usa en una cantidad catalíticamente efectiva, eso es, cualquier cantidad que de por resultado con éxito la formación de polímero. Dichas cantidades pueden determinarse fácilmente por experimentación rutinaria por el experto en la técnica, aunque típicamente la relación molar de catalizador:compuestos polimerizables empleada es de  $10^{-12}$ :1 a  $10^{-1}$ :1, más preferiblemente de  $10^{-12}$ :1 a  $10^{-3}$ :1.

Los catalizadores pueden usarse para homopolimerizar o copolimerizar monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados preferiblemente monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados conjugados que tienen de 2 a 100.000 átomos de carbono o bien solos para homopolímeros o en combinación con un tipo diferente de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados para copolímeros. Monómeros preferidos incluyen  $\square$ -olefinas seleccionadas de eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, estireno, alfa-metilestireno, divinilbenceno, acrilonitrilo, éster de ácido acrílico, metilmetacrilato, etilmetacrilato y n-butilmetacrilato y dienos conjugados elegidos del grupo que comprende olefinas conjugadas internas, olefinas conjugadas cíclicas y olefinas conjugadas no cíclicas. Dienos conjugados preferidos son 1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclooctadieno. Más preferiblemente se usa butadieno, isopreno y/o ciclopentadieno como dieno conjugado, y etileno, propeno y estireno se usa como  $\square$ -olefina.

Especialmente polímeros deseablemente formados que usan el catalizador en el procedimiento de polimerización de la invención son homo-, co- y terpolímeros de dienos conjugados, especialmente butadieno o isopreno, y copolímeros aleatorios o en bloque de al menos un dieno conjugado, especialmente butadieno, con al menos un tipo diferente de dieno conjugado, especialmente isopreno o con una  $\alpha$ -olefina, especialmente etileno, propeno y estireno. Son especialmente preferidas la homopolimerización de butadieno o isopreno y la copolimerización aleatoria o en bloque, opcionalmente la terpolimerización, de al menos un dieno conjugado, especialmente butadieno con al menos un tipo diferente de dieno conjugado, especialmente isopreno, o con al menos una  $\alpha$ -olefina, especialmente estireno. Homopolímeros altamente preferidos comprenden butadieno y copolímeros altamente preferidos comprenden dienos conjugados elegidos de butadieno o isopreno o comprenden butadieno y estireno.

En general, la homopolimerización del dieno conjugado o la copolimerización de un tipo de monómeros de dieno conjugado con un segundo tipo de monómero, una  $\alpha$ -olefina o un monómero de dieno conjugado pueden conseguirse en condiciones bien conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, tal como temperaturas de  $-50 - 250^{\circ}\text{C}$ . La polimerización puede efectuarse a presión atmosférica, a presión sub-atmosférica o a presiones elevadas de hasta, o incluso mayores que 500 MPa, de forma continua o discontinua. Preferiblemente, la homo- o copolimerización se lleva a cabo a presiones entre 0,01 y 500 MPa, lo más preferiblemente entre 0,01 y 10 MPa, en particular entre 0,1-2 MPa. Pueden aplicarse mayores presiones. En dicho procedimiento a alta presión el complejo metálico según la presente invención puede usarse también como buenos resultados. Las polimerizaciones en lechada o disolución normalmente tienen lugar a menores presiones, preferiblemente por debajo de 10 MPa. La polimerización puede llevarse a cabo en la fase gaseosa además de en un medio de reacción líquido. La polimerización se lleva a cabo generalmente bajo condiciones de polimerización por cargas, continua o semicontinua. El procedimiento de polimerización puede llevarse a cabo como una polimerización en fase gaseosa (por ejemplo, en un reactor de lecho fluidizado o de lecho agitado), como una polimerización en disolución, en donde el homopolímero o copolímero formado es esencialmente soluble en la mezcla de reacción, una polimerización en suspensión/lechada, en donde el polímero formado es esencialmente insoluble en el medio de reacción, como una polimerización en polvo en fase sólida o como un denominado procedimiento de polimerización en masa, en que un exceso de monómero a polimerizar se usa como el medio de reacción.

Los catalizadores pueden utilizarse además en combinación con al menos un catalizador de polimerización homogéneo o heterogéneo adicional en el mismo reactor o en reactores separados conectados en serie o en paralelo para preparar mezclas de polímero que tienen propiedades deseables. Un ejemplo de dicho procedimiento se describe en el documento WO 94/00500, equivalente a la Serie de EE.UU. núm. 07/904.770, además de la Patente de EE.UU. núm. 5.844.045.

La cantidad de catalizador a usar generalmente es tal que su concentración en el disolvente o agente de dispersión asciende a  $10^{-8}$ - $10^{-3}$  mol/L, preferiblemente  $10^{-7}$ - $10^{-4}$  mol/L.

Disolventes, agentes de dispersión o diluyentes adecuados para el procedimiento de polimerización o copolimerización por medio de un procedimiento en disolución o lechada son típicamente líquidos inertes, no coordinantes, y pueden elegirse del grupo que comprende, aunque no está limitado a, hidrocarburos de cadena lineal o ramificada tales como propano, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo tales como benceno, tolueno y xileno, e isómeros de los precedentes y mezclas de los mismos además de pentametilheptano o fracciones de aceite mineral tales como petróleo ligero o regular, nafta, queroseno o gasóleo. También son adecuados fluidos de hidrocarburo fluorado tal como alcanos  $\text{C}_{4-10}$  perfluorados. Disolventes adecuados adicionales incluyen olefinas líquidas que pueden actuar como comonómeros en el procedimiento de polimerización que incluyen ciclopentadieno, butadieno, isopreno, buteno, penteno y hexeno y ciclooctadieno, que incluyen isómeros de los anteriores. Mezclas de los anteriores también son adecuadas. Hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno y tolueno, también pueden usarse. Fuera de consideraciones de coste se prefiere por lo tanto, usar hidrocarburos alifáticos de bajo precio o mezclas de los mismos en los procedimientos de polimerización en una escala técnica como los comercializados por la industria petroquímica como disolvente. Si un hidrocarburo alifático se usa como disolvente, el disolvente puede contener opcionalmente cantidades menores de hidrocarburo aromático, por ejemplo tolueno. Así, si por ejemplo se usa metilaluminoxano (MAO) como activador, el tolueno puede usarse como disolvente para el MAO para suministrar el MAO en forma disuelta al reactor de polimerización. El secado o purificación de los disolventes es deseable si dichos disolventes se usan; esto puede hacerse sin problemas mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

Preferiblemente la polimerización o copolimerización se lleva a cabo bajo condiciones de polimerización por cargas, en disolución continua o semicontinua o en masa en hidrocarburos tales como propileno, propano, butano, buteno, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno, incluyendo isómeros de los anteriores y mezclas de los mismos a temperaturas de  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de  $0^{\circ}$  a  $130^{\circ}\text{C}$ . La polimerización puede llevarse a cabo en uno o más reactores agitados continuos o reactores en fase gaseosa, de lecho fluidizado, conectados en serie o paralelo. El monómero y/o disolvente puede añadirse al reactor como se conoce bien en la técnica. El catalizador puede además soportarse y/o prepolimerizarse antes de su uso. Se prefiere un procedimiento continuo, en cuyo caso de forma ventajosa la mezcla de componentes de reacción de catalizador, disolvente y dienos, se suministra

esencialmente de forma continua o a intervalos frecuentes en el sistema reactor y se monitoriza continuamente de manera que se asegura una reacción eficiente y el producto deseado que se elimina continuamente del mismo. Por ejemplo, es bien conocido que muchos catalizadores y sistemas catalíticos de coordinación soportados para procedimientos de polimerización son altamente sensibles, en grados variables, a venenos catalíticos tales como agua, oxígeno, óxidos de carbono, compuestos acetilénicos y compuestos de azufre. La introducción de dichos compuestos puede dar por resultado el desajuste del reactor y la producción de producto no conforme a las especificaciones. Típicamente, los sistemas de control por ordenador pueden usarse para mantener las variables del procedimiento en límites aceptables, a menudo midiendo las variables poliméricas tales como temperatura, viscosidad, peso molecular, exoterma, caudales o productividad catalítica. Si el procedimiento de polimerización se lleva a cabo bajo condiciones de polimerización en suspensión o fase gaseosa, las temperaturas típicamente están por debajo de 150°C.

Utilizando los catalizadores de la presente invención, los polímeros de alto peso molecular se consiguen fácilmente mediante el uso de los presentes catalizadores, incluso a elevadas temperaturas del reactor. Este resultado es altamente deseable porque el peso molecular de los polímeros de dieno pueden fácilmente reducirse por el uso de hidrógeno, compuestos di- y trihidrocarbilaraluminio (tal como, aunque no limitados a, triisopropilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, trietilaluminio, triocetilaluminio, cloruro de dietilaluminio y cloruro de diisopropilaluminio), 1,5-ciclooctadieno o agente de transferencia de cadena similar. Además los altos pesos moleculares pueden reducirse usando monómeros aromáticos tales como, aunque no limitados a, estireno (véase Marcha 18). Además, la productividad se aumenta debido a la mejorada solubilidad polimérica, viscosidad de disolución disminuida y una mayor concentración de polímero.

Utilizando los catalizadores de la presente invención, los homopolímeros y copolímeros que tienen diferente incorporación de comonómero pueden prepararse fácilmente.

Los homopolímeros tales como, aunque no limitados a polibutadieno, poliisopreno, poliestireno, polietileno y polipropileno, preferiblemente polibutadieno, poliisopreno y poliestireno, incluso más preferiblemente polibutadieno y poliisopreno y copolímeros de la invención tales como, aunque no limitados a co- o terpolímeros de dieno – dieno, dieno -  $\alpha$ -olefina o  $\alpha$ -olefina aromática – alfa-olefina no aromática, preferiblemente copolímeros de butadieno–isopreno, butadieno–estireno, butadieno–etileno y butadieno–propeno, más preferiblemente copolímeros de butadieno–isopreno y butadieno–estireno, pueden prepararse como copolímeros completamente amorfos o como copolímeros que comprenden áreas cristalinas más o menos expandidas.

Con el catalizador y el procedimiento de polimerización de la invención, pueden prepararse homopolímeros o copolímeros más o menos cristalinos, amorfos o parecidos al caucho o de caucho, dependiendo de los monómeros usados y dependiendo de las relaciones de monómero usadas, especialmente las relaciones de dieno tipo A: monómero tipo B polimerizable por adición etilénicamente insaturado o las relaciones dieno tipo A: dieno tipo B.

Preferiblemente el porcentaje de un tipo de monómeros en el copolímero, preferiblemente de un tipo de dieno conjugado es mayor que 0 y menor que 100 por ciento. El contenido de polibutadieno del homopolímero de polibutadieno o de los copolímeros dieno–dieneo preferiblemente comprende alto cis-1,4-polibutadieno.

El polímero resultante de la polimerización o copolimerización puede producirse por un método conocido per se. En general el catalizador se desactiva en algún punto durante el procesado del polímero de una manera conocida per se, por ejemplo, por medio de agua o un alcohol. La eliminación de los residuos catalíticos puede mayoritariamente omitirse porque la cantidad de catalizador en el polímero o copolímero, en particular el contenido de halógeno y metal, es muy bajo debido al uso del sistema catalítico según la invención. Si se desea, sin embargo, el nivel de residuos catalíticos en el polímero puede reducirse de una manera conocida, por ejemplo, por lavado. La etapa de desactivación puede estar seguida por una etapa de separación (eliminación de disolvente(s) orgánico(s) del polímero).

La polimerización o copolimerización puede además llevarse a cabo en varias etapas, en serie además de en paralelo. Si se necesita, la composición catalítica, temperatura, concentración de hidrógeno, presión, tiempo de residencia, etc., puede variarse de etapa a etapa. De esta forma también es posible obtener productos con una amplia distribución de propiedad, por ejemplo, distribución de peso molecular. Usando los catalizadores de la presente invención para la polimerización de olefinas, los polímeros pueden obtenerse con pesos moleculares entre 50.000 y 1.500.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000 y 1.000.000 g/mol, y polidispersiones (Mw/Mn) d 1,0-50, preferiblemente polidispersiones de 1,0-20.

La polimerización o copolimerización de dienos conjugados por un mecanismo de polimerización por adición da por resultado la formación de vinilo olefínico residual, dobles enlaces E (entgegen) y Z (zusammen). En el caso de butadieno, estos se designan dobles enlaces de vinilo (o 1,2-, o 1,2-polibutadieno), trans (o trans-1,4- o trans-1,4-polibutadieno) y cis (o cis-1,4- o cis-1,4-polibutadieno). Una ventaja de la invención es la posibilidad de preparar polímeros o copolímeros de polibutadieno de alto contenido cis. Preferiblemente la fracción de los dobles enlaces olefínicos residuales en el polímero o copolímero que resultan de la polimerización de los dienos conjugados que son unidades Z o cis oscila de 50-100 por ciento, incluso más preferiblemente de 60 a 100 por ciento, incluso más preferiblemente de 80-99 por ciento, todavía aún más preferiblemente de 90-99 por ciento, todavía aún más

preferiblemente de 95-99 por ciento de la cantidad total de dobles enlaces olefínicos residuales que resultan de la polimerización de los dienos conjugados. Ventajosamente, los polímeros de dieno conjugado que tienen alto contenido de cis-1,4- tienen también un contenido de vinilo (1,2-polibutadieno y/o 1,2- y 3,4-poliisopreno) entre 0 y 30 por ciento, preferiblemente entre 0 y 20 por ciento, más preferiblemente el contenido en 1,2-polibutadieno de la fracción de polibutadieno del homo- o copolímero está entre 0 y 10 por ciento, incluso más preferiblemente entre 0 y 5 por ciento. Ventajosamente según la invención el contenido cis de polibutadieno puede ser muy alto tal como por ejemplo, aunque no limitado a 94,0 por ciento (véase Marcha 12) o a 97,9 por ciento (véase Marcha 3).

Los productos de copolimerización formados de un tipo de monómero de dieno conjugado con un segundo monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado pueden elegirse preferiblemente para ser un copolímero aleatorio o en bloque, incluso más preferiblemente el copolímero comprende butadieno y estireno (véase marcha 18) o butadieno e isopreno.

Dichos polímeros de la invención son idóneos para el uso en la modificación de plásticos, particularmente poliestireno en la preparación de HIPS (poliestireno de alto impacto).

El procedimiento de polimerización permite la producción de copolímeros hechos a medida. En particular, la elección del activador y del complejo metálico y además la manera de preparación del catalizador, además del disolvente usado para la reacción de polimerización (no aromático o aromático), la concentración de los monómeros de dieno y la temperatura de polimerización permite un ajuste de la microestructura polimérica (relación de contenido cis-, trans- y vinilo), la viscosidad polimérica (viscosidad de Mooney), el peso molecular del polímero resultante, la distribución de peso molecular y la actividad de polimerización de un catalizador dado. Ejemplos no limitantes son los siguientes:

El peso molecular promedio (Mw) puede ser tan alto como 974.000 g/mol cuando se combinó el complejo de neodimio 1 con metilalumoxano modificado (MMAO) (Marcha 1) mientras un peso molecular promedio mucho menor de Mw = 394.000 g/mol resultó cuando el complejo metálico 1 se combinó con hidruro de diisobutilaluminio y eterato de trifluoruro de boro (Marcha 11) bajo condiciones de polimerización similares. El contenido cis puede ser tan alto como 97,9 por ciento cuando el complejo 1 se combinó con hidruro de diisobutilaluminio e isobutilalumoxano (IBAO) en disolvente ciclohexano (Marcha 3) aunque también podía ascender a 66,6 por ciento cuando el complejo 1 se combinó con trietilaluminio y  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (Marcha 10). La distribución de peso molecular puede ser menor tal como por ejemplo, aunque no limitado a 2,5, típico para un procedimiento de polimerización de un único sitio (Marcha 4) aunque MWD puede ser además 7,6 (véase la Marcha 6).

La viscosidad de Mooney puede ser tan alta como por ejemplo, aunque no limitado a, 38,2 cuando el complejo de lantano 9 se combinó con metilalumoxano modificado (MMAO) (Marcha 17) mientras un valor de Mooney menor que asciende a 25,8 resultó cuando se combinó complejo de neodimio 6 con MMAO (Marcha 13) bajo condiciones de polimerización similares. El contenido cis puede ser tan alto como 94,0 por ciento cuando el complejo 5 se combinó con (MMAO) aunque además puede ascender a 69,5 por ciento cuando el complejo 9 se combinó con MMAO (Marcha 16). La distribución de peso molecular (MWD) puede ser pequeña tal como por ejemplo, aunque no limitado a 2,2 típico para un procedimiento de polimerización de único sitio (Marcha 13) aunque la MWD puede también ser 4,7 (véase Marcha 12).

Otra ventaja que se mencionó ya antes es la posibilidad de evitar el envejecimiento del catalizador (véase anteriormente).

Otra ventaja de la invención para reacciones de polimerización de dieno es que la manera de preparación del catalizador (por ejemplo, orden de adición de los componentes del catalizador y envejecimiento del catalizador) puede influir de forma favorable las propiedades del homo- y copolímero tal como la microestructura polimérica y el peso molecular.

Los homo- y copolímeros producidos usando las composiciones catalíticas de la invención pueden usarse en la producción de muchas formas útiles, partes moldeadas, películas, espumas, pelotas de golf, neumáticos, tubos, transportador y otras cintas, juntas, sellos, zapatas y en la modificación de plásticos, tal como la fabricación de poliestireno de alto impacto o polipropileno modificado de impacto.

### Ejemplos

A menos que se afirme lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en una base en peso. El término "toda la noche" si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, "temperatura ambiente", si se usa, se refiere a una temperatura de 20-25°C.

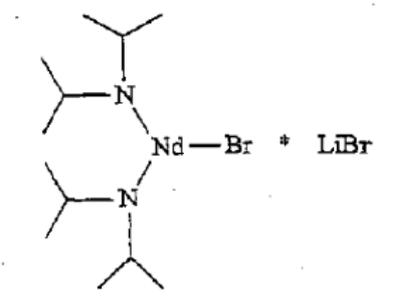
Todos los ensayos en que estuvieron implicados compuestos organometálicos se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno inerte, usando equipo y técnicas Schlenk estándar o en una guantera. En lo siguiente "THF" significa tetrahidrofurano, "Me" significa "metilo", "Et" significa "etilo", "Bu" significa "butilo", "Ph" significa "fenilo", "MMAO" o "MMAO-3a" significa "metilalumoxano modificado" comprado de AKZO Nobel y TMB significa trimetoxibenceno. Las presiones mencionadas son presiones absolutas. Las polimerizaciones se llevaron a cabo bajo exclusión de humedad y oxígeno en una atmósfera de nitrógeno. Los productos se caracterizaron por medio de SEC

(cromatografía de exclusión por tamaño), análisis elemental, RMN (dispositivo Avance 400 ( $^1\text{H}$  = 400 MHz,  $^{13}\text{C}$  = 100 MHz) de Bruker Analytic GmbH) e IR (espectrómetro IFS 66 FT-IR de Bruker Optics GmbH). Las muestras de IR se prepararon usando  $\text{CS}_2$  como agente de hinchado y usando una disolución de dos o cuatro veces. DSC (calorimetría de barrido diferencial) se midió usando un DSC 2920 de TA Instruments.

- 5 Mn y Mw son pesos moleculares y se determinaron por calibrado universal de SEC. La relación entre el contenido de 1,4-cis-, 1,4-trans- y 1,2-polidieno de los polímeros de butadieno o isopreno se determinó por espectroscopia IR y  $^{13}\text{C}$  RMN. Las temperaturas de transición al cristal de los polímeros se determinaron por determinación de DSC.

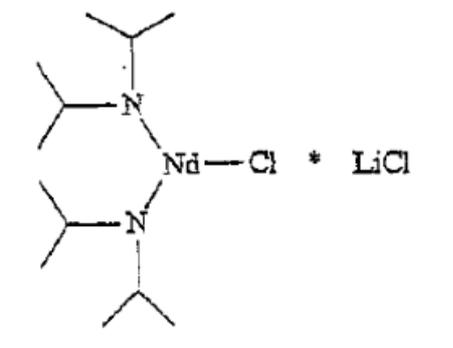
### 1. síntesis de los complejos de metal de transición

#### 1.1. Preparación de bromuro de bis(diisopropilamido)neodimio \* bromuro de litio aducto 1. (No según la invención)



- 10 En un matraz se combinaron 6,0 g (10 mmoles) de  $\text{NdBr}_3(\text{THF})_3$  con 200 mL de THF a  $0^\circ\text{C}$ . Aproximadamente 100 mL de una disolución de 1,28 g (20,0 mmoles) de diisopropilamida de litio en 100 mL de THF se añadieron a  $0^\circ\text{C}$ . La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante unas 18 horas adicionales. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se extrajo con pentano. Los extractos se centrifugaron (o filtraron) para eliminar el material insoluble. La disolución clara de pentano se evaporó a sequedad. Rendimiento de 87 por ciento.

#### 1.2. Preparación de cloruro de bis(diisopropilamido)-neodimio \* cloruro de litio aducto 2. (No según la invención)



- 20 En un matraz se combinaron 4,7 g (10 mmoles) de  $\text{NdCl}_3(\text{THT})_3$  con 200 mL de THF a  $0^\circ\text{C}$ . Aproximadamente 100 mL de una disolución de 1,28 g (20,0 mmoles) de diisopropilamida de litio en 100 mL de THF se añadieron a  $0^\circ\text{C}$ . La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 18 horas adicionales. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se extrajo con pentano. Los extractos se centrifugaron (o filtraron) para eliminar el material insoluble. La disolución clara de pentano se evaporó a sequedad. Rendimiento de 78 por ciento.

#### 1.3. Preparación de $(\text{Et}_2\text{O})\text{LiN}(\text{Pr})\text{-CH=C(Me)-CH(Ph)-CH(Ph)-C(Me)=CH-N}(\text{Pr})\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ 3 (no según la invención)

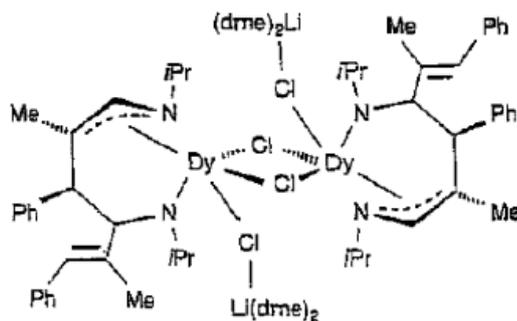
- 25 Una disolución de 20,0 g (106,8 mmoles) de los 1-aza-1,3-dienos  $(\text{Pr})\text{N}=\text{CH-C(Me)=CH(Ph)}$  en 100 mL de dietiléter se combinaron con 1,0 g (142,8 mmoles) de litio a temperatura ambiente. La mezcla se calentó notablemente sobre la adición de litio y se agitó durante 24 horas. Posteriormente la disolución resultante se separó del litio restante por filtración y la disolución filtrada se evaporó a un volumen de 50 mL y se almacenó a  $-5^\circ\text{C}$ . Se formaron cristales amarillos claros de las N,N'-dilítio-hexa-1,5-dien-1,6-diamidas  $(\text{Et}_2\text{O})\text{LiN}(\text{Pr})\text{-CH=C(Me)-CH(Ph)-CH(Ph)-C(Me)=CH-N}(\text{Pr})\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$  3 a esta temperatura. Rendimiento: 23,0 g (42,7 mmoles, 80 por ciento).

30

1.4. Preparación de  $(\text{THF})_3\text{LiN}[(i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{-CH=C(Me)-CH(Ph)-CH(Ph)-C(Me)=CH-N}[(i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li}(\text{THF})_3$  4 (no según la invención)

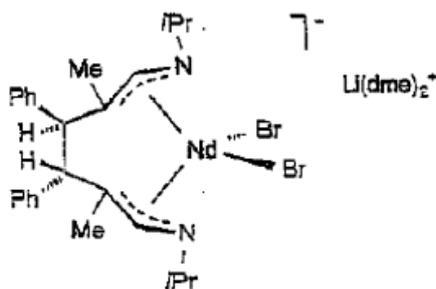
Una disolución de 10,0 g (33,0 mmoles) del 1-aza-1,3-PhCH=C(CH<sub>3</sub>)-CH=N[(iPr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] en 100 mL de THF se combinó con 0,3 g (43,0 mmoles) de litio a temperatura ambiente y se agitó durante 48 horas. Posteriormente, la disolución resultante se evaporó. El residuo sólido resultante se extrajo con 150 mL de dietiléter. Después de la filtración de la disolución de dietiléter resultante se almacenó a 0°C. Se formaron cristales del N,N-dilitio-hexa-1,5-dien-1,6-(THF)<sub>3</sub>LiN[(iPr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]-CH=C(Me)-CH(Ph)-CH(Ph)-C(Me)=CH-N[(iPr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Li(THF)<sub>3</sub> 4 amarillo claro a esta temperatura. Rendimiento: 14,0 g (13,1 mmoles, 80 por ciento).

1.5. Preparación del complejo de disprosio  $\text{C}_{68}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{Dy}_2$  5 (no según la invención)

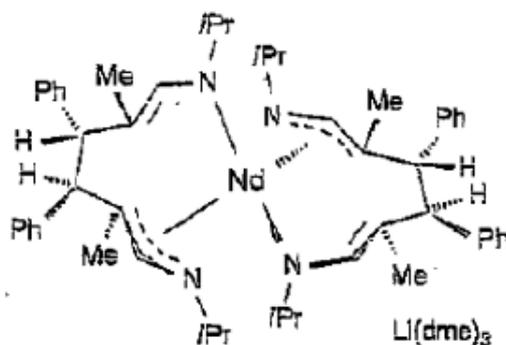


En un matraz se combinaron 3,40 g (12,65 mmoles) de DyCl<sub>3</sub> con 100 mL de dimetoxietano (dme) a 0°C. La disolución se dejó calentar a temperatura ambiente y se añadieron 6,80 g (12,65 mmoles) de dilitio(hex-1,5-dien-1,6-diamida)-compuesto  $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_2\{(i\text{Pr})\text{NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN}(i\text{Pr})\}]$  3. La mezcla se agitó durante 24 horas adicionales. El cloruro de litio precipitado (LiCl) se eliminó por filtración. La disolución filtrada se evaporó a un volumen de 50 mL y se almacenó a 0°C. Se aislaron cristales amarillos del compuesto de disprosio 5 ( $M = 1590,32$  g/mol) por filtración y se secaron al vacío. Rendimiento: 7,47 g (9,40 mmoles, 75 por ciento referido a DyCl<sub>3</sub>).

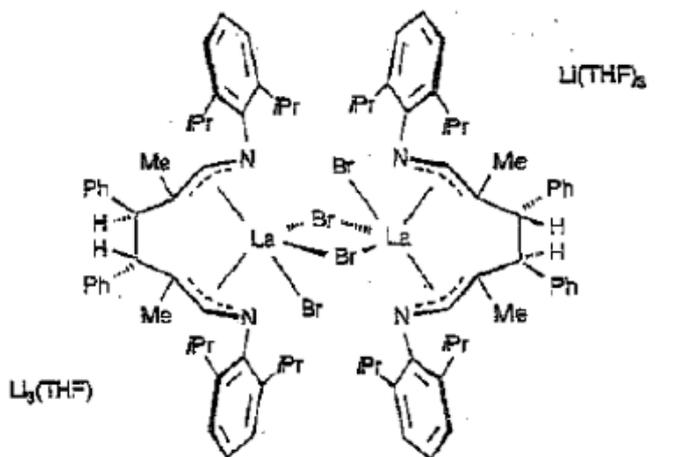
1.6. Preparación de complejo de neodimio  $(\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6\text{Br}_2\text{LiNd})$  6. (Según la invención)



En un matraz se combinaron 6,80 g (12,65 mmoles) del dilitio(hex-1,5-dien-1,6-diamida)-compuesto  $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_2\{(i\text{Pr})\text{NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN}(i\text{Pr})\}]$  3 en 200 mL de dimetoxietano (dme) con 8,50 g (12,65 mmoles) de NdBr<sub>3</sub>(THF)<sub>4</sub> a -20°C. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 48 horas. Después el disolvente de reacción se eliminó al vacío y el residuo oleoso se extrajo con 200 mL de dietiléter. El disolvente se enfrió a una temperatura de -20°C. A esta temperatura precipitaron cristales incoloros de LiBr(dme)<sub>2</sub>, que se eliminaron posteriormente por filtración. La disolución filtrada se evaporó a un volumen de 100 mL y se almacenó a temperatura ambiente. Lentamente se formaron cristales de complejo de neodimio 6. El complejo 6 ( $M = 955,9$  g) se aisló por filtración y se secó al vacío. Rendimiento: 2,30 g (2,40 mmoles, 19 por ciento referido a NdBr<sub>3</sub>(THF)<sub>4</sub>).

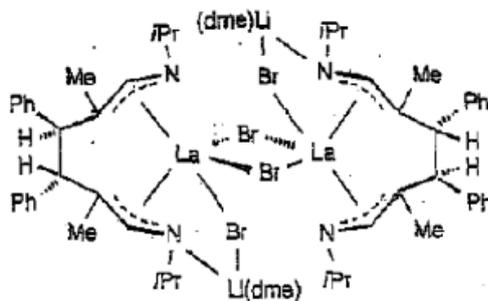
1.7. Preparación de complejo de neodimio  $C_{64}H_{98}N_4O_6Li-N$  7. (No según la invención).

En un matraz se combinaron 6,80 g (12,65 mmoles) del dililitio(hex-1,5-dien-1,6-diamida)-compuesto  
 5  $[\{Li(OEt_2)\}_2\{(iPr)NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN(iPr)\}]$  3 en 150 mL de dimetoxietano (dme) bajo agitación  
 con 4,25 g (6,30 mmoles) de  $NdBr_3(THF)_4$  a  $-20^\circ C$ . La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante  
 24 horas. Después el disolvente de reacción se eliminó al vacío y el residuo se extrajo con 100 ml de dietiléter. El  
 $LiBr(dme)_2$  precipitado se eliminó por filtración. La disolución filtrada se enfrió a una temperatura de  $-20^\circ C$  y el  
 10  $LiBr(dme)_2$  precipitado se eliminó por filtración. La disolución filtrada se almacenó a  $5^\circ C$  por lo que se formaron  
 cristales de complejo de neodimio 7. El complejo 7 ( $M=1170,68$  g) se aisló por filtración y se secó al vacío.  
 Rendimiento= 5,50 g (4,73 mmoles, 75 por ciento referido a  $NdBr_3(THF)_4$ ).

1.8. Preparación de complejo de lantano  $C_{108}H_{156}N_4O_6Br_4Li_2La_2$  8. (Según la invención).

En un matraz se combinaron 4,20 g (6,30 mmoles) de  $LaBr_3(THF)_4$  en 200 mL de tetrahidrofurano (THF) bajo  
 15 agitación con 6,61 g (6,25 mmoles) del dililitio(hex-1,5-dien-1,6-diamida)-compuesto  $[\{Li(THF)_3\}_2\{(C_6H_3-2,6-$   
 $(iPr)_2\}NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN[C_6H_3-2,6-(iPr)_2\}]$  4 a  $-20^\circ C$ . La mezcla se agitó durante 48 horas.  
 Después el disolvente se evaporó. El residuo se disolvió en 250 mL de dietiléter y el bromuro de litio precipitado se  
 eliminó al vacío. La disolución filtrada se enfrió a una temperatura de  $-20^\circ C$  y se almacenó a esta temperatura  
 durante días. Se formaron cristales de complejo de lantano 8. El complejo 8 ( $M=2217,75$  g) se aisló por filtración y se  
 secó al vacío. Rendimiento: 2,80 (2,52 mmoles, 40 por ciento referido a  $LaBr_3(THF)_4$ ).

20

1.9. Preparación de complejo de lantano  $C_{60}H_{88}N_4O_4Br_4Li_2La_2$  9. (Según la invención).

En un matraz se combinaron 7,50 g (11,25 mmoles) de  $LaBr_3(THF)_4$  en 200 ml de dimetoxietano (dme) bajo agitación con 6,05 g (11,25 mmoles) del dililitio(hex-1,5-dien-1,6-diamida)-compuesto  $[Li(OEt_2)]_2\{(iPr)NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN(iPr)\}$  3 a una temperatura de  $-20^\circ C$ . La mezcla se agitó durante 48 horas. Después el disolvente se evaporó. El residuo se disolvió en 200 mL de dietiléter y el bromuro de litio precipitado se eliminó al vacío. La disolución filtrada se evaporó a un volumen de 100 mL y se almacenó a unos  $-20^\circ C$ . Se formaron cristales de complejo de lantano 9. El complejo 9 ( $M= 1540,69$  g) se aisló por filtración y se secó al vacío. Rendimiento: 8,04 g (6,19 mmoles, 55 por ciento referido a  $LaBr_3(THF)_4$ ).

## 2. Polimerización

## 2.1. Descripción del procedimiento de polimerización – Método 1

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de acero de 2 L de doble pared, que se purgó con nitrógeno antes de la adición de disolvente orgánico, complejo metálico, activador(es), ácidos de Lewis u otros componentes. El reactor de polimerización se atemperó a  $70^\circ C$  a menos que se afirme otra cosa. Los siguientes componentes se añadieron entonces en el siguiente orden: disolvente orgánico, el activador 1, monómero(s) de dieno conjugado(s) y la mezcla se dejó agitar durante una hora. Entonces los siguientes componentes se añadieron en el siguiente orden en el reactor de acero de 2 L: opcionalmente un segundo componente activador y/o ácido de Lewis y posteriormente el complejo metálico se añadió para empezar la polimerización.

La polimerización se llevó a cabo a  $70^\circ C$  a menos que se afirme otra cosa. El tiempo de polimerización varió dependiendo del experimento.

Para la terminación del procedimiento de polimerización, la disolución polimérica se transfirió en un tercer reactor de acero de doble pared que contenía 50 mL de metanol e Irganox 1520 como estabilizador para el polímero (1L de metanol contiene 2 g de Irganox). La mezcla se agitó durante 15 minutos. El polímero recuperado se trató con vapor durante 1 hora para eliminar el disolvente y otros compuestos volátiles y se secó en un horno a  $45^\circ C$  durante 24 horas.

## 2.2. Descripción del procedimiento de polimerización – Método 2

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de acero de 2 L de doble pared, que se purgó con nitrógeno antes de la adición de disolvente orgánico, complejo metálico, activador(es), ácido de Lewis u otros componentes. El reactor de polimerización se atemperó a  $80^\circ C$  si no se afirma otra cosa. Los componentes siguientes se añadieron entonces en el siguiente orden: disolvente orgánico, una parte del activador 1, monómero(s) de dieno conjugado(s) y la mezcla se dejó agitar durante una hora.

En un reactor de acero de doble pared de 200 mL separado, que se atemperó a la misma temperatura que el reactor de polimerización si el valor de temperatura no excede  $80^\circ C$  (si se eligieron temperaturas mayores para el procedimiento de polimerización, el reactor de 200 mL se atemperó aún a  $80^\circ C$ ), los siguientes componentes se añadieron en el siguiente orden: disolvente orgánico y una parte del activador 1 y la mezcla se agitó durante 0,5 horas. Entonces opcionalmente un segundo componente activador y/o ácido de Lewis y posteriormente el complejo metálico se añadieron y la mezcla resultante se dejó agitar durante unos 30 minutos adicionales.

La polimerización se comenzó a través de la adición de los contenidos del reactor de acero de 200 mL en el recipiente de polimerización de 2 L. La polimerización se llevó a cabo a unos  $80^\circ C$  a menos que se afirme otra cosa. El tiempo de polimerización varió dependiendo del experimento.

Para la terminación del procedimiento de polimerización, la disolución polimérica se transfirió a un tercer reactor de acero de doble pared que contenía 50 mL de metanol que contenía Irganox 1520 como estabilizador para el polímero (1L de metanol contiene 2 g de Irganox). Esta mezcla se agitó durante 15 minutos. El polímero recuperado

se trató entonces con vapor durante 1 hora para eliminar disolvente y otros compuestos volátiles y se secó en un horno a 45°C durante 24 horas.

### 2.3. Descripción del procedimiento de polimerización – Método 3

5 Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de acero de 2 L de doble pared, que se purgó con nitrógeno antes de la adición de disolvente orgánico, complejo metálico, activador(es), ácidos de Lewis u otros componentes. El reactor de polimerización se atemperó a 80°C a menos que se afirme otra cosa. Los siguientes componentes se añadieron entonces en el siguiente orden: disolvente orgánico, el activador 1, monómero(s) de dieno conjugado(s) y la mezcla se dejó agitar durante una hora. Entonces los siguientes componentes se añadieron en el siguiente orden en el reactor de acero de 2 L: opcionalmente un segundo componente activador y/o ácido de Lewis y posteriormente el complejo metálico se añadió para empezar la polimerización.

10 La polimerización se llevó a cabo a 80°C a menos que se afirme otra cosa. El tiempo de polimerización varió dependiendo del experimento.

15 Para la terminación del procedimiento de polimerización, la disolución polimérica se transfirió a un tercer reactor de acero de doble pared que contenía 50 mL de metanol e Irganox 1520 como estabilizador para el polímero (1L de metanol contiene 2 g de Irganox). Esta mezcla se agitó durante 15 minutos. El polímero recuperado se trató entonces con vapor durante 1 hora para eliminar disolvente y otros compuestos volátiles y se secó en un horno a 45°C durante 24 horas.

### 3. Ejemplos de polimerización;

#### 3.1. Homopolimerización de 1,3-butadieno

20 A) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1 y MMAO-3a (Marcha 1) (no según la invención)

El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 540 g de disolvente ciclohexano. Así se añadieron 540 g de ciclohexano, 54,1 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y MMA4 (3,9 g de una disolución de heptano que contiene 10,0 mmoles de MMAO) en el reactor de polimerización y se agitaron durante 100 minutos. Después 11,5 mg (0,02 mmoles) de complejo de neodimio 1 disueltos en 3,8 g de ciclohexano se añadieron en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

25 Después de 10 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 73,4 por ciento. Se recuperaron 39,7 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación. El polímero contenía 97,3 por ciento de cis-1,4-; 2,0 por ciento de trans-1,4-, 0,7 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El peso molecular del polímero ascendió a 974.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 2,8. ( $M_n = 338.000$ ;  $M_z = 1.820.000$ ). El valor de Mooney ascendió a 85,3, la entalpía de fusión ( $h H^{SL}$ ) ascendió a 43,3 J/g y la temperatura de transición al cristal ascendió a -107,2°C.

B) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1 IBAO (Marcha 2) (no según la invención).

35 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 542 g de disolvente de ciclohexano a una temperatura de polimerización de 80°C. Así se añadieron 542 g de ciclohexano, 53,9 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno e IBAO (11,2 g de una disolución de heptano que contenía 30,0 mmoles de IBAO) en el reactor de polimerización y se agitó durante 75 minutos. Después se añadieron 28,6 mg (0,05 mmoles) de complejo de neodimio 1 disuelto en 4,0 g de ciclohexano en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

40 Después de 44 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 43,3 por ciento. Se recuperaron 23,5 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

45 El polímero contenía 96,5 por ciento de cis-1,4-; 2,0 por ciento de trans-1,4-, 1,5 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El valor de Mooney ascendió a 88,1, la entalpía de fusión ( $h H^{SL}$ ) asciende a 39,1 J/g y la temperatura de transición al cristal ascendió a -107,4°C.

C) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1,  $iBu_2AlH$  e IBAO (Marcha 3) (no según la invención)

50 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 540 g de disolvente de ciclohexano a una temperatura de polimerización de 80°C. Así se añadieron 540 g de ciclohexano, 54,3 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno, IBAO (5,5 g de una disolución de heptano que contiene 15,0 mmoles de IBAO) y 270 mg (2 mmoles) de hidruro de diisobutilaluminio en 3,7 g de ciclohexano en el reactor de polimerización y se agitó durante 80 minutos. Después 14,3 mg (0,025

mmoles) de complejo de neodimio 1 disueltos en 3,5 g de ciclohexano se añadieron en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

5 Después de una hora y 17 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 70,2 por ciento. Se recuperaron 38,0 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

El polímero contenía 97,9 por ciento de cis-1,4-, 1,4 por ciento de trans-1,4-, 0,7 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El peso molecular del polímero ascendió a 566.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 3,3. ( $M_n = 171.000$ ;  $M_z = 1.188.000$ ). El valor de Mooney ascendió a 91,0.

D) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1 y MMAO-3a (Marcha 4) (no según la invención).

10 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 541 g de disolvente de tolueno a una temperatura de polimerización de 50°C. Así, se añadieron 541 g de tolueno, 54,0 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y MMAO (9,8 g de una disolución de heptano que contiene 25,1 mmoles de MMAO) en el reactor de polimerización y se agitaron durante 81 minutos.  
15 Después 28,8 mg (0,05 mmoles) de complejo de neodimio 1 disueltos en 3,1 g de tolueno se añadieron en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de dos horas y 15 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 62,3 por ciento. Se recuperaron 33,7 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

20 El polímero contenía 93,0 por ciento de cis-1,4-; 6,1 por ciento de trans-1,4-; 0,9 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El peso molecular del polímero ascendió a 477.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 2,5. ( $M_n = 185.000$ ;  $M_z = 654.000$ ). El valor de Mooney ascendió a 81,3.

E) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1,  $\text{Et}_3\text{Al}$  y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (Marcha 5) (no según la invención)

25 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 543 g de disolvente de ciclohexano. Así se añadieron 543 g de ciclohexano, 54,1 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y 0,341 g (3,0 mmoles) de trietilaluminio en 1,45 g de ciclohexano en el reactor de polimerización y se agitó durante una hora 18 minutos. Después se añadieron 20,5 mg (0,04 mmoles) de tris(pentafluorofenil)borano disueltos en 3,4 g de disolvente de ciclohexano y 11,5 mg (0,02 mmoles) de complejo de neodimio 1 disueltos en 3,4 g de ciclohexano en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

30 Después de una hora y 35 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 57,3 por ciento. Se recuperaron 31,0 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

35 El polímero contenía 92,4 por ciento de cis-1,4-; 6,9 por ciento de trans-1,4-, 0,8 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El peso molecular del polímero ascendió a 726.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 3,1. ( $M_n = 233.000$ ;  $M_z = 1.730.000$ ). El valor de Mooney ascendió a 112,7.

F) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1,  $\text{iBu}_2\text{AlH}$  y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (Marcha 6) (no según la invención)

40 Este experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito en la invención anterior (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 539 g de disolvente de ciclohexano. Así, se añadieron 539 g de ciclohexano y 27 mg (1,5 mmoles) de agua destilada y liberada de oxígeno (desgasificada) en el reactor de polimerización y se agitaron durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Posteriormente 227,3 mg (2,0 mmoles) de trietilaluminio, 135 mg (1,0 mg) de hidruro de diisobutilaluminio y 54,2 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno se añadieron en el reactor de polimerización y se agitaron durante 1 hora y 18 minutos a 70°C. Después 11,5 mg (0,02 mmoles) de complejo de neodimio 1 disuelto en 3,5 g de ciclohexano se añadieron en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

45 Después de dos horas la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 21,6 por ciento. Se recuperaron 11,7 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

50 El polímero contenía 95,4 por ciento de cis-1,4-; 3,7 por ciento de trans-1,4-; 0,9 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El peso molecular del polímero ascendió a 728.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 7,6. ( $M_n = 96.000$ ;  $M_z = 2.050.000$ ).

G) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 2,  $\text{Et}_3\text{Al}$  y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (Marcha 7) (no según la invención)

El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 540 g de disolvente ciclohexano. Así, se añadieron 540 g de ciclohexano, 54,0 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y 0,341 g (3,0 mmoles) de trietilaluminio en 2,4 g de ciclohexano en el reactor de polimerización y se agitaron durante 28 minutos. Después se añadieron 20,5 mg (0,04 mmoles) de tris(pentafluorofenil)borano disueltos en 3,2 g de disolvente de ciclohexano y 9,7 mg (0,02 mmoles) de complejo de neodimio 2 disueltos en 3,6 g de ciclohexano en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de una hora y 30 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 55,5 por ciento. Se recuperaron 30,0 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

El polímero contenía 91,5 por ciento de cis-1,4-; 7,8 por ciento de trans-1,4-; 0,8 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El peso molecular del polímero ascendió a 486.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 3,3. ( $M_n = 147.000$ ;  $M_z = 1.388.000$ ). El valor de Mooney ascendió a 54,2.

H) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1,  $\text{Et}_3\text{Al}$  y  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\text{NMeH}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (Marcha 8) (no según la invención)

El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 542 g de disolvente ciclohexano. Así, se añadieron 542 g de ciclohexano, 53,9 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y 0,341 g (3,0 mmoles) de trietilaluminio en 1,83 g de ciclohexano en el reactor de polimerización y se agitó durante una hora 41 minutos. Después se añadieron 36,47 mg (0,03 mmoles) de  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\text{NMeH}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  disueltos en 300 mg de metilciclohexano y 11,5 mg (0,02 mmoles) de complejo de neodimio 1 disueltos en 3,2 g de ciclohexano en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de una hora y 8 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 83,5 por ciento. Se recuperaron 45,2 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación. El polímero contenía 80,1 por ciento de cis-1,4-; 18,8 por ciento de trans-1,4-, 1,1 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El valor de Mooney ascendió a 155,3.

I) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1,  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$  y  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\text{NMeH}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (Marcha 9) (no según la invención)

Este experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 540 g de disolvente de ciclohexano. Así, se añadieron 540 g de ciclohexano, 54,2 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y 0,405 g (3,0 mmoles) de hidruro de diisobutilaluminio en 1,5 g de ciclohexano en el reactor de polimerización y se agitó durante una hora y 11 minutos. Después, se añadieron 36,47 mg (0,03 mmoles) de  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\text{NMeH}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  disueltos en 300 mg de metilciclohexano y 11,5 mg (0,02 mmoles) de complejo de neodimio 1 disueltos en 3,4 g de ciclohexano en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de una hora y 2 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 66,8 por ciento. Se recuperaron 36,1 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

El polímero contenía 83,5 por ciento de cis-1,4-; 15,2 por ciento de trans-1,4-; 1,3 por ciento de 1,2-polibutadieno según la determinación IR. El peso molecular del polímero ascendió a 414.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 5,8. ( $M_n = 71.000$ ;  $M_z = 1.200.000$ ). El valor de Mooney ascendió a 87,3.

J) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1,  $\text{Et}_3\text{Al}$  y  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (Marcha 10) (no según la invención)

Este experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 540 g de disolvente tolueno. Así, se añadieron 540 g de tolueno, 54,2 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y 0,341 g (3,0 mmoles) de trietilaluminio en 2,1 g de tolueno en el reactor de polimerización y se agitó durante una hora.

Después se añadieron 20,1 mg (0,03 mmoles) de  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  disueltos en 3,4 g de disolvente tolueno y 11,5 mg (0,02 mmoles) de complejo de neodimio 1 disueltos en 4,8 g de tolueno en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de una hora y 34 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 80,6 por ciento. Se recuperaron 43,6 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

El polímero contenía 66,6 por ciento de cis-1,4-; 31,8 por ciento de trans-1,4-; 1,5 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El peso molecular del polímero ascendió a 300.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 5,0. ( $M_n = 60.000$ ;  $M_z = 1.900.000$ ). El valor de Mooney ascendió a 23,6.

K) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 1,  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  y  $\text{BF}_3$  (Marcha 11) (no según la invención)

- 5 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 541 g de disolvente tolueno. Así, se añadieron 541 g de tolueno, 54,2 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y 0,405 g (3,0 mmoles) de hidruro de diisopropilaluminio en 3,8 g de tolueno en el reactor de polimerización y se agitó durante una hora y 45 minutos. Después se añadieron 6,5 mg (0,046 mmoles) de  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  0,0046 disueltos en 4,6 g de disolvente tolueno y 11,5 mg (0,020 mmoles) de complejo de neodimio 1 disuelto en 6,6 g de tolueno en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de dos horas y 50 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 83,7 por ciento. Se recuperaron 45,3 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

- 15 El polímero contenía 86,2 por ciento de cis-1,4-; 12,6 por ciento de trans-1,4-; 1,2 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El peso molecular del polímero ascendió a 394.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 4,0. ( $M_n = 98.000$ ;  $M_z = 1.530.000$ ). El valor de Mooney ascendió a 30,5.

L) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 5 y MMAO-3a (Marcha 12) (no según la invención)

- 20 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.2.). La polimerización se llevó a cabo en 508 g de disolvente ciclohexano y 70 g de disolvente tolueno. Así, se añadieron 508 g de ciclohexano, 55,2 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y MMAO (5,9 g de una disolución de heptano que contiene 15,1 mmoles de MMAO) en el reactor de polimerización. Se mezclaron 70 g de tolueno y 5,9 g de una disolución de heptano que contenía 15,0 mmoles de MMAO con 159 mg (0,10 mmoles) del complejo metálico 5 en un recipiente de reacción separado y se agitó durante 30 minutos.

- 25 Después la mezcla resultante se transfirió en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de una hora y 33 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.2.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 27,7 por ciento. Se recuperaron 15,3 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

- 30 El polímero contenía 94,0 por ciento de cis-1,4-; 3,0 por ciento de trans-1,4-; 3,0 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación  $^{13}\text{C}$ -RMN.

El peso molecular del polímero ascendió a 512.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 4,74. ( $M_n = 108.000$ ;  $M_z = 1.430.000$ ).

M) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 6 y MMAO-3a (Marcha 13) (según la invención)

- 35 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.3). La polimerización se llevó a cabo en 500 g de disolvente ciclohexano. Así, se añadieron 496,7 g de ciclohexano, 54,1 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y MMAO (11,8 g de una disolución de heptano que contiene 30,3 mmoles de MMAO) en el reactor de polimerización y se agitó durante una hora y 30 minutos. Después, se añadieron 95,6 mg (0,10 mmoles) de complejo de neodimio 6 disuelto en 3,3 g de ciclohexano en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

- 40 Después de dos horas y 16 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.3.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 82,1 por ciento. Se recuperaron 44,4 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación. El polímero contenía 93,5 por ciento de cis-1,4-; 5,5 por ciento de trans-1,4-; 1,0 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación  $^{13}\text{C}$ -RMN. El peso molecular del polímero ascendió a 283.500 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 2,23. ( $M_n = 127.000$ ;  $M_z = 592.000$ ). El valor de Mooney ascendió a 25,8.

N) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 7 y MMAO-3a (Marcha 14) (no según la invención)

- 50 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.3). La polimerización se llevó a cabo en 500 g de ciclohexano. Así, se añadieron 495,6 g de ciclohexano, 54,1 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y MMAO (11,6 g de una disolución de heptano que contiene 30,0 mmoles de MMAO) en el reactor de polimerización y se agitó durante una hora y 7 minutos. Después 95,0 mg (0,081 mmoles) de complejo de neodimio 7 disuelto en 4,4 g de ciclohexano se añadieron en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de una hora y 39 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.2.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 5,1 por ciento. Se recuperaron 2,8 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

O) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 8 y MMAO-3a (Marcha 15) (según la invención)

- 5 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.2.). La polimerización se llevó a cabo en 500,9 g de ciclohexano. Así, se añadieron 401,0 g de ciclohexano, 55,1 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y MMAO (6,0 g de una disolución de heptano que contiene 15,3 mmoles de MMAO) en el reactor de polimerización. Se mezclaron 90,5 g de ciclohexano y 5,9 g de una disolución de heptano que contenía 15,2 mmoles de MMAO con 103,7 mg (0,047 mmoles) del complejo metálico 8 disuelto en 9,4 g de ciclohexano en un recipiente de reacción separado y se agitó durante una hora y 16 minutos.

Después la mezcla resultante se transfirió al reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de una hora y 35 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.2.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 3,5 por ciento. Se recuperaron 1,9 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

- 15 P) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 9 y MMAO-3a (Marcha 16) (según la invención)

- El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.3). La polimerización se llevó a cabo en 500 g de ciclohexano. Así, se añadieron 491,6 g de ciclohexano, 54,1 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno y MMAO (11,8 g de una disolución de heptano que contenía 30,3 mmoles de MMAO) en el reactor de polimerización y se agitó durante 34 minutos. Después se añadieron 82,4 mg (0,053 mmoles) de complejo de neodimio 9 disuelto en 8,4 g de ciclohexano en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

Después de una hora y 46 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.3.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 46,8 por ciento. Se recuperaron 25,3 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

- 25 El polímero contenía 69,5 por ciento de cis-1,4-; 12,5 por ciento de trans-1,4-; 8,5 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación IR. El valor de Mooney ascendió a 33,9.

Q) Polimerización de 1,3-butadieno usando complejo 9 y MMAO-3a (Marcha 17) (según la invención)

- 30 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.2.). La polimerización se llevó a cabo en 2000,7 g de ciclohexano. Así, se añadieron 1901 g de ciclohexano, 218,0 g (4,0 moles) de monómero de 1,3-butadieno y MMAO (11,9 g de una disolución de heptano que contiene 31,0 mmoles de MMAO) en el reactor de polimerización. Se mezclaron 91,5 g de ciclohexano y 11,9 g de una disolución de heptano que contenía 31,0 mmoles de MMAO con 164,8 mg (0,107 mmoles) del complejo metálico 9 disuelto en 7,5 g de ciclohexano en un recipiente de reacción separado y se agitó durante 44 minutos.

Después la mezcla resultante se transfirió al reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

- 35 Después de una hora y 34 minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.2.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 44,5 por ciento. Se recuperaron 97,0 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

El polímero contenía 93,7 por ciento de cis-1,4-; 4,7 por ciento de trans-1,4-; 1,7 por ciento de 1,2-polibutadieno según determinación  $^{13}\text{C}$ -RMN. El valor de Mooney ascendió a 38,2.

- 40 3.2. Copolimerización de 1,3-butadieno y estireno

R) Copolimerización de 1,3-butadieno y estireno usando complejo 1  $\text{Et}_3\text{Al}$  y  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\text{NMeH}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (Marcha 18) (no según la invención)

- 45 El experimento se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente (2.1). La polimerización se llevó a cabo en 542 g de disolvente ciclohexano. Así, se añadieron 542 g de ciclohexano, 54,1 g (1,0 mol) de monómero de 1,3-butadieno, 20,9 g (0,20 moles) de monómero de estireno y 0,341 g (3,0 mmoles) de trietilaluminio en 1,5 g de ciclohexano en el reactor de polimerización y se agitaron durante tres horas ocho minutos. Después se añadieron 36,47 mg (0,03 mmoles) de  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\text{NMeH}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (RIBS 2) disuelto en 300 mg de metilciclohexano y 11,5 mg (0,02 mmoles) de complejo de neodimio 1 disuelto en 4,0 g de ciclohexano en el reactor de polimerización para empezar la reacción de polimerización.

- 50 Después de tres horas y dos minutos la reacción de polimerización se terminó como se describe anteriormente (véase 2.1.). En este punto, el nivel de conversión de los monómeros en polibutadieno fue 27,3 por ciento. Se recuperaron 14,8 g de polibutadieno como resultado del procedimiento de separación.

El polímero contenía 85,4 por ciento de cis-1,4-; 13,4 por ciento de trans-1,4-; 1,0 por ciento de 1,2-polibutadieno y 0,2 por ciento de estireno según determinación IR y <sup>13</sup>C-RMN. El peso molecular del polímero ascendió a 362.000 g/mol y la polidispersión (distribución de peso molecular) ascendió a 5,0. (M<sub>n</sub> = 72.000; M<sub>z</sub> = 2.363.000).

3.3. Actividad de polimerización – comparación

Marcha	Actividad [kg {polímero)/mmol {Nd}[hr]]	Marcha	Actividad [kg {polímero)/mmol {Nd}[hr]]
1	17,01***	8	16,95***
2	0,58*	9	9,95**
3	3,08*	10	2,03*
4	0,52*	11	2,60*
5	3,47**	18	1,24*
6	0,82*		
7	2,07**		

\*... medido después de 15 minutos;  
 \*\*... medido después de 10 minutos;  
 \*\*\*... medido después de 8 minutos

5

Marcha	Actividad [g {polímero)/mmol {Nd}[hr]]	Marcha	Actividad [g {polímero)/mmol {Nd}[hr]]
12	71,6*	15	14,2**
13	116,4*	16	400,1*
14	23,3*	17	529,1*

\*... medido después de 30 minutos;  
 \*\*... medido después de 60 minutos;

3.4. Peso molecular – comparación

Marcha	Mw	Mn	Mz	Marcha	Mw	Mn	Mz
1	974.000	338.000	1.820.000	8	No det.	No det.	No det.
2	No det.	No det.	No det.	9	414.000	71.000	1.200.000
3	566.000	171.000	1.188.000	10	300.000	60.000	1.900.000
4	477.000	185.000	654.000	11	394.000	98.000	1.530.000
5	726.000	233.000	1.730.000	18	362.000	72.000	2.363.000
6	728.000	96.000	2.050.000				
7	486.000	147.000	1.388.000				
12	512.000	108.000	1.430.000	15	No det.	No det.	No det.
13	583.500	127.000	592.000	16	No det.	No det.	No det.
14	No det.	No det.	No det.	17	No det.	No det.	No det.

## ES 2 427 626 T3

### 3.5. Distribución de peso molecular (MWG) y viscosidad de Mooney – comparación

Marcha	Mw/Mn	Mooney	T en °C	Marcha	Mw/Mn	Mooney	Tg en °C
1	2,8	85,3	-107,2	8	No det.	155,3	No det.
2	No det.	88,1	-107,4	9	5,83	87,3	No det.
3	3,3	91,0	No det.	10	5,0	23,6	No det.
4	2,5	81,3	No det.	11	4,0	30,5	No det.
5	3,1	112,7	No det.	18	5,0	No det.	No det.
6	7,6	No det.	No det.				
7	3,3	54,2	No det.				

Marcha	Mw/Mn	Mooney	Tg en °C	Marcha	Mw/Mn	Mooney	Tg en °C
12	4,74	No det.	No det.	15	No det.	No det.	No det.
13	2,23	25,8	No det.	16	No det.	33,9	-106,8
14	No det.	No det.	No det.	17	No det.	38,2	No det.

### 3.6. Microestructura – comparación de fracción de polibutadieno

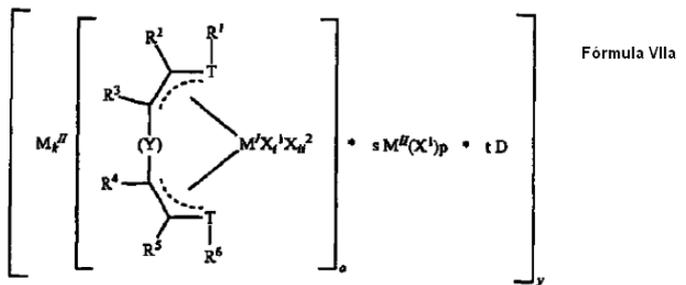
Marcha	Cis-1,4-PB	Trans-1,4-PB	1,2-PB	Marcha	Cis-1,4-PB	Trans-1,4-PB	1,2-PB
1	97,3	2,0	0,7	8	80,1	18,8	1,1
2	96,5	2,0	1,5	9	83,5	15,2	1,3
3	97,9	1,4	0,7	10	66,6	31,8	1,5
4	93,0	6,1	0,9	11	86,2	12,6	1,2
5	92,4	6,9	0,8	18	85,4*	13,4*	1,0*
6	95,4	3,7	0,9				
7	91,5	7,8	0,8				
12	94,0	3,0	3,0	15	No det.	No det.	No det.
13	93,5	5,5	1,0	16	69,5	12,5	8,5
14	No det.	No det.	No det.	17	93,7	4,7	1,7

\* contenido de estireno asciende a 0,2 por ciento

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica de complejo metálico adecuada para catalizar la polimerización o copolimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados, en donde dicha composición catalítica de complejo metálico comprende:

5 A) al menos un complejo metálico representado por la Fórmula VIIa:



en donde

M<sup>I</sup> es un metal del Grupo 3 de la Tabla Periódica de los Elementos, un metal lantánido o un metal actínido;

M<sup>II</sup> es un metal de uno de los Grupos 1 o 2 de la Tabla Periódica de los Elementos;

10 T es nitrógeno o fósforo;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representa cada uno independientemente hidrógeno, un átomo haluro o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloamino-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido; y los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden estar unidos los unos a los otros;

15 Y es (CR<sup>11</sup><sub>2</sub>)<sub>a</sub> o (CR<sup>13</sup><sub>2</sub>)<sub>b</sub>O(CR<sup>14</sup><sub>2</sub>)<sub>c</sub> o (CR<sup>15</sup><sub>2</sub>)<sub>d</sub>S(CR<sup>16</sup><sub>2</sub>)<sub>e</sub> o sistema anular aromático 1,2-disustituido en donde R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloamino-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido;

20 X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> representa cada uno independientemente grupos ligando aniónico que tienen hasta 60 átomos, con tal que ni X<sup>1</sup> ni X<sup>2</sup> sea un grupo aromático deslocalizado que está □-unido a M o un grupo deslocalizado alílico que está □-unido a M;

D representa independientemente un ligando neutro como base de Lewis que tiene hasta 30 átomos que no son hidrógeno;

s es el número 0, 1, 3 o 4;

25 o es el número 1 o 2;

k es el número 0, 1, 2, 3 o 4;

i y ii representa cada uno independientemente los números 0, 1, 2 o 3; y la suma de i y ii representa uno de los números 1, 2, 3 o 4 y, así no puede ser cero (i + ii ≠ 0);

p es el número 1 o 2;

30 a, b, c, d y e representa cada uno independientemente los números 1, 2, 3 o 4;

t es uno de los números 0 a 5; y

y es uno de los números 1 a 20; y

B) al menos un activador seleccionado de:

a) compuestos de C<sub>1-30</sub> organoboro u organoaluminio;

35 b) alumoxanos poliméricos u oligoméricos;

c) compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles, no poliméricos; y

d) hidrocarbilo-sodio, hidrocarbilo-litio, hidrocarbilo-zinc, haluro de hidrocarbilo-magnesio y dihidrocarbilo-magnesio.

2. Una composición catalítica de complejo metálico según la reivindicación 1, en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  independientemente en cada caso son alquilo, alquilo cíclico, arilo o alcarilo.

3. La composición catalítica de complejo metálico según la reivindicación 1, en donde el complejo metálico se representa por la fórmula VIIa en donde:

$M^I$  es un metal del Grupo 3 de la Tabla Periódica de los Elementos, un metal lantánido o un metal actínido;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son alquilo, alquilo cíclico, arilo, alcarilo;

D representa independientemente monóxido de carbono; fosfinas,  $PR^i_3$  y fosfitos,  $P(OR^i)_3$ , en donde cada  $R^i$  es independientemente hidrocarbilo, sililo; tioéteres; éteres y poliéteres; aminas y poliaminas; olefinas; dienos conjugados que tienen de 4 a 40 átomos de carbono; nitrilos; y ésteres;

$X^1$  representa cada uno independientemente fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilsililo, un grupo hidrocarbilo halo-sustituido, o un grupo  $-OR$ , en donde R es independientemente un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo acil-sustituido, hidrocarbilo arilcarbonil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilamino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido, acilo o arilcarbonilo;

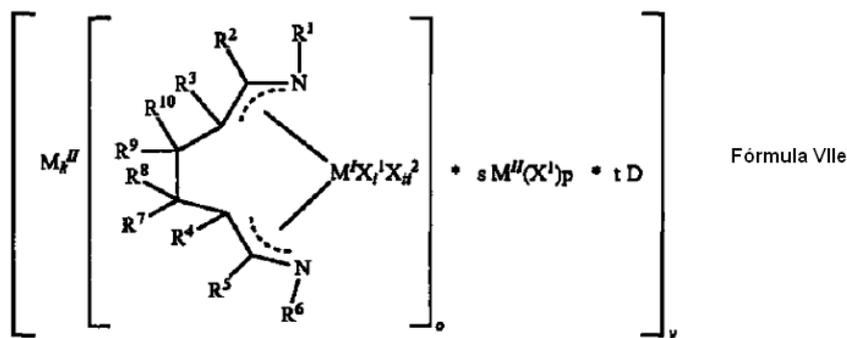
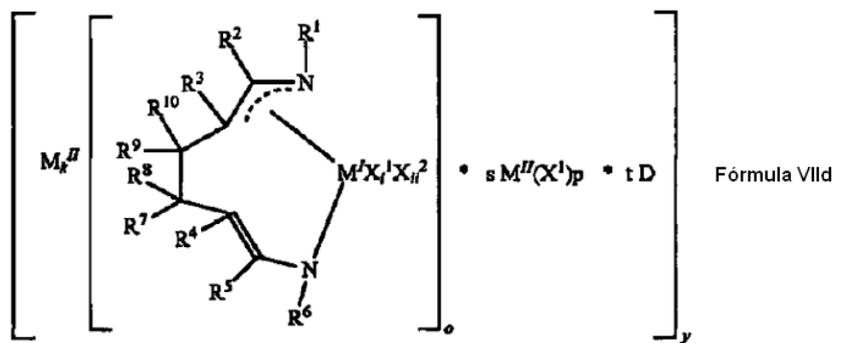
$X^2$  representa cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo hidrocarbilsililo, un grupo hidrocarbilo halo-sustituido, un grupo sililo, o un grupo  $-OR$ , en donde R es independientemente hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo acil-sustituido, hidrocarbilo arilcarbonil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilamino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido, acilo o arilcarbonilo;

i y ii representa cada uno independientemente los números 0, 1, 2 o 3; y la suma de i y ii representa uno de los números 1, 2, 3 o 4 y, así, no puede ser cero ( $i+ii \neq 0$ );

$M^II$ , T, Y, P, k, s, p, t, o e y son como se definen en la Reivindicación 1;

y el peso de la fórmula del complejo metálico es menor que 20.000 g/mol.

4. La composición catalítica de complejo metálico según la reivindicación 1, en donde el complejo metálico corresponde a una de las fórmulas VIId o VIIe:



en donde

M<sup>I</sup> es un metal del Grupo 3 de la Tabla Periódica de los Elementos, un metal lantánido o un metal actínido;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> son como se definen en la reivindicación 1; y R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> representa cada uno independientemente hidrógeno, un átomo de haluro o un grupo que tiene de 1 a 80 átomos sin contar hidrógeno, que es hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloamino-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsilil-sustituido;

5

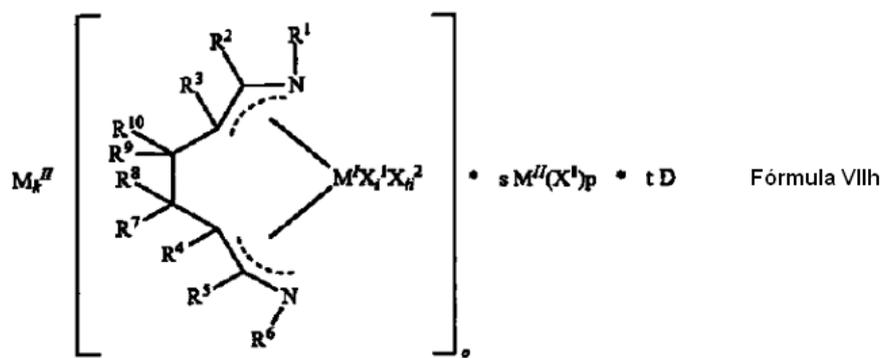
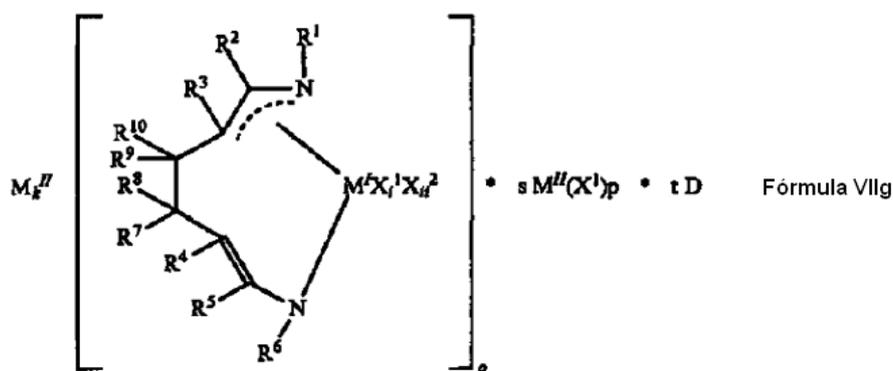
N es un átomo de nitrógeno; y

M<sup>II</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, Y, D, k, s, p, o, y, i, ii y t son como se definen en la reivindicación 1;

la suma de i y ii representa uno de los números 1, 2, 3 o 4 y así no puede ser cero (i + ii ≠ 0); y

el peso de la fórmula del complejo metálico es menor que 10.000 g/mol.

10 5. La composición catalítica del complejo metálico según la reivindicación 4, en donde el complejo metálico corresponde a uno de las fórmulas VIIg o VIIh:



en donde

15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y X<sup>2</sup> son alquilo, alquilo cíclico, arilo, alcarilo, más especialmente metilo, etilo, 1-metiletilo, 1,1-dimetiletilo, ciclohexilo, fenilo, 2,6-dialquilfenilo, bencilo, trimetilsililo y bencil(dimetil)sililo, t-butil(dimetil)sililo, n-butil(dimetil)sililo; y

M<sup>I</sup> es lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio;

M<sup>II</sup> es litio, sodio o potasio;

X<sup>1</sup> es fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro;

20 X<sup>2</sup> se selecciona de alquilo, alquilo cíclico, arilo y alcarilo;

D es THF, DME o Et<sub>2</sub>O;

t es el número 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

- s es el número 0, 1 o 2;  
 o y p son el número 1 o 2;  
 k es el número 0, 1, 2, 3 o 4;
- 5 i, ii son los números 0, 1 o 2; y la suma de i y ii representa uno de los números 1, 2 o 3 y así no puede ser cero ( $i + ii \neq 0$ ); y  
 el peso de la fórmula del complejo metálico es menor que 6.000 g/mol.
6. La composición catalítica del complejo metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, obtenible poniendo juntos A) y B) en un medio de reacción a una temperatura de  $-78^{\circ}\text{C}$  a  $250^{\circ}\text{C}$ .
- 10 7. La composición catalítica del complejo metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el medio de reacción se selecciona de al menos uno de: un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo aromático y un halohidrocarburo; a una temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $160^{\circ}\text{C}$ .
8. La composición catalítica del complejo metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde  $M^I$  es neodimio.
- 15 9. La composición catalítica del complejo metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un soporte.
10. La composición catalítica del complejo metálico según la reivindicación 8, en donde el soporte se selecciona de al menos uno de: arcilla, sílice, silicatos laminados, alúmina, carbono activo, grafito y negro de carbono.
11. La composición catalítica del complejo metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el activador comprende una combinación de:
- 20 a) un compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo, y  
 b) un compuesto tri(hidrocarbilo)boro halogenado o compuesto tetrakis(hidrocarbilo)boro o -aluminio halogenado, teniendo cada uno de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo.
12. La composición catalítica del complejo metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el activador comprende una combinación de:
- 25 a) un tris(pentafluorofenil)borano, tetrakis(pentafluorofenil)borato o tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, y  
 b) un alumoxano polimérico u oligomérico.
13. La composición catalítica del complejo metálico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el activador comprende una combinación de:
- 30 a) un compuesto de trialquilaluminio o hidruro de dialquilaluminio, y  
 b) trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, trifluoruro de aluminio, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, trifluoruro de escandio o tetrafluoruro de titanio.