

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 117**

51 Int. Cl.:

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2008 E 08254180 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2013 EP 2075267**

54 Título: **Procedimiento para producir polidienos**

30 Prioridad:

31.12.2007 US 967549

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

09.01.2014

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**LUO, STEVEN;
MCCAULEY, KEVIN M. y
POULTON, JASON T.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 437 117 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 producir polidienos

Campo de la invención

5 Una o más realizaciones de la presente invención están dirigidas hacia un procedimiento para producir polidienos, procedimiento que comprende polimerizar un monómero tipo dieno conjugado con un sistema catalizador basado en lantánidos en presencia de un dihidrocarbilo éter.

Antecedentes de la invención

10 Los polidienos pueden producirse por polimerización en disolución, en la que un monómero tipo dieno conjugado es polimerizado en un disolvente o diluyente inerte. El disolvente sirve para solubilizar los reaccionantes y los productos, para actuar como un vehículo para los reaccionantes y el producto, para ayudar en la transferencia del calor de polimerización, y para ayudar a moderar la velocidad de polimerización. El disolvente también permite una agitación más fácil y la transferencia de la mezcla de polimerización (también llamada cemento), ya que la presencia del disolvente hace disminuir la viscosidad del cemento. No obstante, la presencia de disolvente presenta varias dificultades. El disolvente tiene que separarse del polímero y a continuación reciclarse para reutilizar o de lo contrario
15 eliminarse como un residuo. El coste de recuperar y reciclar el disolvente ayuda mucho al coste del polímero que se produce, y siempre existe el riesgo de que el disolvente reciclado después de la purificación pueda aún retener algunas impurezas que envenenen al catalizador de polimerización. Además, algunos disolventes, tales como los hidrocarburos aromáticos, pueden plantear problemas medioambientales. Además, la pureza del producto polímero puede verse afectada si hay dificultades para separar el disolvente.

20 Los polidienos también pueden producirse por polimerización en masa, en la que un monómero tipo dieno conjugado es polimerizado en ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, y, en efecto, el monómero en sí mismo actúa como un diluyente. Puesto que la polimerización en masa es esencialmente sin disolvente, hay menos riesgo de contaminación, y la separación del producto se simplifica. La polimerización en masa ofrece varias ventajas económicas que incluyen un menor coste de inversión para ampliaciones de la capacidad de la planta, menor coste de la energía para operar, y menos operarios para hacer funcionar la planta. La característica sin disolvente también proporciona ventajas medioambientales, reduciéndose las emisiones y la contaminación por aguas residuales.

25 A pesar de sus muchas ventajas, la polimerización en masa requiere un control muy cuidadoso de la temperatura, y también la necesidad de un equipo de agitación resistente y complicado ya que la viscosidad de la mezcla de polimerización puede llegar a ser muy alta. En ausencia de diluyente añadido, la alta viscosidad del cemento y los efectos exotérmicos pueden hacer muy difícil el control de la temperatura. Consecuentemente, pueden producirse puntos locales calientes, que dan lugar a degradación, gelificación, y/o decoloración del producto polímero. En el caso extremo, la aceleración descontrolada de la velocidad de polimerización puede conducir a reacciones "fuera de control" desastrosas. Para facilitar el control de la temperatura durante la polimerización en masa, es deseable que un catalizador dé una velocidad de reacción que sea suficientemente rápida por razones económicas pero lo bastante lenta para permitir la eliminación del calor de la exoterma de polimerización con el fin de asegurar la
30 seguridad del procedimiento.

35 Se sabe que los sistemas catalizadores basados en lantánidos que comprenden un compuesto de un lantánido, un agente alquilante, y una fuente de un halógeno son útiles para producir polímeros basados en dienos conjugados que tienen altos contenidos de uniones cis-1,4. No obstante, cuando se aplican a la polimerización en masa de dienos conjugados, los sistemas catalizadores basados en lantánidos, especialmente los que comprenden un compuesto tipo aluminóxano como un componente del catalizador, con frecuencia dan velocidades de polimerización excesivamente rápidas, lo cual hace muy difícil controlar la temperatura y compromete la seguridad del procedimiento. Por lo tanto, es deseable desarrollar un método para moderar la polimerización en masa de dienos conjugados catalizada por catalizadores basados en lantánidos.

45 También se sabe que los cis-1,4-polidienos que tienen mayores contenidos de uniones cis-1,4 exhiben la capacidad acrecentada de experimentar cristalización inducida por la deformación y, por tanto, dan propiedades físicas superiores tales como mayor resistencia a la tracción y mayor resistencia a la abrasión. Por lo tanto, es deseable desarrollar un método para producir cis-1,4-polidienos que tengan un mayor contenido de uniones cis-1,4 tanto en sistemas de polimerización en disolución como en masa.

50

Compendio de la invención

Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un procedimiento para preparar un polidieno, procedimiento que comprende la etapa de polimerizar un monómero tipo dieno conjugado en presencia de un dihidrocarbilo éter, en el que dicha etapa de polimerizar emplea un sistema catalizador basado en lantánidos que incluye la combinación de o el producto de reacción de (a) un compuesto de un lantánido, (b) un agente alquilante, (c) un compuesto que contiene átomos de halógeno, y (d) un dihidrocarbilo éter, en el que dicha etapa de polimerizar ocurre dentro de una mezcla de polimerización que incluye menos que 20% en peso de disolvente basado en el peso total de la mezcla de polimerización, y en el que el dihidrocarbilo éter está definido por la fórmula R-O-R, en la que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, y alqueno, donde (a) el compuesto de un lantánido, (b) el agente alquilante, (c) el compuesto que contiene átomos de halógeno, y (d) el dihidrocarbilo éter se introducen directa e individualmente en el monómero tipo dieno conjugado.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un polidieno, procedimiento que comprende la etapa de introducir (a) un monómero tipo dieno conjugado, (b) un compuesto de un lantánido, (c) un agente alquilante, (d) un compuesto que contiene átomos de halógeno, y (e) un dihidrocarbilo éter, en el que dicha etapa de introducir forma una mezcla de polimerización que incluye menos que 20% en peso de disolvente basado en el peso total de la mezcla de polimerización, y en el que el dihidrocarbilo éter está definido por la fórmula R-O-R, en la que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, y cicloalqueno, donde (b) el compuesto de un lantánido, (c) el agente alquilante, (d) el compuesto que contiene átomos de halógeno, y (e) el dihidrocarbilo éter se introducen directa e individualmente en el monómero tipo dieno conjugado.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Según una o más realizaciones de la presente invención, los polidienos son producidos polimerizando un monómero tipo dieno conjugado con un sistema catalizador basado en lantánidos en presencia de un dihidrocarbilo éter en el que el dihidrocarbilo éter está definido por la fórmula R-O-R, en la que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, y alqueno. Se ha encontrado que la presencia de tal dihidrocarbilo éter ofrece varias ventajas. Cuando un sistema catalizador basado en lantánidos se diseña para producir cis-1,4-polidienos, la presencia de tal dihidrocarbilo éter aumenta ventajosamente el contenido de uniones cis-1,4 del polidieno resultante en comparación con los polidienos producidos en ausencia de un dihidrocarbilo éter. La presencia de tal dihidrocarbilo éter es particularmente ventajosa en sistemas de polimerización en masa porque se ha descubierto que la presencia de tal dihidrocarbilo éter modula la velocidad de polimerización y de este modo facilita el control de la temperatura y reduce el riesgo de reacciones fuera de control en la polimerización en masa.

La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no está limitada por la selección de algún catalizador particular basado en lantánidos. En una o más realizaciones, la composición del catalizador puede incluir un compuesto de un lantánido, un agente alquilante, y un compuesto que contiene átomos de halógeno que incluye uno o más átomos de halógeno lábiles. Cuando el compuesto de un lantánido y/o el agente alquilante incluyen uno o más átomos de halógeno lábiles, el catalizador no necesita incluir un compuesto separado que contenga átomos de halógeno; por ej., el catalizador puede simplemente incluir un compuesto halogenado de un lantánido y un agente alquilante. En ciertas realizaciones, el agente alquilante puede incluir tanto un aluminóxano como al menos otro compuesto tipo organoaluminio. En aún otras realizaciones, puede emplearse un compuesto que contenga un anión no coordinante, o un precursor de un anión no coordinante, es decir un compuesto que pueda experimentar una reacción química para formar un anión no coordinante, en lugar de un compuesto que contiene átomos de halógeno. En una realización, en la que el agente alquilante incluye un compuesto tipo hidruro de organoaluminio, el compuesto que contiene átomos de halógeno puede ser un haluro de estaño como se describe en la Patente de EE.UU. nº 7.008.899. En estas u otras realizaciones, además de los ingredientes o componentes puestos de manifiesto anteriormente, pueden emplearse otros compuestos organometálicos, bases de Lewis, y/o modificadores de los catalizadores. Por ejemplo, en una realización, puede emplearse un compuesto que contenga níquel como un regulador del peso molecular como se describe en la Patente de EE.UU. nº 6.699.813.

En una o más realizaciones, se producen polidienos según la presente invención introduciendo (a) un monómero tipo dieno conjugado, (b) un compuesto de un lantánido, (c) un agente alquilante, (d) un compuesto que contiene átomos de halógeno, y (e) el dihidrocarbilo éter. En ciertas realizaciones, el dihidrocarbilo éter puede combinarse con los otros componentes del catalizador para formar un sistema catalizador que incluya la combinación de o el producto de reacción de un compuesto de un lantánido, un agente alquilante, un compuesto que contiene átomos de halógeno, y el dihidrocarbilo éter.

En una o más realizaciones, ejemplos de monómero tipo dieno conjugado que pueden polimerizarse según la presente invención incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2, 3-dimetil-1,3-butadieno, 2-

etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, y 2,4-hexadieno. También pueden utilizarse mezclas de dos o más dienos conjugados en copolimerización.

5 Pueden emplearse varios compuestos de lantánidos o mezclas de los mismos. En una o más realizaciones, estos compuestos pueden ser solubles en disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, o hidrocarburos cicloalifáticos. En otras realizaciones, también son útiles compuestos de lantánidos insolubles en hidrocarburos, los cuales pueden suspenderse en el medio de polimerización para formar las especies catalíticamente activas.

10 Los compuestos de lantánidos pueden incluir al menos un átomo de lantano, neodimio, cerio, praseodimio, promecio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio, lutecio, y didimio. El didimio puede incluir una mezcla comercial de elementos de las tierras raras obtenida a partir de arena de monacita.

15 El átomo del lantánido en los compuestos de lantánidos puede estar en varios estados de oxidación que incluyen, pero no se limitan a, los estados de oxidación 0, +2, +3, y +4. Los compuestos de lantánidos incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de lantánidos, organofosfatos de lantánidos, organofosfonatos de lantánidos, organofosfinatos de lantánidos, carbamatos de lantánidos, ditiocarbamatos de lantánidos, xantatos de lantánidos, β -dicetonatos de lantánidos, alcóxidos o arilóxidos de lantánidos, haluros de lantánidos, pseudo-haluros de lantánidos, oxihaluros de lantánidos, y organocompuestos de lantánidos .

Sin desear limitar la práctica de la presente invención, la discusión adicional se centrará en los compuestos de neodimio, aunque los expertos en la técnica serán capaces de seleccionar compuestos similares que están basados en otros metales tipo lantánidos.

20 Los carboxilatos de neodimio incluyen formiato de neodimio, acetato de neodimio, acrilato de neodimio, metacrilato de neodimio, valerato de neodimio, gluconato de neodimio, citrato de neodimio, fumarato de neodimio, lactato de neodimio, maleato de neodimio, oxalato de neodimio, 2-etilhexanoato de neodimio, neodecanoato de neodimio (también conocido como versatato de neodimio), naftenato de neodimio, estearato de neodimio, oleato de neodimio, benzoato de neodimio, y picolinato de neodimio.

25 Los organofosfatos de neodimio incluyen dibutil fosfato de neodimio, dipentil fosfato de neodimio, dihexil fosfato de neodimio, diheptil fosfato de neodimio, dioctil fosfato de neodimio, bis(i-metil-heptil) fosfato de neodimio, bis(2-etilhexil) fosfato de neodimio, didecil fosfato de neodimio, didodecil fosfato de neodimio, dioctadecil fosfato de neodimio, dioleil fosfato de neodimio, difenil fosfato de neodimio, bis(p-nonilfenil) fosfato de neodimio, butil (2-etilhexil) fosfato de neodimio, (1-metilheptil) (2-etilhexil) fosfato de neodimio, y (2-etilhexil) (p-nonilfenil) fosfato de neodimio.

30 Los organofosfonatos de neodimio incluyen butil fosfonato de neodimio, pentil fosfonato de neodimio, hexil fosfonato de neodimio, heptil fosfonato de neodimio, octil fosfonato de neodimio, (1-metilheptil) fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) fosfonato de neodimio, decil fosfonato de neodimio, dodecil fosfonato de neodimio, octadecil fosfonato de neodimio, oleil fosfonato de neodimio, fenil fosfonato de neodimio, (p-nonilfenil) fosfonato de neodimio, butil butilfosfonato de neodimio, pentil pentilfosfonato de neodimio, hexil hexilfosfonato de neodimio, heptil heptilfosfonato de neodimio, octil octilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil) (1-metilheptil) fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (2-etilhexil) fosfonato de neodimio, decil decilfosfonato de neodimio, dodecil dodecilfosfonato de neodimio, octadecil octadecilfosfonato de neodimio, oleil oleilfosfonato de neodimio, fenil fenilfosfonato de neodimio, (p-nonilfenil) (p-nonilfenil) fosfonato de neodimio, butil (2-etilhexil) fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) butilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil) (2-etilhexil) fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (1-metilheptil) fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (p-nonilfenil) fosfonato de neodimio, y (p-nonilfenil) (2-etilhexil) fosfonato de neodimio.

35 Los organofosfinatos de neodimio incluyen butilfosfinato de neodimio, pentilfosfinato de neodimio, hexilfosfinato de neodimio, heptilfosfinato de neodimio, octilfosfinato de neodimio, (1-metilheptil) fosfinato de neodimio, (2-etilhexil) fosfinato de neodimio, decilfosfinato de neodimio, dodecilfosfinato de neodimio, octadecilfosfinato de neodimio, oleilfosfinato de neodimio, fenilfosfinato de neodimio, (p-nonilfenil) fosfinato de neodimio, dibutilfosfinato de neodimio, dipentilfosfinato de neodimio, dihexilfosfinato de neodimio, diheptilfosfinato de neodimio, dioctilfosfinato de neodimio, bis(i-metilheptil) fosfinato de neodimio, bis(2-etilhexil) fosfinato de neodimio, didecilfosfinato de neodimio, didodecilfosfinato de neodimio, dioctadecilfosfinato de neodimio, dioleilfosfinato de neodimio, difenilfosfinato de neodimio, bis(p-nonilfenil) fosfinato de neodimio, butil(2-etilhexil) fosfinato de neodimio, (1-metilheptil) (2-etilhexil) fosfinato de neodimio, y (2-etilhexil) (p-nonilfenil) fosfinato de neodimio.

40 Los carbamatos de neodimio incluyen dimetilcarbamato de neodimio, dietilcarbamato de neodimio, diisopropilcarbamato de neodimio, dibutilcarbamato de neodimio, y dibencilcarbamato de neodimio.

Los ditiocarbamatos de neodimio incluyen dimetilditiocarbamato de neodimio, dietilditiocarbamato de neodimio, diisopropilditiocarbamato de neodimio, dibutilditiocarbamato de neodimio, y dibencilditiocarbamato de neodimio.

Los xantatos de neodimio incluyen metilxantato de neodimio, etilxantato de neodimio, isopropilxantato de neodimio, butilxantato de neodimio, y bencilxantato de neodimio.

- 5 Los β -dicetonatos de neodimio incluyen neodimio acetilacetato de neodimio, trifluoroacetilacetato de neodimio, hexafluoroacetilacetato de neodimio, benzoilacetato de neodimio, y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de neodimio.

Los alcóxidos o arilóxidos de neodimio incluyen metóxido de neodimio, etóxido de neodimio, isopropóxido de neodimio, 2-etilhexóxido de neodimio, fenóxido de neodimio, nonilfenóxido de neodimio, y naftóxido de neodimio.

- 10 Los haluros de neodimio incluyen fluoruro de neodimio, cloruro de neodimio, bromuro de neodimio, y yoduro de neodimio. Los pseudo-haluros de neodimio adecuados incluyen cianuro de neodimio, cianato de neodimio, tiocianato de neodimio, azida de neodimio, y ferrocianuro de neodimio. Los oxihaluros de neodimio adecuados incluyen oxifluoruro de neodimio, oxicloloro de neodimio, y oxibromuro de neodimio. Cuando se emplean haluros de neodimio, oxihaluros de neodimio, u otros compuestos de neodimio que contienen átomos de halógeno lábiles, el compuesto que contiene neodimio también puede servir como el compuesto que contiene átomos de halógeno.

- 15 El término organocompuesto de un lantánido puede referirse a cualquier compuesto de un lantánido que contenga al menos un enlace lantánido-carbono. Estos compuestos son predominantemente, aunque no exclusivamente, los que contienen ligandos tipo ciclopentadienilo (Cp), ciclopentadienilo sustituido, alilo, y alilo sustituido. Los organocompuestos de lantánidos adecuados incluyen Cp_3Ln , Cp_2LnR , Cp_2LnCl , $CpLnCl_2$, $CpLn$ (ciclooctatetraeno), $(C_5Me_5)_2LnR$, LnR_3 , $Ln(alilo)_3$, y $Ln(alilo)_2Cl$, en los que Ln representa un átomo de lantánido, y R representa un grupo hidrocarbilo.

- 20 Pueden usarse varios agentes alquilantes, o mezclas de los mismos. En una o más realizaciones, los agentes alquilantes, los cuales también pueden denominarse como agentes hidrocarbílantes, incluyen compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. Típicamente, estos agentes incluyen compuestos organometálicos de metales electropositivos tales como metales de los Grupos 1, 2 y 3 (metales de los Grupos IA, IIA, y IIIA). En una o más realizaciones, los agentes alquilantes incluyen compuestos de organoaluminio y organomagnesio. Cuando el agente alquilante incluye un átomo de halógeno lábil, el agente alquilante también puede servir como el compuesto que contiene átomos de halógeno.

- 25 La expresión "compuesto de organoaluminio" puede referirse a cualquier compuesto de aluminio que contiene al menos un enlace aluminio-carbono. En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio pueden ser solubles en un disolvente tipo hidrocarburo.

- 30 En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio incluyen los representados por la fórmula AlR_nX_{3-n} , en la que cada R, que pueden ser los mismos o diferentes, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio vía un átomo de carbono, en la que cada X, que pueden ser los mismos o diferentes, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido, y en la que n es un número entero de 1 a 3. En una o más realizaciones, cada R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, pero no limitado a, los grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo, y alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, y fósforo.

- 35 Los compuestos de organoaluminio incluyen, pero no se limitan a, compuestos de trihidrocarbílaluminio, hidruro de dihidrocarbílaluminio, dihidruro de hidrocarbílaluminio, carboxilato de dihidrocarbílaluminio, bis(carboxilato) de hidrocarbílaluminio, alcóxido de dihidrocarbílaluminio, dialcóxido de hidrocarbílaluminio, haluro de dihidrocarbílaluminio, dihaluro de hidrocarbílaluminio, arilóxido de dihidrocarbílaluminio, y diarilóxido de hidrocarbílaluminio.

- 40 Los compuestos de trihidrocarbílaluminio incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-t-butilaluminio, tri-n-pentilaluminio, tri-n-pentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, triciclohexilaluminio, tris(1-metil-ciclopentil)aluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, dietilfenilaluminio, dietil-p-tolilaluminio, dietilbencilaluminio, etildifenilaluminio, etildi-p-tolilaluminio, y etildibencilaluminio.

- 45 Los compuestos de hidruro de dihidrocarbílaluminio incluyen hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio,

5 hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolil-isopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio, e hidruro de bencil-n-octilaluminio.

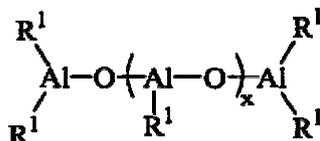
Los dihidruros de dihidrocarbitaluminio incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio, y dihidruro de n-octilaluminio.

10 Los compuestos de cloruro de dihidrocarbitaluminio incluyen cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, cloruro de feniletaluminio, cloruro de fenil-n-propilaluminio, cloruro de fenilisopropilaluminio, cloruro de fenil-n-butilaluminio, cloruro de fenilisobutilaluminio, cloruro de fenil-n-octilaluminio, cloruro de p-toliletaluminio, cloruro de p-tolil-n-propilaluminio, 15 cloruro de p-tolilisopropilaluminio, cloruro de p-tolil-n-butilaluminio, cloruro de p-tolilisobutilaluminio, cloruro de p-tolil-n-octilaluminio, cloruro de benciletaluminio, cloruro de bencil-n-propilaluminio, cloruro de bencilisopropilaluminio, cloruro de bencil-n-butilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio, y cloruro de bencil-n-octilaluminio.

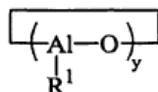
Los compuestos de dicloruro de hidrocarbitaluminio incluyen dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, y dicloruro de n-octilaluminio.

20 Otros compuestos de organoaluminio incluyen hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio, 2-etilhexanoato de diisobutilaluminio, neodecanoato de dimetilaluminio, estearato de dietilaluminio, oleato de diisobutilaluminio, bis(hexanoato) de metilaluminio, bis(octoato) de etilaluminio, bis(2-etilhexanoato) de isobutilaluminio, bis(neodecanoato) de metilaluminio, bis(estearato) de etilaluminio, bis(oleato) de isobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, 25 etóxido de dietilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de isobutilaluminio, dietóxido de metilaluminio, dietóxido de etilaluminio, dietóxido de isobutilaluminio, difenóxido de metilaluminio, difenóxido de etilaluminio, difenóxido de isobutilaluminio, y semejantes, y mezclas de los mismos.

30 Otra clase de compuestos de organoaluminio incluyen aluminoxanos. Los aluminoxanos incluyen aluminoxanos oligómeros lineales que pueden representarse por la fórmula general:



y aluminoxanos oligómeros cíclicos que pueden representarse por la fórmula general:



35 en la que x puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 100, y en otras realizaciones aproximadamente 10 a aproximadamente 50; y puede ser un número entero de 2 a aproximadamente 100, y en otras realizaciones aproximadamente 3 a aproximadamente 20; y en la que cada R¹, que pueden ser los mismos o diferentes, puede ser un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio vía un átomo de carbono. En una o más realizaciones, cada R¹ es un grupo hidrocarbilo tal como, pero no limitado a, los grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo, 40 y alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, y fósforo. Debe advertirse que el número de moles del aluminoxano que se usa en esta solicitud se refiere al número de moles de los átomos de aluminio más que al número de moles de las moléculas de aluminoxano oligómero. Esta convención se emplea comúnmente en la técnica de la catálisis que utiliza aluminoxanos.

Los aluminóxanos pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos tipo trihidrocarbilaruminio con agua. Esta reacción puede realizarse según métodos conocidos, tales como (1) un método en el cual el compuesto tipo trihidrocarbilaruminio puede disolverse en un disolvente orgánico y luego ponerse en contacto con agua, (2) un método en el cual el compuesto tipo trihidrocarbilaruminio puede hacerse reaccionar con agua de cristalización contenida en, por ejemplo, sales de metales, o agua adsorbida en compuestos inorgánicos u orgánicos, y (3) un método en el cual el compuesto tipo trihidrocarbilaruminio puede hacerse reaccionar con agua en presencia del monómero o disolución del monómero que se va polimerizar.

Los compuestos tipo aluminóxano incluyen metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, n-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, n-hexilaluminóxano, n-octilaluminóxano, 2-etilhexilaluminóxano, ciclohexilaluminóxano, 1-metilciclopentilaluminóxano, fenilaluminóxano, 2,6-dimetilfenilaluminóxano, y semejantes, y mezclas de los mismos. El metilaluminóxano modificado puede formarse sustituyendo aproximadamente 20-80% de los grupos metilo del metilaluminóxano con grupos hidrocarbilo de C₂ a C₁₂, preferiblemente con grupos isobutilo, usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Los aluminóxanos pueden usarse solos o en combinación con otros compuestos de organoaluminio. En una realización, se emplean en combinación metilaluminóxano y al menos otro compuesto tipo organoaluminio (*por ej.*, AlR_nX_{3-n}), tal como hidruro de diisobutil aluminio. La Patente de EE.UU. bajo el n° de Serie 60/877.535, proporciona otros ejemplos en los que se emplean aluminóxanos y compuestos de organoaluminio en combinación.

La expresión compuesto tipo organomagnesio puede referirse a cualquier compuesto de magnesio que contenga al menos un enlace magnesio-carbono. Los compuestos tipo organomagnesio pueden ser solubles en un disolvente tipo hidrocarburo. Una clase de compuestos tipo organomagnesio que puede utilizarse puede representarse por la fórmula MgR₂, en la que cada R, que pueden ser los mismos o diferentes, es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio vía un átomo de carbono. En una o más realizaciones, cada R puede ser un grupo hidrocarbilo, y los compuestos tipo organomagnesio resultantes son compuestos tipo dihidrocarbilmagnesio. Ejemplos de los grupos hidrocarbilo incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, y alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, y fósforo.

Ejemplos de compuestos tipo dihidrocarbilmagnesio adecuados incluyen dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, diisopropilmagnesio, dibutilmagnesio, dihexilmagnesio, difenilmagnesio, dibencilmagnesio, y mezclas de los mismos.

Otra clase de compuestos tipo organomagnesio que pueden utilizarse incluyen los que pueden representarse por la fórmula RMgX, en la que R es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio vía un átomo de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido. En una o más realizaciones, R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, pero no limitado a, los grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, y alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, y fósforo. En una o más realizaciones, X es un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido.

Tipos ejemplo de compuestos tipo organomagnesio que pueden estar representados por la fórmula RMgX incluyen, pero no se limitan a, hidruro de hidrocarbilmagnesio, haluro de hidrocarbilmagnesio, carboxilato de hidrocarbilmagnesio, alcóxido de hidrocarbilmagnesio, arilóxido de hidrocarbilmagnesio, y mezclas de los mismos.

Ejemplos específicos de compuestos tipo organomagnesio que pueden estar representados por la fórmula RMgX incluyen hidruro de metilmagnesio, hidruro de etilmagnesio, hidruro de butilmagnesio, hidruro de hexilmagnesio, hidruro de fenilmagnesio, hidruro de bencilmagnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de hexilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de hexilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, bromuro de bencilmagnesio, hexanoato de metilmagnesio, hexanoato de etilmagnesio, hexanoato de butilmagnesio, hexanoato de hexilmagnesio, hexanoato de fenilmagnesio, hexanoato de bencilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de hexilmagnesio, etóxido de fenilmagnesio, etóxido de bencilmagnesio, fenóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de hexilmagnesio, fenóxido de fenilmagnesio, fenóxido de bencilmagnesio, y semejantes, y mezclas de los mismos.

Pueden emplearse varios compuestos que contienen átomos de halógeno, o mezclas de los mismos, que contengan uno o más átomos de halógeno lábiles. Ejemplos de átomos de halógeno incluyen, pero no se limitan a, flúor, cloro,

- 5 bromo y yodo. También puede utilizarse una combinación de dos o más compuestos que contienen átomos de halógeno que tienen diferentes átomos de halógeno. En una o más realizaciones, los compuestos que contienen átomos de halógeno pueden ser solubles en un disolvente tipo hidrocarburo. En otras realizaciones, pueden ser útiles compuestos insolubles en hidrocarburos que contienen átomos de halógeno, los cuales pueden suspenderse en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas.
- Tipos adecuados de compuestos que contienen átomos de halógeno incluyen, pero no se limitan a, halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos, y mezclas de los mismos.
- 10 Los halógenos elementales incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Los halógenos mixtos incluyen monocloruro de yodo, monobromuro de yodo, tricloruro de yodo, y pentafluoruro de yodo.
- Los haluros de hidrógeno incluyen fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, y yoduro de hidrógeno.
- 15 Los haluros orgánicos incluyen cloruro de t-butilo, bromuros de t-butilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, bromo-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, bromuro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, bromuro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetilclorosilano, cloruro de benzoilo, bromuro de benzoilo, cloruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloroformiato de metilo, y bromoformiato de metilo.
- 20 Los haluros inorgánicos incluyen tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclururo de fósforo, oxibromuro de fósforo, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, tetrafluoruro de silicio, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrayoduro de silicio, tricloruro de arsénico, tribromuro de arsénico, triyoduro de arsénico, tetracloruro de selenio, tetrabromuro de selenio, tetracloruro de telurio, tetrabromuro de telurio, y tetrayoduro de telurio.
- 25 Los haluros metálicos incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, triyoduro de aluminio, trifluoruro de aluminio, tricloruro de galio, tribromuro de galio, triyoduro de galio, trifluoruro de galio, tricloruro de indio, tribromuro de indio, triyoduro de indio, trifluoruro de indio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, dicloruro de zinc, dibromuro de zinc, diyoduro de zinc, y difluoruro de zinc.
- 30 Los haluros organometálicos incluyen cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, difluoruro de metilaluminio, difluoruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de isobutilaluminio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, cloruro de trimetilestaño, bromuro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, bromuro de trietilestaño, dicloruro de di-*t*-butilestaño, dicloruro de, dibromuro de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño, y bromuro de tributilestaño.
- 35 En aún otras realizaciones, puede emplearse un compuesto que contenga un anión no coordinante, o un precursor de un anión no coordinante, es decir, un compuesto que pueda experimentar una reacción química para formar un anión no coordinante, en lugar de un compuesto que contenga átomos de halógeno. Los compuestos que contienen aniones no coordinantes son conocidos en la técnica. En general, los aniones no coordinantes son aniones estéricamente voluminosos que no forman enlaces coordinados con, por ejemplo, el centro activo de un sistema catalizador debido a impedimento estérico. Aniones no coordinantes ejemplo incluyen aniones de tetraarilborato y aniones de tetraarilborato fluorados. Los compuestos que contienen un anión coordinante no coordinante también contienen un contra catión tal como un catión carbonio, amonio, o fosfonio. Contra cationes ejemplo incluyen cationes de triarilcarbonio y cationes N, N-dialquilanilinio. Ejemplos de compuestos que contienen un anión no coordinante y un contra catión incluyen tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis [3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbonio, y tetrakis [3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio.
- 50 Precursores de aniones no coordinantes incluyen compuestos que pueden formar un anión no coordinante en condiciones de reacción. Precursores de aniones no coordinantes ejemplo incluyen compuestos de triarilboro, BR₃, en la que R es un grupo arilo atractor de electrones fuerte tal como un grupo pentafluorofenilo ó 3,5-bis(trifluorometil)fenilo.

- 5 En la invención, los éteres de dihidrocarbilo incluyen los compuestos representados por la fórmula R-O-R, en la que cada R, que pueden ser los mismos o diferentes, es un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido seleccionado de los grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido y alqueno. El grupo hidrocarbilo puede contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, estaño, azufre, boro y fósforo.
- Grupos alquilo ejemplo incluyen grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, 2-etilhexilo, n-octilo, n-nonilo, y n-decilo.
- Grupos cicloalquilo ejemplo incluyen grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2-t-butilciclohexilo y 4-t-butilciclohexilo.
- 10 Tipos adecuados de éteres de dihidrocarbilo incluyen, pero no se limitan a, dialquil éteres, dicalquil éteres, dihidrocarbilo éteres mixtos.
- Ejemplos específicos de dialquil éteres incluyen dimetil éter, dietil éter, di-n-propil éter, diisopropil éter, di-n-butil éter, diisobutil éter, di-t-butil éter, di-n-pentil éter, diisopentil éter, dineopentil éter, di-n-hexil éter, di-n-heptil éter, di-2-etilhexil éter, di-n-octil éter, di-n-nonil éter, di-n-decil éter.
- 15 Ejemplos específicos de dicalquil éteres incluyen dicalcilo propil éter, dicalcilo butil éter, dicalcilo pentil éter, dicalcilo hexil éter, di-2-metilciclohexil éter, y di-2-t-butilciclohexil éter.
- Ejemplos específicos de dihidrocarbilo éteres mixtos incluyen n-butil metil éter, isobutil metil éter, sec-butil metil éter, t-butil metil éter, n-butil etil éter, isobutil etil éter, sec-butil etil éter, t-butil etil éter, t-amil metil éter y t-amil éter.
- 20 En una o más realizaciones, uno o ambos de los grupos hidrocarbilo (R) en el dihidrocarbilo éter pueden contener una o más uniones éteres adicionales (es decir, C-O-C). Estos compuestos éter pueden denominarse como poliéteres. Ejemplos específicos de poliéteres incluyen éteres tipo glima tales etilenglicol dimetil éter (también denominado monoglima), etilenglicol dietil éter, dietilenglicol dimetil éter (también denominado diglima), dietilenglicol dietil éter, dietilenglicol di-n-butil éter, trietilenglicol dimetil éter (también denominado triglima), trietilenglicol dietil éter, tetraetilenglicol dimetil éter (también denominado tetraglima), y tetraetilenglicol dietil éter.
- 25 La composición del catalizador de esta invención puede formarse combinando o mezclando los ingredientes precedentes del catalizador. Aunque se cree que una o más especies activas del catalizador proceden de la combinación de los ingredientes del catalizador, el grado de interacción o la reacción entre los diversos ingredientes o componentes del catalizador no son conocidas con algún grado de certeza. El producto de combinación o de reacción del compuesto de un lantánido, el agente alquilante, y el compuesto que contiene átomos de halógeno se denomina convencionalmente como un sistema catalizador o composición de catalizador. El dihidrocarbilo éter, como se usa en la presente memoria, puede denominarse como un componente de ese sistema o como un agente modificador de ese sistema. A este respecto, la referencia a ingredientes del catalizador se refiere al compuesto de un lantánido, el agente alquilante, el compuesto que contiene halógenos y el dihidrocarbilo éter. La expresión composición de catalizador modificada o sistema catalizador modificado puede emplearse para abarcar una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes que se forma mediante fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de una reacción química de los ingredientes, o una combinación de los precedentes.
- 30 La composición del catalizador de esta invención tiene ventajosamente una actividad catalítica tecnológicamente útil para polimerizar dienos conjugados en polidienos en un amplio intervalo de concentraciones de catalizador y relaciones de ingredientes del catalizador. Varios factores pueden impactar sobre la concentración óptima de uno cualquiera de los ingredientes del catalizador. Por ejemplo, debido a que los ingredientes del catalizador pueden interaccionar para formar una especie activa, la concentración óptima de un ingrediente cualquiera del catalizador puede ser dependiente de las concentraciones de los otros ingredientes del catalizador.
- 35 En una o más realizaciones, la relación molar del agente alquilante al compuesto de un lantánido (agente alquilante/Ln) puede variarse de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1.000:1, en otras realizaciones de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 500:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 200:1.
- 40 En aquellas realizaciones en las que se emplean como agentes alquilantes tanto un aluminóxano como al menos otro agente tipo organoaluminio, la relación molar del aluminóxano al compuesto de un lantánido (aluminóxano/Ln) puede variarse de 5:1 a aproximadamente 1.000:1, en otras realizaciones de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 700:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 500:1; y la relación molar del al menos otro compuesto tipo organoaluminio al compuesto de un lantánido (Al/Ln) puede variarse de
- 45
- 50

aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, en otras realizaciones de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 150:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100:1.

5 La relación molar del compuesto que contiene átomos de halógeno al compuesto de un lantánido se describe mejor en términos de la relación de los moles de átomos de halógeno en el compuesto que contiene átomos de halógeno a los moles de átomos de lantánido en el compuesto de un lantánido (halógeno/Ln). En una o más realizaciones, la relación molar halógeno/Ln puede variarse de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, en otras realizaciones de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 6:1.

10 En realizaciones relevantes, la relación molar del anión no coordinante o del precursor del anión no coordinante al compuesto de un lantánido (An/Ln) puede ser de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,75:1 a aproximadamente 10:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1.

15 En una o más realizaciones, la relación molar del dihidrocarbilo éter al compuesto de un lantánido (éter/Ln) puede variarse de 0,5:1 a aproximadamente 1.000:1, en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 500:1.

20 El catalizador basado en lantánidos puede formarse empleando varias técnicas. El catalizador se forma añadiendo los componentes del catalizador directamente al monómero a polimerizar. A este respecto, los componentes del catalizador, incluyendo el dihidrocarbilo éter, se añaden secuencialmente. En una realización, cuando los ingredientes del catalizador se añaden secuencialmente, el dihidrocarbilo éter puede añadirse en primer lugar, seguido por el agente alquilante, seguido por el compuesto de un lantánido, y finalmente seguido por el compuesto que contiene átomos de halógeno. La adición de los componentes del catalizador directa e individualmente al monómero a polimerizar puede denominarse como una formación *in situ* del sistema catalizador.

25 También pueden usarse mezclas de monómeros tipo dieno conjugado. La cantidad de monómero tipo dieno conjugado que puede ser usada para preformar el catalizador puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 moles, en otras realizaciones de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 moles, y en otras realizaciones de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 moles por mol del compuesto de un lantánido.

30 En una o más realizaciones, puede emplearse un disolvente como vehículo para disolver o suspender el catalizador o los ingredientes del catalizador con el fin de facilitar el suministro del catalizador o de los ingredientes del catalizador al sistema de polimerización. En otras realizaciones, el monómero tipo dieno conjugado puede usarse como el vehículo del catalizador. En aún otras realizaciones, los ingredientes del catalizador pueden usarse en su estado puro sin ningún disolvente.

35 En una o más realizaciones, los disolventes adecuados incluyen aquellos compuestos orgánicos que no experimentarán polimerización o incorporación a las cadenas de polímero que se propagan durante la polimerización del monómero en presencia de catalizador. En una o más realizaciones, estas especies orgánicas son líquidas a temperatura y presión ambientales. En una o más realizaciones, estos disolventes orgánicos son inertes para el catalizador. Disolventes orgánicos ejemplo incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo, tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, di-etilbenceno, y mesitileno. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno, y alcoholes de petróleo. Y ejemplos no limitantes de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, y metilciclohexano. También pueden usarse mezclas de los anteriores hidrocarburos. Como se sabe en la técnica, los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos puede deseablemente emplearse por razones medioambientales. Tras la finalización de la polimerización, los disolventes tipo hidrocarburos de bajo punto de ebullición son típicamente separados del polímero.

45 Otros ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición de altos pesos moleculares, tales como aceites parafínicos, aceites aromáticos u otros aceites tipo hidrocarburos comúnmente usados para extender polímeros con aceites. Puesto que estos hidrocarburos no son volátiles, típicamente no requieren separación y permanecen incorporados en el polímero.

50 La producción de polidienos según esta invención puede conseguirse polimerizando un monómero tipo dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de la composición de catalizador precedente. La introducción de la composición del catalizador, el monómero tipo dieno conjugado, y cualquier disolvente, si se emplea, forma una mezcla de polimerización en la cual se forma el producto polímero. La concentración total de

catalizador a emplear en la mezcla de polimerización puede depender de la interacción de varios factores tales como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseada, el peso molecular deseado, y muchos otros factores. Por consiguiente, no puede definitivamente especificarse una concentración total de catalizador excepto para decir que pueden usarse cantidades catalíticamente efectivas de los respectivos ingredientes del catalizador. En una o más realizaciones, la cantidad del compuesto de un lantánido usada puede variarse de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2 mmoles, en otras realizaciones de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1 mmol, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 mmol por 100 g of monómero tipo dieno conjugado.

En una o más realizaciones, la polimerización del monómero tipo dieno conjugado según esta invención puede llevarse a cabo en un sistema de polimerización que incluye una cantidad sustancial de disolvente. En una realización, puede emplearse un sistema de polimerización en disolución en el cual sean solubles en el disolvente tanto el monómero a polimerizar como el polímero formado. En otra realización, puede emplearse un sistema de polimerización por precipitación seleccionando un disolvente en el cual el polímero formado sea insoluble. En ambos casos, usualmente se añade al sistema de polimerización una cantidad de disolvente además de la cantidad de disolvente que puede usarse en la preparación del catalizador. El disolvente adicional puede ser el mismo que o diferente del disolvente usado en la preparación del catalizador. Disolventes ejemplo se han puesto de manifiesto anteriormente. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser más que 20% en peso, en otras realizaciones más que 50% en peso, y en aún otras realizaciones más que 80% en peso basado en el peso total de la mezcla de polimerización.

En otras realizaciones, el sistema de polimerización empleado puede en general ser considerado un sistema de polimerización en masa que no incluye sustancialmente ningún disolvente o una cantidad mínima de disolvente. Los expertos en la técnica se darán cuenta de los beneficios de los procedimientos de polimerización en masa (es decir, procedimientos en los que el monómero actúa como disolvente), y por lo tanto el sistema de polimerización incluye menos disolvente que impacte perjudicialmente en los beneficios buscados llevando a cabo la polimerización en masa. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser menos que aproximadamente 20% en peso, en otras realizaciones menos que aproximadamente 10% en peso, y en aún otras realizaciones menos que aproximadamente 5% en peso basado en el peso total de la mezcla de polimerización. En aún otra realización, la mezcla de polimerización está sustancialmente exenta de disolvente, lo cual se refiere a la ausencia de la cantidad de disolvente que de otra forma tendría un impacto apreciable sobre el procedimiento de polimerización. A los sistemas de polimerización que están sustancialmente exentos de disolvente se les puede denominar como que sustancialmente no incluyen ningún disolvente. En realizaciones particulares, la mezcla de polimerización está exenta de disolvente.

La polimerización puede llevarse a cabo en cualquier reactor de polimerización convencional conocido en la técnica. En una o más realizaciones, la polimerización en disolución puede llevarse a cabo en un reactor tipo depósito agitado convencional. En otras realizaciones, la polimerización en masa puede llevarse a cabo en un reactor tipo depósito agitado convencional, especialmente si la conversión del monómero es menor que aproximadamente 60%. En aún otras realizaciones, especialmente cuando la conversión del monómero en un procedimiento de polimerización en masa es mayor que aproximadamente 60%, lo cual da típicamente lugar a un cemento muy viscoso, la polimerización en masa puede llevarse a cabo en un reactor alargado en el cual el cemento viscoso en polimerización es impulsado a moverse mediante un pistón, o sustancialmente mediante un pistón. Por ejemplo, para este fin son adecuadas extrusoras en las cuales el cemento es empujado a lo largo de un agitador autolimpiante de único o de doble husillo. Ejemplos de procedimientos de polimerización en masa útiles se describen en la Publicación de Patente de EE.UU. n° 2005/0197474 A1.

En una o más realizaciones, todos los ingredientes usados para la polimerización pueden combinarse dentro de un único reactor (por ej., un reactor tipo depósito agitado convencional), y todas las etapas del procedimiento de polimerización pueden llevarse a cabo dentro de este reactor. En otras realizaciones, dos o más de los ingredientes pueden precombinarse en un reactor y luego transferirse a otro reactor en el que puede llevarse a cabo la polimerización del monómero (o al menos de la mayor parte del mismo).

La polimerización puede llevarse a cabo por un procedimiento discontinuo, un procedimiento continuo, o un procedimiento semicontinuo. En el procedimiento semicontinuo, el monómero se carga intermitentemente cuando se necesita para reemplazar el monómero ya polimerizado. En una o más realizaciones, las condiciones bajo las cuales transcurre la polimerización pueden controlarse para mantener la temperatura de la mezcla de polimerización dentro de un intervalo de aproximadamente -10°C a aproximadamente 200°C, en otras realizaciones de aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C, y en otras realizaciones de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C. En una o más realizaciones, el calor de polimerización puede separarse por refrigeración externa mediante una camisa controlada térmicamente, refrigeración interna por evaporación y condensación del monómero mediante el uso de un

condensador de reflujo conectado al reactor, o una combinación de los dos métodos. Asimismo, las condiciones pueden controlarse para llevar a cabo la polimerización a una presión de aproximadamente 0,1 atmósferas a aproximadamente 50 atmósferas, en otras realizaciones de aproximadamente 0,5 atmósferas a aproximadamente 20 atmósferas, y en otras realizaciones de aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 10 atmósfera. En una o más realizaciones, las presiones a las que puede llevarse a cabo la polimerización incluyen las que aseguran que la mayoría del monómero está en la fase líquida. En estas u otras realizaciones, la mezcla de polimerización puede mantenerse en condiciones anaerobias.

Los polidienos producidos mediante el procedimiento de polimerización de esta invención pueden poseer características de pseudo-vivos, tal que parte de las cadenas poliméricas de estos polímeros tienen extremos de la cadena reactivos. Una vez se consigue la conversión de monómero deseada, puede opcionalmente introducirse en la mezcla de polimerización un agente de funcionalización para que reaccione con cualquier cadena de polímero reactiva para dar un polímero funcionalizado. En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se introduce antes de poner en contacto la mezcla de polimerización con un agente de paralización de la polimerización. En otras realizaciones, la funcionalización puede ser introducida después de que la mezcla de polimerización haya sido parcialmente "enfriada" con un agente de paralización de la polimerización.

En una o más realizaciones, los agentes de funcionalización incluyen compuestos o reaccionantes que pueden interactuar con un polímero reactivo producido mediante esta invención y de este modo dotan al polímero con un grupo funcional que es distinto de una cadena en propagación que no haya sido hecha reaccionar con el agente de funcionalización. El grupo funcional puede ser reactivo o interactivo con otras cadenas de polímero (en propagación y/o no propagantes) o con otros constituyentes tales como cargas reforzantes (por ej., negro de humo) que pueden combinarse con el polímero. En una o más realizaciones, la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo transcurre vía una reacción de adición o de sustitución.

Agentes de funcionalización útiles pueden incluir compuestos que simplemente proporcionan un grupo funcional en el extremo de una cadena de polímero sin unir conjuntamente dos o más cadenas de polímero, así como compuestos que pueden condensar o unir conjuntamente dos o más cadenas de polímero vía una unión funcional para formar una única macromolécula. El último tipo de agentes de funcionalización también puede denominarse agentes de condensación.

En una o más realizaciones, los agentes de funcionalización incluyen compuestos que añadirán o impartirán un heteroátomo a la cadena de polímero. En realizaciones particulares, los agentes de funcionalización incluyen aquellos que impartirán un grupo funcional a la cadena de polímero para formar un polímero funcionalizado que reduzca la pérdida de histéresis a 50°C de un vulcanizado relleno con negro de humo preparado a partir del polímero funcionalizado en comparación con los vulcanizados similares rellenos con negro de humo preparados a partir de polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción de la pérdida de histéresis es al menos 5%, en otras realizaciones al menos 10%, y en otras realizaciones al menos 15%.

En una o más realizaciones, los agentes de funcionalización adecuados incluyen aquellos compuestos que contienen grupos que pueden reaccionar con polímeros pseudo-vivos (por ej., los producidos según esta invención). Agentes de funcionalización ejemplo incluyen cetonas, quinonas, aldehídos, amidas, ésteres, isocianatos, isotiocianatos, epóxidos, iminas, aminocetonas, aminotiocetonas, y anhídridos de ácido. Ejemplos de estos compuestos se describen en las Patentes de EE.UU. n°s 4.906.706, 4.990.573, 5.064.910, 5.567.784, 5.844.050, 6.838.526, 6.977.281, y 6.992.147; Publicaciones de Patente de EE.UU. n°s 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1, y 2004/0147694 A1; Solicitudes de Patente Japonesas n°s 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A, y 11-035633A. Otros ejemplos de agentes de funcionalización incluyen compuestos tipo azina que se describen en la Serie de EE.UU. n° 11/640.711, compuestos tipo hidrobencamida que se describen en la Serie de EE.UU. n° 11/710.713, nitro compuestos que se describen en la Serie de EE.UU. n° 11/710.845, y compuestos tipo oxima protegida que se describen en la Serie de EE.UU. n° 60/875.484.

En realizaciones particulares, los agentes de funcionalización empleados pueden ser agentes de condensación que incluyen, pero no se limitan a, haluros de metales tales como tetracloruro de estaño, haluros de metaloides tales como tetracloruro de silicio, complejos metálicos de ésteres-carboxilatos tales como dioctilestaño bis(octilmaleato), alcoxisilanos tales como ortosilicato de tetraetil, y alcoxiestannatos tales como tetraetoxiestaño. Pueden emplearse agentes de condensación solos o en combinación con otros agentes de funcionalización. La combinación de agentes de funcionalización puede usarse en cualquier relación molar.

La cantidad de agente de funcionalización introducida a la mezcla de polimerización puede depender de varios factores que incluyen el tipo de catalizador usado y la cantidad de catalizador usada para iniciar la polimerización, el tipo de agente de funcionalización, el grado deseado de funcionalidad y muchos otros factores. En una o más realizaciones, la cantidad de agente de funcionalización puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a

aproximadamente 200 moles, en otras realizaciones de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 moles, y en otras realizaciones de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 moles por mol del compuesto de un lantánido.

Debido a que las cadenas reactivas de polímero pueden autoterminal lentamente a altas temperaturas, en una realización el agente de funcionalización puede añadirse a la mezcla de polimerización una vez que se observa la temperatura máxima de polimerización. En otras realizaciones, el agente de funcionalización puede añadirse antes de aproximadamente 25 a 35 minutos después de que se haya alcanzado la temperatura máxima de polimerización.

En una o más realizaciones, el agente de funcionalización puede ser introducido en la mezcla de polimerización después de que se haya conseguido la conversión deseada de monómero pero antes de que se añada el agente de paralización de la polimerización que contiene un átomo de hidrógeno prótico. En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se añade a la mezcla de polimerización después de una conversión de monómero de al menos 5%, en otras realizaciones al menos 10%, en otras realizaciones al menos 20%, en otras realizaciones al menos 50%, y en otras realizaciones al menos 80%. En estas u otras realizaciones, el agente de funcionalización se añade a la mezcla de polimerización antes de una conversión de monómero de 90%, en otras realizaciones antes de una conversión de monómero de 70%, en otras realizaciones antes de una conversión de monómero de 50%, en otras realizaciones antes de una conversión de monómero de 20%, y en otras realizaciones antes de 15%. En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se añade después de que la conversión de monómero sea completa o sustancialmente completa. En realizaciones particulares, puede introducirse un agente de funcionalización a la mezcla de polimerización inmediatamente antes de, junto con, o después de la introducción de una base de Lewis como se describe en la Serie de EE.UU. n° 11/890.590 en tramitación con la presente, registrada el 7 de agosto de 2007, la cual se incorpora a la presente memoria por referencia.

En una o más realizaciones, el agente de funcionalización puede ser introducido en la mezcla de polimerización en una localización (por ej., dentro de un recipiente) en la que se ha llevado a cabo la polimerización (o al menos una porción de la misma). En otras realizaciones, el agente de funcionalización puede ser introducido en la mezcla de polimerización en una localización que es distinta de aquella en la que se ha producido la polimerización (o al menos una porción de la misma). Por ejemplo, el agente de funcionalización puede ser introducido en la mezcla de polimerización en recipientes dispuestos aguas abajo que incluyen reactores o depósitos, en reactores o mezcladores en línea, extrusoras o desvolatizadores.

Una vez que se ha introducido un agente de funcionalización en la mezcla de polimerización y se ha dejado un tiempo de reacción deseado, puede añadirse un agente de paralización de la polimerización a la mezcla de polimerización con el fin de inactivar cualquier cadena reactiva residual de polímero y el catalizador o los componentes del catalizador. El agente de paralización de la polimerización puede ser un compuesto prótico, el cual incluye, pero no se limita a, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua, o una de sus mezclas. En realizaciones particulares, el agente de paralización de la polimerización incluye un compuesto polihidroxiílico como se describe en la Serie de EE.UU. n° 11/890.591 en tramitación con la presente, registrada el 7 de agosto de 2007. Puede añadirse un antioxidante tal como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol junto con, antes o después de la adición del agente de paralización de la polimerización. La cantidad de antioxidante empleada puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 1% en peso del producto polímero. El agente de paralización de la polimerización y el antioxidante pueden añadirse como materiales puros o, si es necesario, disueltos en un disolvente tipo hidrocarburo o en un monómero tipo dieno conjugado antes de añadirse a la mezcla de polimerización.

Una vez que la polimerización de la mezcla de polimerización ha sido detenida, pueden recuperarse los diversos constituyentes de la mezcla de polimerización. En una o más realizaciones, el monómero sin reaccionar puede recuperarse de la mezcla de polimerización. Por ejemplo, el monómero puede destilarse de la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la técnica. En una o más realizaciones, puede emplearse un desvolatizador para separar el monómero de la mezcla de polimerización. Una vez que se ha separado el monómero de la mezcla de polimerización, el monómero puede purificarse, almacenarse y/o reciclarse al procedimiento de polimerización.

El producto polímero puede recuperarse de la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la técnica. En una o más realizaciones, pueden usarse técnicas de separación del disolvente y de secado. Por ejemplo, el polímero puede recuperarse pasando la mezcla de polimerización a través de un aparato con un husillo calentado, tal como una extrusora para eliminar el disolvente, en el cual las sustancias volátiles se separan por evaporación a temperaturas apropiadas (por ej., aproximadamente 100°C a aproximadamente 170°C) y presión atmosférica o por debajo de la atmosférica. Este tratamiento sirve para separar el monómero sin reaccionar así como cualquier disolvente de bajo punto de ebullición. Alternativamente, el polímero también puede recuperarse sometiendo la mezcla de polimerización a separación del disolvente con vapor de agua, seguido por secado de los trozos de

polímero resultante en un túnel de aire caliente. El polímero también puede recuperarse secando directamente la mezcla de polimerización en un secador de tambor.

5 Cuando se producen cis-1,4-polidienos (*por ej.*, cis-1,4-polibutadieno) mediante una o más realizaciones del procedimiento de esta invención, los cis-1,4-polidienos pueden tener ventajosamente un contenido de uniones cis-1,4 superior a 96%, en otras realizaciones superior a 97%, en otras realizaciones superior a 98%, y en otras realizaciones superior a 99%. Ventajosamente, estos polímeros exhiben excelentes propiedades viscoelásticas y son particularmente útiles en la fabricación de varios componentes de neumáticos que incluyen, pero no se limitan a, bandas de rodadura, laterales de la cubierta, sub-bandas de rodadura, y cargas de perlas. Los cis-1,4-polidienos pueden usarse como todo el o parte del componente elastómero del material para neumáticos. Cuando los cis-1,4-polidienos se usan en unión con otros cauchos para formar el componente elastómero de un material para neumáticos, estos otros cauchos pueden ser caucho natural, cauchos sintéticos, y mezclas de los mismos. Ejemplos de caucho sintético incluyen poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno), polibutadieno con bajo contenido de uniones cis-1,4, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno), y mezclas de los mismos. Los cis-1,4-polidienos también pueden usarse en la fabricación de mangueras, cinturones, suelas de zapatos, juntas de ventanas, otras juntas, caucho amortiguador de las vibraciones, y otros productos industriales.

Con el fin de demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y ensayado los siguientes ejemplos. Sin embargo, los ejemplos no deben verse como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

Ejemplos

20 En los siguientes ejemplos, las viscosidades Mooney (ML₁₊₄) de las muestras de polímero se determinaron a 100°C usando un viscosímetro Mooney de Monsanto con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de 1 minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Los pesos moleculares promedios en número (Mn) y en peso (Mw) y las distribuciones de peso molecular (Mw/Mn) de las muestras de polímero se determinaron por cromatografía de exclusión molecular (GPC) usando patrones de poliestireno para calibrar y las constantes de Mark-Houwink de los polímeros en cuestión. Los contenidos de uniones cis-1,4, trans-1,4 y 1,2 de las muestras de polímero se determinaron por espectroscopía de infrarrojos.

Ejemplo 1

30 En el Ejemplo 1, el cual es un experimento testigo, la polimerización en disolución de 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno es catalizada por un sistema catalizador basado en neodimio que está exento de un compuesto tipo éter. Una botella de vidrio de 800 mL secada en un horno se tapó con un revestimiento de caucho autosellante y una tapa metálica perforada. Después de que la botella se purgara completamente con una corriente de nitrógeno seco, la botella se cargó con 106 g de hexanos y 227 g de una mezcla de 1,3-butadieno/hexanos que contenía 22,1% en peso de 1,3-butadieno. A continuación, se cargaron en la botella los siguientes ingredientes del catalizador en el siguiente orden: (1) 3,0 mL de triisobutilaluminio (TIBA) 0,68 M en hexano, (2) 0,90 mL de versatato de neodimio (III) 0,0944 M (de aquí en adelante NdV) en hexano, y (3) 0,80 mL de dicloruro de etilaluminio (EADC) 0,159 M en hexano. La botella se volteó durante 50 minutos en un baño de agua mantenido a 80°C. La polimerización se terminó por adición de 3 mL de isopropanol que contenía 0,30 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol. El cemento de polímero resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2, 6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, y luego se secó en un tambor. El rendimiento del polímero fue 48,6 g (97,2%). Las propiedades del cis-1,4-polibutadieno resultante se sumarizan en la Tabla I.

Tabla I

Ejemplos	1	2	3	4	5
Relación molar n-Bu ₂ O/Nd	0:1	1,0:1	3,0:1	5,0:1	7,0:1
Rendimiento de polímero	97,2%	96,4%	94,4%	89,0%	79,2%
ML	34,8	31,7	29,9	30,7	28,1
T80	4,3	4,0	4,3	4,0	4,3
Mn	101.200	102.600	105.400	105.700	100.900
Mw	322.100	291.200	286.800	307.400	320.500
Mw/Mn	3,2	2,8	2,7	2,9	3,2

Ejemplos	1	2	3	4	5
% cis	97,1	97,2	97,5	97,8	98,1
% trans	2,1	2,0	1,7	1,3	1,1
% vinilo	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8

Ejemplos 2-5

En los Ejemplos 2-5, que se llevaron a cabo en paralelo con el Ejemplo 1 (testigo), la polimerización en disolución de 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno es catalizada por un sistema catalizador basado en neodimio que incluye di-n-butil éter (n-Bu₂O) como un ingrediente del catalizador. Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que se añadió n-Bu₂O como un ingrediente del catalizador adicional. Las cantidades de n-Bu₂O puro usadas en los Ejemplos 2-5 fueron 0,0145 mL, 0,0435 mL, 0,0725 mL, y 0,101 mL, respectivamente, con el fin de variar la relación molar de n-Bu₂O/Nd. Los ingredientes del catalizador se añadieron a la disolución de monómero 1,3-butadieno en botellas en el siguiente orden: (1) n-Bu₂O, (2) TIBA, (3) NdV, y (4) EADC. Las propiedades del cis-1,4-polibutadieno resultante se sumarian en la Tabla I.

Una comparación de los resultados obtenidos en los Ejemplos 2-5 con los obtenidos en el Ejemplo 1 (testigo) indica que la adición de n-Bu₂O como un componente del catalizador en los Ejemplos 2-5 aumenta el contenido de uniones cis-1,4 del cis-1,4-polibutadieno resultante.

Ejemplo 6

En el Ejemplo 6, la polimerización en masa de 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno es catalizada por un sistema catalizador basado en neodimio que incluye n-Bu₂O. El reactor de polimerización consistió en un cilindro de acero inoxidable de 3,78 L equipado con un agitador mecánico (eje y palas) capaz de mezclar cemento polímero de alta viscosidad. La parte superior del reactor se conectó a un sistema condensador de reflujo para transportar, condensar y reciclar el vapor de 1,3-butadieno desarrollado dentro del reactor a lo largo de la duración de la polimerización. El reactor también estaba equipado con una camisa de refrigeración que contenía agua fría en movimiento. El calor de polimerización fue parcialmente disipado por refrigeración interna mediante el uso del sistema condensador de reflujo, y parcialmente por refrigeración externa a través de la transferencia de calor a la camisa de refrigeración.

El reactor se purgó completamente con una corriente de nitrógeno seco, el cual se reemplazó a continuación con vapor de 1,3-butadieno cargando 100 g de monómero 1,3-butadieno seco en el reactor, calentando el reactor a 65°C, y venteando a continuación el vapor de 1,3-butadieno por la parte superior del sistema condensador de reflujo hasta que no quedó en el reactor nada de 1,3-butadieno líquido. Se aplicó agua de refrigeración al condensador de reflujo y a la camisa del reactor, y se cargaron en el reactor 1302 g de monómero 1,3-butadieno, seguidos por la adición de 19,50 mL de n-Bu₂O 0,20 M en hexano. Después de termostatar el monómero a 32°C, se inició la polimerización cargando en el reactor un catalizador preformado que había sido preparado mezclando 5,20 mL de metilaluminoxano (MAO) 1,5 M en tolueno, 6,5 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 1,44 mL de NdV 0,054 M en hexano, 3,12 mL de hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) 1,0 M en hexano, y 1,56 mL de cloruro de dietilaluminio (DEAC) 0,2 M en hexano. Después de 13 minutos de su inicio, la polimerización se terminó por adición de 4,6 mL de isopropanol disuelto en 1360 g de hexano. La mezcla de polimerización se coaguló con 11,35 L de isopropanol que contenía 5 g de 2, 6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y luego se secó en un tambor. El rendimiento del polímero fue 130,2 g. El polímero resultante tuvo las siguientes propiedades: $ML_{1+4} = 23,0$, $M_n = 96.000$, $M_w = 363.000$, $M_w/M_n = 3,8$, uniones cis-1,4 = 99,1%, uniones trans-1,4 = 0,6%, y uniones 1,2 = 0,3%.

Ejemplo 7 (ejemplo comparativo con el Ejemplo 6)

En el Ejemplo 7, se llevó a cabo un experimento de polimerización en masa similar al descrito en el Ejemplo 6 excepto que no se usó nada de n-Bu₂O. La polimerización fue excesivamente rápida y la temperatura se elevó rápidamente. En menos de dos minutos, el reactor se ensució con polímero gelificado insoluble. En este momento, con el fin de evitar una reacción fuera de control, la polimerización se terminó añadiendo 4,6 mL de isopropanol disuelto en 1360 g de hexano. Después de descargar la mezcla de polimerización del reactor, la inspección visual del interior del reactor reveló que había ocurrido un fuerte ensuciamiento del reactor. Específicamente, la pared del reactor así como el eje y las palas del agitador estaban revestidas con grumos de polímero gelificado. Debido al ensuciamiento, el reactor tuvo que ser abierto para su limpieza.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 6 con los obtenidos en el Ejemplo 7 (ejemplo comparativo) indica que la velocidad de polimerización en el Ejemplo 6 es moderada por la adición de n-Bu₂O como un componente del catalizador, facilitando de este modo el control de la temperatura y reduciendo el riesgo de una reacción fuera de control en la polimerización en masa.

5 Ejemplo 8

En el Ejemplo 8, se llevó a cabo un experimento de polimerización en masa similar al descrito en el Ejemplo 6 excepto que se usó yodoformo (CHI₃) en lugar de DEAC. El reactor se cargó con 1302 g de monómero 1,3-butadieno y 14,82 mL de n-Bu₂O 0,20 M en hexano. Después de termostatar el monómero a 32°C, se inició la polimerización cargando en el reactor un catalizador preformado que había sido preparado mezclando 5,20 mL de MAO 1,5 M en tolueno, 6,5 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 1,44 mL de NdV 0,054 M en hexano, 2,34 mL de DIBAH 1,0 M en hexano, y 6,24 mL de yodoformo (CHI₃) 0,017 M en hexano. A los 7 minutos de su inicio, la polimerización se terminó por adición de 4,6 mL de isopropanol disuelto en 1360 g de hexano. La mezcla de polimerización se coaguló con 11,35 L de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y luego se secó en un tambor. El rendimiento del polímero fue 194,5 g (conversión 14,9%). El polímero resultante tuvo las siguientes propiedades: ML₁₊₄ = 39,5, Mn = 169.000, Mw = 244.000, Mw/Mn = 1,4, uniones cis-1,4 = 99,0%, uniones trans-1,4 = 0,7%, y uniones 1,2 = 0,3%.

Ejemplo 9 (ejemplo comparativo con el Ejemplo 8)

En el Ejemplo 9, se llevó a cabo un experimento de polimerización en masa similar al descrito en el Ejemplo 8 excepto que no se usó nada de n-Bu₂O. A los 5,2 minutos de su inicio, la polimerización se terminó por adición de 4,6 mL de isopropanol disuelto en 1360 g de hexano. La mezcla de polimerización se coaguló con 11,35 L de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y luego se secó en un tambor. El rendimiento del polímero fue 175,6 g (conversión 13,5%). El polímero resultante tuvo las siguientes propiedades: ML₁₊₄ = 38,2, Mn = 171.000, Mw = 218.000, Mw/Mn = 1,3, uniones cis-1,4 = 98,3%, uniones trans-1,4 = 1,4%, y uniones 1,2 = 0,3%.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 8 con los obtenidos en el Ejemplo 9 (ejemplo comparativo) indica que la adición de n-Bu₂O como un componente del catalizador en el Ejemplo 8 aumenta el contenido de uniones cis-1,4 del cis-1,4-polibutadieno resultante. Además, la velocidad de polimerización puede describirse en términos del % de conversión de monómero dividido por el tiempo de polimerización (es decir, % de conversión/minuto), indicando un mayor valor de % de conversión/minuto una mayor velocidad de polimerización. Los valores del % de conversión/minuto son 2,1 y 2,6%/minuto, respectivamente, en los Ejemplos 8 y 9, indicando que la presencia de n-Bu₂O como un agente modificador del catalizador en el Ejemplo 8 modera la velocidad de polimerización, facilitando de este modo el control de la temperatura.

Esta invención no está debidamente limitada a las realizaciones ilustrativas puestas de manifiesto en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un polidieno, procedimiento que comprende la etapa de:
- 5 polimerizar un monómero tipo dieno conjugado con un sistema catalizador basado en lantánidos que incluye la combinación de o el producto de reacción de (a) un compuesto de un lantánido, (b) un agente alquilante, (c) un compuesto que contiene átomos de halógeno, y (d) un dihidrocarbilo éter, en el que dicha etapa de polimerizar ocurre dentro de una mezcla de polimerización que incluye menos que 20% en peso de disolvente basado en el peso total de la mezcla de polimerización, y en el que el dihidrocarbilo éter está definido por la fórmula R-O-R, en la que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, y alqueno,
- 10 donde (a) el compuesto de un lantánido, (b) el agente alquilante, (c) el compuesto que contiene átomos de halógeno, y (d) el dihidrocarbilo éter se introducen directa e individualmente en el monómero tipo dieno conjugado.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de polimerizar ocurre dentro de una mezcla de polimerización que está exenta de disolvente.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar del dihidrocarbilo éter al compuesto de un lantánido es de 0,5:1 a 1000:1.
- 15 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dihidrocarbilo éter se selecciona del grupo que consiste en dialquilo éteres, dicalquilo éteres, dihidrocarbilo éteres mixtos, y poliéteres.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dihidrocarbilo éter se selecciona del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, di-n-propil éter, diisopropil éter, di-n-butil éter, diisobutil éter, di-t-butil éter, di-n-pentil éter, diisopentil éter, di-n-pentil éter, di-n-hexil éter, di-n-heptil éter, di-2-etilhexil éter, di-n-octil éter, di-n-nonil éter, y di-n-decil éter.
- 20 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dihidrocarbilo éter se selecciona del grupo que consiste en dicalciclopropil éter, dicalciclobutil éter, dicalciclohexil éter, di-2-metilciclohexil éter, y di-2-t-butilciclohexil éter.
- 25 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dihidrocarbilo éter se selecciona del grupo que consiste en n-butil metil éter, isobutil metil éter, sec-butil metil éter, t-butil metil éter, n-butil etil éter, isobutil etil éter, sec-butil etil éter, t-butil etil éter, t-amil metil éter, y t-amil etil éter.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dihidrocarbilo éter se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, dietilenglicol di-n-butil éter, trietilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dietil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, y tetraetilenglicol dietil éter.
- 30 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente alquilante incluye un aluminóxano y al menos otro compuesto tipo organoaluminio.
10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente alquilante incluye metilaluminóxano y al menos otro compuesto tipo organoaluminio.
- 35 11. El procedimiento según las reivindicaciones 1 y 10, en el que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, y cicloalquilo sustituido.
12. Un procedimiento para preparar un polidieno, procedimiento que comprende la etapa de:
- 40 introducir (a) un monómero tipo dieno conjugado, (b) un compuesto de un lantánido, (c) un agente alquilante, (d) un compuesto que contiene átomos de halógeno, y (e) un dihidrocarbilo éter, y en el que dicha etapa de introducir forma una mezcla de polimerización que incluye menos que 20% en peso de disolvente basado en el peso total de la mezcla de polimerización, y en el que el dihidrocarbilo éter está definido por la fórmula R-O-R, en la que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, y cicloalqueno,
- 45 donde (b) el compuesto de un lantánido, (c) el agente alquilante, (d) el compuesto que contiene átomos de halógeno, y (e) el dihidrocarbilo éter se introducen directa e individualmente en el monómero tipo dieno conjugado.