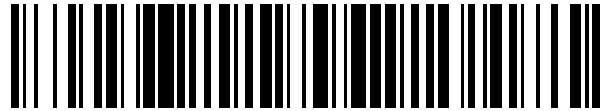


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 848**

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 08254179 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2075266**

54 Título: **Procedimiento de polimerización en masa para producir polidienos**

30 Prioridad:

**31.12.2007 US 17855 P**

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

**29.04.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 457 848 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 de polimerización en masa para producir polidienos

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Patente de EE. UU. Nº de Serie 61/017.855, presentada el 31 de diciembre de 2007.

**5 Campo de la invención**

Una o más realizaciones de la presente invención se dirigen a un procedimiento de polimerización en masa para producir polidienos que tienen una combinación de un alto contenido de enlaces cis-1,4 y una distribución de pesos moleculares limitada. Otras realizaciones se dirigen a las composiciones catalíticas empleadas en estos procedimientos.

**10 Antecedentes de la invención**

Los polidienos se pueden producir mediante polimerización en solución, en la que un monómero diénico conjugado se polimeriza en un disolvente o diluyente inerte. El disolvente sirve para solubilizar los reaccionantes y 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 y una transferencia más fáciles de la mezcla de polimerización (también llamada cemento), debido a que la viscosidad del cemento se disminuye por la presencia del disolvente. No obstante, la presencia del disolvente presenta un número de dificultades. El disolvente debe separarse del polímero y a continuación reciclarse para la reutilización o eliminarse de otro modo como residuo. El coste de recuperar y reciclar el disolvente aumenta mucho el coste del polímero que se produce, y siempre existe el riesgo de que el disolvente reciclado después de la purificación todavía pueda retener algunas impurezas que envenenarán el catalizador de polimerización. Además, algunos disolventes tales como los hidrocarburos aromáticos pueden aumentar los problemas medioambientales. Por otra parte, la pureza del producto polimérico se puede ver afectada si hay dificultades para retirar el disolvente.

Los polidienos también se pueden producir mediante polimerización en masa (también llamada polimerización en bloque), en la que un monómero diénico conjugado se polimeriza en ausencia o ausencia sustancial de disolvente y, en efecto, el propio monómero actúa como un diluyente. Puesto que la polimerización en masa está esencialmente libre de disolvente, hay menos riesgo de contaminación y la separación del producto se simplifica. La polimerización en masa ofrece un número de ventajas económicas incluyendo menor coste de capital para la capacidad de una nueva planta, menor coste de energía para funcionar y menos personas para funcionar. La característica de ausencia de disolvente también proporciona ventajas medioambientales, reduciéndose las emisiones y la contaminación por aguas residuales.

Se sabe que los sistemas catalíticos basados en lantánidos que comprenden un compuesto de lantánido, un agente alquilante y una fuente de halógeno son útiles para producir polímeros diénicos conjugados que tienen altos contenidos de enlaces cis-1,4. No obstante, cuando se aplican a la polimerización en masa de dienos conjugados, los sistemas catalíticos basados en lantánidos proporcionan generalmente cis-1,4-polidienos que tienen una distribución de pesos moleculares de más de 2,5.

Se sabe que los cis-1,4-polidienos que tienen una distribución de pesos moleculares más limitada dan una histéresis inferior. También se sabe que los cis-1,4-polidienos que tienen un contenido superior de enlaces cis-1,4 exhiben la capacidad incrementada de sufrir cristalización inducida por deformación y así dar propiedades físicas superiores tales como una mayor resistencia a la tracción y una mayor resistencia a la abrasión. Por lo tanto, es deseable desarrollar un método para producir cis-1,4-polidienos que tengan un contenido superior de enlaces cis-1,4 y una distribución de pesos moleculares más limitada.

Se han descrito catalizadores basados en lantánidos preformados. Estos catalizadores se han preparado mezclando (a) un monómero diénico conjugado, (b) una sal orgánica de ácido fosfórico de un metal de las tierras raras, (c) un compuesto de trialkilaluminio o un hidruro de dialkylaluminio, y (d) un haluro de alkylaluminio, seguido por un envejecimiento de la mezcla durante un cierto período de tiempo antes de poner en contacto el catalizador preformado con el monómero diénico conjugado que se va a polimerizar. Sin embargo, es menos conveniente emplear los catalizadores preformados en un procedimiento de producción comercial debido a que la preparación, el envejecimiento y el almacenamiento de los catalizadores preformados requiere un recipiente de reacción separado además del recipiente de polimerización. Además, la actividad, la selectividad y otras características de comportamiento del catalizador preformado pueden sufrir alteración durante el envejecimiento y el almacenamiento, lo que provoca dificultades para controlar el procedimiento de polimerización y obtener las propiedades deseadas del polímero. Por estas razones, a menudo es ventajoso emplear un catalizador que se forme in situ.

Los documentos EP 0 924 214 y US 2005 131174 son parte de la especialidad precedente de la invención.

**Sumario de la invención**

55 La presente invención proporciona el uso de un compuesto de lantánido seleccionado del grupo que consiste en

organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido y organofosfinatos de lantánido, en un procedimiento para preparar un polidieno que tiene un contenido de enlaces cis-1,4 por encima de 98% y una distribución de pesos moleculares de menos de 2,7, comprendiendo el procedimiento la etapa de (i) introducir (a) un monómero diénico conjugado, (b) un compuesto de lantánido (c) un agente alquilante y (d) un compuesto que contiene cloro, donde dicha etapa de introducción forma una mezcla de polimerización que incluye menos de 20% en peso de disolvente basado en el peso total de la mezcla de polimerización, y permitir que el monómero diénico conjugado se polimerice para formar un polidieno.

#### Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Según una o más realizaciones de la presente invención, se producen polidienos polimerizando un monómero diénico conjugado en un procedimiento de polimerización en masa con un sistema catalítico basado en lantánido que incluye la combinación de un producto de reacción de (a) un compuesto de lantánido seleccionado del grupo que consiste en organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido y organofosfinatos de lantánido, (b) un agente alquilante y (c) un compuesto que contiene cloro. En una o más realizaciones, el sistema catalítico basado en lantánido se forma in situ dentro de una mezcla de polimerización que incluye menos de 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de monómero, disolvente orgánico y polímero resultante. Los polidienos producidos mediante una o más realizaciones de esta invención se caracterizan por un alto contenido de enlaces cis-1,4 y una distribución de pesos moleculares limitada.

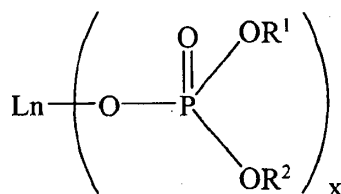
En una o más realizaciones, cuando el compuesto de lantánido y/o el agente alquilante incluyen uno o más átomos de cloro lábiles, el sistema catalítico no necesita incluir un compuesto que contiene cloro separado; p. ej., el catalizador simplemente puede incluir un compuesto de organofosfato de lantánido clorado y un agente alquilante. En ciertas realizaciones, el agente alquilante puede incluir tanto un aluminoxano como al menos otro compuesto de organoaluminio. En una realización, cuando el agente alquilante incluye un compuesto de hidruro de organoaluminio, el compuesto que contiene cloro puede ser un compuesto de cloruro de estaño como el divulgado en la Patente de EE. UU. nº 7.008.899. En estas u otras realizaciones, se pueden emplear otros compuestos organometálicos, bases de Lewis y/o modificadores de catalizador además de los ingredientes o componentes indicados anteriormente. Por ejemplo, en una realización, se puede emplear un compuesto que contiene níquel como un regulador del peso molecular según se describe en la Pat. EE. UU. nº 6.699.813.

En una o más realizaciones, se producen polidienos según la presente invención introduciendo (a) un monómero diénico conjugado, (b) un compuesto de lantánido seleccionado del grupo que consiste en organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido y organofosfinatos de lantánido, (c) un agente alquilante y (d) un compuesto que contiene cloro para formar una mezcla de polimerización que incluye menos de 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de monómero, disolvente orgánico y polímero resultante.

En una o más realizaciones, ejemplos del monómero diénico conjugado que se puede polimerizar 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 se pueden utilizar mezclas de dos o más dienos conjugados en una copolimerización.

Se pueden emplear diversos compuestos de lantánido, o sus mezclas, que se seleccionan del grupo de organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido y organofosfinatos de lantánido.

Un organofosfato de lantánido es una sal metálica de lantánido de un ácido fosfórico orgánico. En una o más realizaciones, los organofosfatos de lantánido se pueden definir mediante la fórmula:

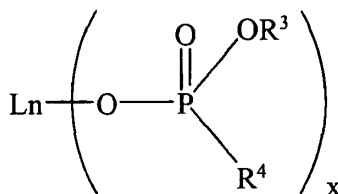


donde Ln es un átomo de lantánido, x es el estado de oxidación del átomo de lantánido, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente. En ciertas realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar unidos entre sí para formar un grupo orgánico divalente.

En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos tales como, pero no limitados a, grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo. Grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen grupos hidrocarbilo en los que uno o más átomos de hidrógeno se han reemplazado por un sustituyente tal como un grupo alquilo. En una o más realizaciones, estos grupos pueden incluir de uno, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a 20 átomos de carbono. Estos grupos también pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre, estaño y fósforo.

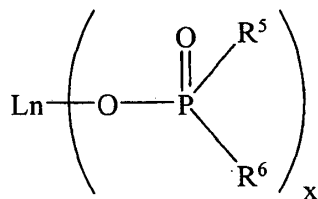
En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir grupos hidrocarbilenos o grupos hidrocarbilenos sustituidos tales como, pero no limitados a, grupos alquilenos, cicloalquilenos, alquilenos, cicloalquilenos, alquilenos, cicloalquilenos o arilenos. Grupos hidrocarbilenos sustituidos incluyen grupos hidrocarbilenos en los que uno o más átomos de hidrógeno se han reemplazado por un sustituyente tal como un grupo alquilo. En una o más realizaciones, estos grupos pueden incluir de dos, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a 20 átomos de carbono. Estos grupos también pueden contener uno o más heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo.

Un organofosfonato de lantánido es una sal metálica de lantánido de un ácido fosfónico orgánico. En una o más realizaciones, los organofosfonatos de lantánido se pueden definir mediante la fórmula:



donde Ln es un átomo de lantánido, x es el estado de oxidación del átomo de lantánido, R<sup>3</sup> es un grupo orgánico monovalente y R<sup>4</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente. En ciertas realizaciones, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden estar unidos entre sí para formar un grupo orgánico divalente. Ejemplos de grupos orgánicos monovalentes y grupos orgánicos divalentes se describen anteriormente.

Un organofosfinato de lantánido es una sal metálica de lantánido de un ácido fosfínico orgánico. En una o más realizaciones, los organofosfinatos de lantánido se pueden definir mediante la fórmula:



donde Ln es un átomo de lantánido, x es el estado de oxidación del átomo de lantánido, R<sup>5</sup> es un grupo orgánico monovalente y R<sup>6</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente. En ciertas realizaciones, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden estar unidos entre sí para formar un grupo orgánico divalente. Ejemplos de grupos orgánicos monovalentes y grupos orgánicos divalentes se describen anteriormente.

En una o más realizaciones, los organofosfatos de lantánido, los organofosfonatos de lantánido y los organofosfinatos de lantánido pueden ser solubles en disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. En otras realizaciones, estos compuestos se pueden suspender en el medio de polimerización para formar la especie catalíticamente activa.

Los organofosfatos de lantánido, los organofosfonatos de lantánido y los organofosfinatos de lantánido pueden incluir al menos un átomo de lantano, neodimio, cerio, praseodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y didimio. El didimio puede incluir una mezcla comercial de elementos de las tierras raras obtenida de arena monacítica. El átomo de lantánido en los compuestos de lantánido pueden estar en diversos estados de oxidación incluyendo, pero no limitados a, los estados de oxidación +2, +3 y +4.

Sin querer limitar la práctica de la presente invención, un análisis adicional se enfocará en compuestos de neodimio, aunque los expertos en la especialidad serán capaces de seleccionar compuestos similares que se basan en otros metales lantánidos.

Ejemplos de organofosfatos de neodimio incluyen dibutilfosfato de neodimio, dipentilfosfato de neodimio, dihexilfosfato de neodimio, diheptilfosfato de neodimio, dioctilfosfato de neodimio, bis(1-metilheptil)fosfato de neodimio, bis(2-etilhexil)fosfato de neodimio, didecilfosfato de neodimio, didodecilfosfato de neodimio, dioctadecilfosfato de neodimio, dioleilfosfato de neodimio, difenilfosfato 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.

Ejemplos de organofosfonatos de neodimio incluyen butilfosfonato de neodimio, pentilfosfonato de neodimio, hexilfosfonato de neodimio, heptilfosfonato de neodimio, octilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decilfosfonato de neodimio, dodecilfosfonato de neodimio,

5 octadecilfosfonato de neodimio, oleilfosfonato de neodimio, fenilfosfonato de neodimio, (p-nonilfenil)fosfonato de neodimio, butilbutilfosfonato de neodimio, pentilpentilfosfonato de neodimio, hexilhexilfosfonato de neodimio, heptilheptilfosfonato de neodimio, octiloctilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)(1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)(2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decildecilfosfonato de neodimio, dodecildodecilfosfonato de neodimio, octadeciloctadecilfosfonato de neodimio, oleiloleilfosfonato de neodimio, fenilfenilfosfonato 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.

10 Ejemplos de 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(1-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.

20 Los organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido y organofosfinatos de lantánido pueden formar soluciones muy viscosas al añadir ciertos disolventes o al preparar en disolventes. Estas soluciones pueden ser difíciles de transferir y difíciles de mezclar con otros componentes catalíticos o el monómero que se va a polimerizar. Si se deja una cantidad de tiempo insuficiente para que las soluciones viscosas se mezclan con otros componentes catalíticos o el monómero, se pueden obtener resultados pobres e incoherentes junto con formación de incrustaciones en el reactor debido a la acumulación indeseable de polímero gelificado insoluble dentro del reactor. Así, en una o más realizaciones, los organofosfatos de lantánido, los organofosfonatos de lantánido y/o los organofosfinatos de lantánido se añaden al monómero que se va a polimerizar antes de la adición del agente alquilante y/o el compuesto que contiene cloro. A continuación, se proporciona una cantidad suficiente de tiempo de mezclado para dispersar un gel o una solución viscosa del compuesto de lantánido en el monómero que se va a polimerizar. La cantidad de tiempo y/o el grado de mezclado pueden variar basándose en un número de parámetros, pero los expertos en la especialidad podrán apreciar fácilmente cuándo se consigue una dispersión suficiente del gel o la solución viscosa.

35 En otras realizaciones, se ha encontrado que es ventajoso añadir un ácido de Lewis a las soluciones de los compuestos de lantánido para reducir las viscosidades de estas soluciones antes de emplearlas en la polimerización. Estas soluciones modificadas de los compuestos de lantánido son fáciles de transferir y fáciles de mezclar con otros componentes catalíticos o el monómero sin la necesidad de emplear un tiempo de mezclado prolongado. Además, el uso de estas soluciones modificadas de los compuestos de lantánido conduce a resultados de polimerización coherentes y formación de incrustaciones en el reactor reducida.

40 Ácidos de Lewis adecuados pueden incluir haluros de metales de transición, haluros de los elementos de los Grupos 2, 12, 13, 14 y 15 de la Tabla Periódica de la IUPAC y haluros organometálicos en los que el átomo metálico pertenece a los elementos de los Grupos 2, 12, 13 o 14 de la Tabla Periódica de la IUPAC. Ejemplos específicos de ácidos de Lewis adecuados incluyen dicloruro de metilaluminio, dibromuro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de butilaluminio, dicloruro de dietilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dibutilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, sesquibromuro de metilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquibromuro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de dibutilestaño, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, tricloruro de galio, tricloruro de indio, dicloruro de cinc, dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio, tetracloruro de titanio y tetracloruro de estaño.

50 Al preparar una solución de baja viscosidad de un compuesto de lantánido, el compuesto de lantánido, el disolvente y/o el monómero, así como el ácido de Lewis, se pueden introducir usando diversas técnicas u órdenes de adición. En una o más realizaciones, el compuesto de lantánido se hincha o se disuelve en un disolvente o monómero para formar un gel o una solución viscosa, y a continuación el ácido de Lewis, que bien está en su estado puro o en una solución, se añade al gel o la solución viscosa que contiene el compuesto de lantánido. Opcionalmente, se puede añadir a la solución un disolvente adicional. La mezcla resultante que contiene el compuesto de lantánido, el ácido de Lewis y el disolvente o monómero se agita para formar una solución que tiene viscosidad reducida.

55 En una o más realizaciones, la concentración de la solución de baja viscosidad del compuesto de lantánido modificada con un ácido de Lewis está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 M (mol/litro), en otras realizaciones de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,4 M y en otras realizaciones de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,1 M con referencia al metal lantánido.

60 En una o más realizaciones, el ácido de Lewis se añade en una cantidad suficiente para formar una solución que tiene una viscosidad de Brookfield de menos de 50.000 centipoises (cps), en otras realizaciones menos de 10.000

cps, en otras realizaciones menos de 1.000 cps, en otras realizaciones menos de 500 cps y en otras realizaciones adicionales menos de 100 cps.

5 En una o más realizaciones, la relación molar del ácido de Lewis al compuesto de lantánido es de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 5:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,003:1 a aproximadamente 0,5:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,25:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,007:1 a aproximadamente 0,1:1.

10 Se pueden usar diversos agentes alquilantes, o sus mezclas. En una o más realizaciones, los agentes alquilantes, que también se pueden denominar 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 compuestos de organomagnesio. Cuando el agente alquilante incluye un átomo de cloro lábil, el agente alquilante también puede servir como el compuesto que contiene cloro.

15 El término "compuesto de organoaluminio" se puede referir a cualquier compuesto de aluminio que contenga al menos un enlace aluminio-carbono. En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado.

20 En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio incluyen los representados por la fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ , donde cada R, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y donde 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, 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.

25 Ejemplos de 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, cloruro de dihidrocarbílaluminio, dicloruro de hidrocarbílaluminio, arilóxido de dihidrocarbílaluminio y diarilóxido de hidrocarbílaluminio.

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

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

45 Ejemplos de dihidruros de hidrocarbílaluminio incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio.

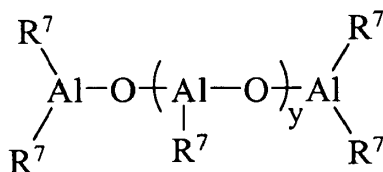
50 Ejemplos de compuestos de cloruro de dihidrocarbílaluminio incluyen cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, 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, 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.

55 Ejemplos de dicloruro de hidrocarbílaluminio incluyen dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.

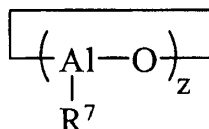
Ejemplos de otros compuestos de organoaluminio incluyen hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio,

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, 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 similares, y sus mezclas.

Otra clase de compuestos de organoaluminio incluye aluminoxanos. Los aluminoxanos incluyen aluminoxanos lineales oligómeros que se pueden representar mediante la fórmula general:



y aluminoxanos cíclicos oligómeros que se pueden representar mediante la fórmula general:



donde y puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 100, y en otras realizaciones de aproximadamente 10 a aproximadamente 50; z puede ser un número entero de 2 a aproximadamente 100, y en otras realizaciones de aproximadamente 3 a aproximadamente 20; y donde cada R<sup>7</sup>, que puede ser igual o diferente, puede ser un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono.

En una o más realizaciones, cada R<sup>7</sup> es un grupo hidrocarbilo tal como, pero no limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno 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. Se debe apuntar que el número de moles del aluminoxano, según se usa en esta solicitud, se refiere al número de moles de los átomos de aluminio en vez de al número de moles de las moléculas de aluminoxano oligómero. Esta convención se emplea comúnmente en la especialidad de la catálisis que utiliza aluminoxanos.

Los aluminoxanos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbiloaluminio con agua. Esta reacción se puede realizar según métodos conocidos, tales como (1) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio puede disolverse en un disolvente orgánico y a continuación ponerse en contacto con agua, (2) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se puede hacer reaccionar con agua de cristalización contenida, por ejemplo, en sales metálicas, o agua adsorbida en compuestos inorgánicos u orgánicos, y (3) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se puede hacer reaccionar con agua en presencia del monómero o la solución de monómero que se va a polimerizar.

Ejemplos de compuestos de aluminoxano incluyen metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO, por sus siglas en inglés), etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, isopropilaluminoxano, n-butilaluminoxano, isobutilaluminoxano, n-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, n-hexilaluminoxano, n-octilaluminoxano, 2-etilhexilaluminoxano, ciclohexilaluminoxano, 1-metilciclopentilaluminoxano, fenilaluminoxano, 2,6-dimetilfenilaluminoxano y similares, y sus mezclas. El metilaluminoxano modificado se puede formar sustituyendo aproximadamente 20-80% de los grupos metilo del metilaluminoxano por grupos hidrocarbilo C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente por grupos isobutilo, usando técnicas conocidas por los expertos en la especialidad.

Los aluminoxanos se pueden usar solos o en combinación con otros compuestos de organoaluminio. En una realización, se emplean en combinación metilaluminoxano y al menos otro compuesto de organoaluminio (p. ej., AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>), tal como hidruro de diisobutilaluminio.

El término compuesto de organomagnesio se puede referir a cualquier compuesto de magnesio que contenga al menos un enlace magnesio-carbono. Los compuestos de organomagnesio pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado. Una clase de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar se puede representar mediante la fórmula MgR<sub>2</sub>, donde cada R, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono. En una o más realizaciones, cada R puede ser un grupo hidrocarbilo, y los compuestos de organomagnesio resultantes son

compuestos de dihidrocarbilmagnesio. Ejemplos de los grupos hidrocarbilo incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, un átomo de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

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

Otra clase de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar incluye los que se pueden representar mediante la fórmula  $RMgX$ , donde R es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. En una o más realizaciones, cada R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, pero no limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo 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.

- 15 Tipos ejemplares de compuestos de organomagnesio que se pueden representar mediante la fórmula  $RMgX$  incluyen, pero no se limitan a, hidruro de hidrocarbilmagnesio, cloruro de hidrocarbilmagnesio, carboxilato de hidrocarbilmagnesio, alcóxido de hidrocarbilmagnesio, arilóxido de hidrocarbilmagnesio y sus mezclas.

Ejemplos específicos de compuestos de organomagnesio que se pueden representar mediante 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, 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, etóxido de fenilmagnesio, etóxido de bencilmagnesio y similares, y sus mezclas.

Se pueden emplear diversos compuestos que contienen cloro, o sus mezclas, que contienen uno o más átomos de cloro lábiles. También se puede utilizar una combinación de dos o más compuestos que contienen cloro. En una o más realizaciones, los compuestos que contienen cloro pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado. En otras realizaciones, pueden ser útiles compuestos que contienen cloro insolubles en hidrocarburo, que se pueden suspender en el medio de polimerización para formar la especie catalíticamente activa.

Tipos adecuados de compuestos que contienen cloro incluyen, pero no se limitan a, cloro elemental, cloruro de hidrógeno, cloruros orgánicos, cloruros inorgánicos, cloruros metálicos, cloruros organometálicos y sus mezclas.

Ejemplos de cloruros orgánicos incluyen cloruro de t-butilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo, cloruro de difenilmetilo, cloruro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, cloruro de metiltriclorosilano, cloruro de feniltriclorosilano, cloruro de dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetilclorosilano, cloruro de benzoílo, cloruro de propionilo y cloroformiato de metilo.

Ejemplos de cloruros inorgánicos incluyen tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclорuro de fósforo, tricloruro de boro, tetracloruro de silicio, tricloruro de arsénico, tetracloruro de selenio y tetracloruro de telurio.

40 Ejemplos de cloruros metálicos incluyen tetracloruro de estaño, tricloruro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tricloruro de galio, tricloruro de indio, tetracloruro de titanio y dicloruro de cinc.

Ejemplos de cloruros organometálicos incluyen cloruros de organoaluminio tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquiclорuro de metilaluminio, sesquiclорuro de etilaluminio y sesquiclорuro de isobutilaluminio; cloruros de organomagnesio tales como cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de n-butilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio y cloruro de bencilmagnesio; y cloruros de organoestaño tales como cloruro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, dicloruro de di-n-butilestaño, dicloruro de di-t-butilestaño y cloruro de tri-n-butilestaño.

En una realización, se emplea un cloruro orgánico como el compuesto que contiene cloro del sistema catalítico. En otra realización, se emplea un cloruro metálico como el compuesto que contiene cloro del sistema catalítico. En otra realización más, se emplea un cloruro organometálico como el compuesto que contiene cloro del sistema catalítico. En una o más realizaciones, tales como cuando el catalizador se preforma según se describe posteriormente en la presente memoria, el compuesto que contiene cloro del sistema catalítico no es un cloruro de organoaluminio. En una realización adicional, cuando el agente alquilante es un compuesto de cloruro de organoaluminio, el compuesto que contiene cloro del sistema catalítico puede ser un cloruro de estaño tal como tetracloruro de estaño o dicloruro de estaño.

La composición catalítica de esta invención se pueden formar combinando o mezclando los ingredientes catalíticos



precedentes. Aunque se cree que resultan una o más especies catalíticas activas de la combinación de los ingredientes catalíticos, el grado de interacción o reacción entre los diversos ingredientes o componentes catalíticos no se sabe con ningún grado de certeza. La combinación o el producto de reacción del compuesto de lantánido, el agente alquilante y el compuesto que contiene cloro se denomina convencionalmente un sistema catalítico o una composición catalítica. El término composición catalítica o sistema catalítico se puede emplear para abarcar una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de los diversos ingrediente que está provocado por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de los ingredientes, o una combinación de los precedentes.

La composición catalítica de esta invención tiene ventajosamente una actividad catalítica tecnológicamente útil para polimerizar dienos conjugados en polidienos a lo largo de un amplio intervalo de concentraciones de catalizador y relaciones de ingredientes catalíticos. Varios factores pueden influir en la concentración óptima de uno cualquiera de los ingredientes catalíticos. Por ejemplo, debido a que los ingredientes catalíticos pueden interactuar para formar una especie activa, la concentración óptima para un ingrediente catalítico cualquiera puede depender de las concentraciones de los otros ingredientes catalíticos.

En una o más realizaciones, la relación molar del agente alquilante al compuesto de lantánido (agente alquilante/Ln) se puede variar 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.

En las realizaciones en las que se emplean como agentes alquilantes tanto un aluminóxano como al menos otro agente de organoaluminio, la relación molar del aluminóxano al compuesto de lantánido (aluminóxano/Ln) se puede variar 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 de organoaluminio al compuesto de lantánido (Al/Ln) se puede variar de 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.

La relación molar del compuesto que contiene cloro al compuesto de lantánido se describe mejor por lo que se refiere a la relación de los moles de átomos de cloro en el compuesto que contiene cloro a los moles de átomos de lantánido en el compuesto de lantánido (Cl/Ln). En una o más realizaciones, la relación molar de cloro/Ln se puede variar 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.

El catalizador basado en lantánido se puede formar empleando varias técnicas. En una o más realizaciones, el catalizador se puede formar añadiendo los componentes catalíticos directamente al monómero que se va a polimerizar. A este respecto, los componentes catalíticos se pueden añadir de un modo bien escalonado o bien simultáneo. En una realización, cuando los ingredientes catalíticos se añaden de un modo escalonado, el compuesto de lantánido se puede añadir en primer lugar, seguido por el agente alquilante, y finalmente seguido por el compuesto que contiene cloro. En otras realizaciones, un ácido de Lewis se añade directamente al monómero que se va a polimerizar. La adición de los componentes catalíticos directamente al monómero que se va a polimerizar se puede denominar una formación in situ del sistema catalítico. Aunque los diversos componentes catalíticos se pueden añadir directamente e independientemente al monómero que se va a polimerizar, el compuesto de lantánido se puede añadir simultáneamente con o como una solución precombinada con el ácido de Lewis según se describió anteriormente.

En otras realizaciones, el catalizador o una porción del mismo se puede preformar. Esto es, dos o más de los ingredientes catalíticos se pueden introducir y premezclar aparte del monómero que se va a polimerizar. En realizaciones particulares, la preformación del catalizador se puede producir bien en ausencia de monómero o bien en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero diénico conjugado a una temperatura apropiada, que generalmente es de aproximadamente -20°C a aproximadamente 80°C. También se pueden usar mezclas de monómeros diénicos conjugados. La cantidad de monómero diénico conjugado que se puede usar 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 lantánido. La composición catalítica preformada resultante se puede envejecer, si se desea, antes de añadirse al monómero que se va a polimerizar.

En otras realizaciones, el catalizador se puede formar usando un procedimiento en dos fases. La primera fase puede implicar combinar el compuesto de lantánido con el agente alquilante y un ácido de Lewis bien en ausencia de monómero o bien en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero diénico conjugado a una temperatura apropiada (p. ej., de -20°C a aproximadamente 80°C). Al preparar esta mezcla de la primera fase, la cantidad de monómero empleada puede ser similar a la indicada anteriormente para preformar el catalizador, y la relación molar del ácido de Lewis a los compuestos de lantánido se puede mantener a niveles por debajo de 0,25:1 como se indica anteriormente. En la segunda fase, la mezcla preparada en la primera fase y el compuesto que contiene cloro se pueden añadir de un modo escalonado o simultáneo al monómero que se va a polimerizar. En una realización, la mezcla preparada en la primera fase se puede añadir en primer lugar, seguido por el compuesto que contiene cloro.

En una o más realizaciones, se puede emplear un disolvente como vehículo bien para disolver o bien para suspender el catalizador o los ingredientes catalíticos a fin de facilitar el aporte del catalizador o los ingredientes catalíticos al sistema de polimerización. En otras realizaciones, el monómero diénico conjugado se puede usar como el vehículo del catalizador. En otras realizaciones adicionales, los ingredientes catalíticos se pueden usar en su estado puro sin disolvente.

En una o más realizaciones, disolventes adecuados incluyen los compuestos orgánicos que no sufrirán polimerización o incorporación en cadenas de polímero que se propagan durante la polimerización del monómero en presencia de catalizador. En una o más realizaciones, estos disolventes orgánicos son inertes para el catalizador. En una o más realizaciones, estos disolventes orgánicos son líquidos a temperatura y presión ambiente. Disolventes orgánicos ejemplares incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Ejemplos no limitativos de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Ejemplos no limitativos 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 minerales. Y ejemplos no limitativos de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano. También se pueden usar mezclas de los hidrocarburos anteriores. Como se sabe en la especialidad, se pueden emplear deseablemente hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos por razones medioambientales. Los disolventes hidrocarbonados de bajo punto de ebullición típicamente se separan del polímero al terminar la polimerización.

Otros ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición de pesos moleculares altos, tales como aceite parafínico, aceite aromático u otros aceites hidrocarbonados que se usan comúnmente para diluir polímeros con aceite. Puesto que estos hidrocarburos son no volátiles, típicamente no requieren separación y quedan incorporados en el polímero.

La producción de polidienos según esta invención se puede efectuar polimerizando un monómero diénico conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición catalítica precedente. La introducción de la composición catalítica, el monómero diénico conjugado y cualquier disolvente si se emplea forma una mezcla de polimerización en la que se forma el producto polimérico. La concentración total de catalizador que se va a emplear en la mezcla de polimerización puede depender de la interrelación de diversos factores tales como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseadas, el peso molecular deseado y muchos otros factores. Según esto, no se puede indicar una concentración de catalizador total específica, excepto mencionar que se pueden usar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes catalíticos. En una o más realizaciones, la cantidad del compuesto de lantánido usada se puede variar de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 mmol, en otras realizaciones de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 1 mmol, en otras realizaciones de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 mmol, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2 mmol por 100 g de monómero diénico conjugado. En una o más realizaciones, la concentración del compuesto de lantánido dentro de la mezcla de polimerización es menos de 0,01 mol/l, en otras realizaciones menos de 0,008 mol/l, en otras realizaciones menos de 0,005 mol/l y en otras realizaciones menos de 0,003 mol/l.

En una o más realizaciones, el sistema de polimerización empleado en la presente invención se puede considerar generalmente un sistema de polimerización en masa que sustancialmente no incluye disolvente o incluye una cantidad mínima de disolvente. Los expertos en la especialidad apreciarán el beneficio de los procedimientos de polimerización en masa (es decir, procedimientos en los que el monómero actúa como el disolvente), y por lo tanto el sistema de polimerización incluye menos disolvente del que influya adversamente en el beneficio buscado al efectuar la polimerización en masa. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser menos de aproximadamente 20% en peso, en otras realizaciones menos de aproximadamente 10% en peso, y en otras realizaciones adicionales menos de aproximadamente 5% en peso basado en el peso total de la mezcla de polimerización. En otra realización, la mezcla de polimerización no contiene disolventes distintos a los que son inherentes a las materias primas empleadas. En otra realización adicional, la mezcla de polimerización carece de disolvente, lo que se refiere a la ausencia de aquella cantidad de disolvente que de otro modo tendría un impacto apreciable sobre el procedimiento de polimerización. Se puede hacer referencia a los sistemas de polimerización que carecen de disolvente como que no incluyen disolvente.

La polimerización en masa se puede efectuar en recipientes de polimerización convencionales conocidos en la especialidad. En una o más realizaciones, la polimerización en masa se puede efectuar en un reactor de depósito agitado convencional, especialmente si la conversión de monómero es menor de aproximadamente 60%. En otras realizaciones adicionales, especialmente cuando la conversión de monómero es mayor de aproximadamente 60%, lo que típicamente da como resultado un cemento muy viscoso, la polimerización en masa se puede efectuar en un reactor alargado en el que el cemento viscoso bajo polimerización es accionado para moverse mediante un pistón, o sustancialmente mediante un pistón. Por ejemplo, las extrusoras en las que el cemento es empujado mediante un agitador de un solo tornillo o doble tornillo autolimpiante son adecuadas para este propósito. Ejemplos de procedimientos de polimerización en masa útiles se divulgan en la Pat. EE. UU. n° 7.351.776.

En una o más realizaciones, todos los ingredientes usados para la polimerización se pueden combinar dentro de un

solo recipiente (p. ej., un reactor de depósito agitado convencional), y todas las etapas del procedimiento de polimerización se pueden efectuar dentro de este recipiente. En otras realizaciones, dos o más de los ingredientes se pueden precombinar en un recipiente y a continuación transferirse a otro recipiente en el que se puede efectuar la polimerización del monómero (o al menos una porción principal del mismo).

5 La polimerización en masa se puede llevar a cabo como un procedimiento discontinuo, un procedimiento continuo o un procedimiento semicontinuo. En el procedimiento semicontinuo, el monómero se carga intermitentemente según sea necesario para reemplazar el monómero ya polimerizado. La temperatura de polimerización se puede variar. Sin embargo, debido a la solubilidad limitada del *cis*-1,4-polibutadieno en monómero de 1,3-butadieno a temperaturas elevadas, es preferible emplear una temperatura de polimerización relativamente baja a fin de mantener la masa de polimerización en un sistema homogéneo monofásico, lo que permite que el peso molecular del polímero se controle rigurosamente y da un producto polimérico uniforme. En una o más realizaciones, las condiciones bajo las que avanza la polimerización se pueden controlar para mantener la temperatura de la mezcla de polimerización dentro de un intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C, en otras realizaciones de aproximadamente 5°C a aproximadamente 45°C, y en otras realizaciones de aproximadamente 10°C a aproximadamente 40°C. En una o más realizaciones, el calor de polimerización se puede eliminar mediante enfriamiento externo mediante una camisa de reactor controlada térmicamente, enfriamiento interno mediante evaporación y condensación del monómero a través del uso de un condensador de reflujo conectado al reactor o una combinación de los dos métodos. Además, las condiciones se pueden controlar para efectuar la polimerización bajo 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 atmósferas. En una o más realizaciones, las presiones a las que se puede llevar a cabo la polimerización incluyen las que aseguren que la mayoría del monómero esté en fase líquida. En estas otras realizaciones, la mezcla de polimerización se puede mantener bajo condiciones anaerobias.

25 La polimerización se puede llevar a cabo hasta cualesquiera conversiones deseadas antes de que se termine la polimerización. Sin embargo, en una o más realizaciones, puede ser deseable evitar la alta viscosidad del cemento resultante de las altas conversiones, así como la posible separación de polímero como una fase sólida del monómero a altas conversiones debido a la solubilidad limitada del, por ejemplo, *cis*-1,4-polibutadieno, en el monómero. Según esto, en una realización, la conversión está en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 60%. En otra realización, la conversión es de aproximadamente 10% a aproximadamente 40%. En otra realización adicional, la conversión es de aproximadamente 15% a aproximadamente 30%. El monómero sin reaccionar se puede reciclar más tarde de nuevo al procedimiento.

Los polidienos producidos mediante el procedimiento de polimerización de esta invención pueden poseer características pseudocrecientes, de modo que algunas cadenas de polímero de estos polímeros tienen extremos de cadena reactivos. Una vez que se alcanza una conversión de monómero deseada, se puede introducir opcionalmente un agente de funcionalización en la mezcla de polimerización para reaccionar con cualesquiera cadenas de polímero reactivas a fin de 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 extinción. En otras realizaciones, la funcionalización se puede introducir después de que la mezcla de polimerización se haya extinguido parcialmente con un agente de extinción.

40 En una o más realizaciones, los agentes de funcionalización incluyen compuestos o reactivos que pueden reaccionar con un polímero reactivo producido mediante esta invención y de ese modo proveer al polímero de un grupo funcional que sea distinto de una cadena en propagación que no se haya hecho reaccionar con el agente de funcionalización. El grupo funcional puede ser reactivo o interactivo con otras cadenas de polímero (que se propagan y/o que no se propagan) o con otros constituyentes tales como cargas de refuerzo (p. ej. negro de carbono) que se pueden combinar con el polímero. En una o más realizaciones, la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo avanza a través de una reacción de adición o sustitución.

Agentes de funcionalización útiles pueden incluir compuestos que proporcionan un grupo funcional en el extremo de una cadena de polímero sin unir entre sí dos o más cadenas de polímero, así como compuestos que acoplan o unen entre sí dos o más cadenas de polímero a través de un enlace funcional para formar una sola macromolécula. El último tipo de agentes de funcionalización también se puede denominar agentes de acoplamiento.

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 los compuestos que impartirán un grupo funcional a la cadena de polímero para formar un polímero funcionalizado que reduce la pérdida por histéresis a 50°C de vulcanizados cargados con negro de carbono preparados a partir del polímero funcionalizado en comparación con vulcanizados cargados con negro de carbono similares preparados a partir de polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción en la pérdida por histéresis es al menos 5%, en otras realizaciones al menos 10% y en otras realizaciones al menos 15%.

En una o más realizaciones, agentes de funcionalización adecuados incluyen los compuestos que contienen grupos que pueden reaccionar con polímeros pseudocrecientes (p. ej., los producidos según esta invención). Agentes de funcionalización ejemplares incluyen cetonas, quinonas, aldehídos, amidas, ésteres, isocianatos, isotiocianatos,

epóxidos, iminas, aminocetonas, aminotiocetonas y anhídridos de ácido. Ejemplos de estos compuestos se divulgan en las Pat. EE. UU. n° 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; las Publicaciones de Pat. EE. UU. n° 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 y 2004/0147694 A1; las Solicitudes de Patente Japonesa n° 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A. Otros ejemplos de agentes de funcionalización incluyen compuestos de acina como los descritos en el documento U.S. n° de Serie 11/640.711, compuestos de hidrobencamida como los divulgados en el documento U.S. n° de Serie 11/710.713, nitrocompuestos como los divulgados en el documento U.S. n° de Serie 11/710.845 y compuestos de oxima protegidos como los divulgados en el documento U.S. n° de Serie 60/875.484.

En realizaciones particulares, los agentes de funcionalización empleados pueden ser agentes de acoplamiento que incluyen, pero no se limitan a, haluros metálicos tales como tetracloruro de estaño, haluros de metaloides tales como tetracloruro de silicio, complejos de éster-carboxilato metálico tales como bis(octilmaleato) de dioctilestaño, alcoxisilanos tales como ortosilicato de tetraetilo y alcoxiestannanos tales como tetraetoxi estaño. Los agentes de acoplamiento se pueden emplear bien solos o bien en combinación con otros agentes de funcionalización. La combinación de agentes de funcionalización se puede usar en cualquier relación molar.

La cantidad de agente de funcionalización introducida en la mezcla de polimerización puede depender de diversos factores incluyendo el tipo y la cantidad de catalizador usados para iniciar la polimerización, el tipo de agente de funcionalización, el nivel de funcionalidad deseado y muchos otros factores. En una o más realizaciones, la cantidad de agente de funcionalización puede estar en un 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 lantánido.

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

En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se puede introducir en la mezcla de polimerización después de que se alcance una conversión de monómero deseada pero antes de que se añada un agente de extinción 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 70% de conversión de monómero, en otras realizaciones antes de 50% de conversión de monómero, en otras realizaciones antes de 20% de conversión de monómero y en otras realizaciones antes de 15%. En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se añade después de una conversión de monómero completa o sustancialmente completa. En realizaciones particulares, un agente de funcionalización se puede introducir en la mezcla de polimerización inmediatamente antes de, junto con o después de la introducción de una base de Lewis según se divulga en el documento U.S. n° de Serie 11/890.590 en tramitación junto con la presente, presentado el 7 de agosto de 2007.

En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se puede introducir en la mezcla de polimerización en un lugar (p. ej., dentro de un recipiente) en el que se ha efectuado la polimerización (o al menos una parte de la misma). En otras realizaciones, el agente de funcionalización se pueden introducir en la mezcla de polimerización en un lugar que es distinto de aquel en el que ha tenido lugar la polimerización (o al menos parte de la misma). Por ejemplo, el agente de funcionalización se pueden introducir en la mezcla de polimerización en recipientes aguas abajo incluyendo reactores o depósitos aguas abajo, reactores o mezcladores en línea, extrusoras o desvolatilizadores.

Una vez que se ha introducido un agente de funcionalización en la mezcla de polimerización y se ha proporcionado un tiempo de reacción deseado, un agente de extinción se puede añadir opcionalmente a la mezcla de polimerización a fin de desactivar cualquier polímero reactivo residual, catalizador y/o componentes catalíticos. En una o más realizaciones, los agentes de extinción incluyen compuestos próticos, tales como, pero no limitados a, alcoholes, ácidos carboxílicos, ácidos inorgánicos o una de sus mezclas. En realizaciones particulares, el agente de extinción incluye un compuesto polihidroxilado como el divulgado en el documento U.S. n° de Serie 11/890.591 en tramitación junto con la presente, presentado el 7 de agosto de 2007.

Se puede añadir un antioxidante tal como 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol junto con, antes de o después de la adición del agente de extinción. La cantidad del antioxidante empleada puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 1% en peso del producto polimérico. El agente de extinción y el antioxidante se pueden añadir como materiales puros o, si es necesario, disueltos en un disolvente hidrocarbonado o un monómero diénico conjugado antes de añadirse a la mezcla de polimerización.

Una vez que la mezcla de polimerización se ha extinguido, los diversos constituyentes de la mezcla de polimerización se pueden recuperar. En una o más realizaciones, el monómero sin reaccionar se puede recuperar de la mezcla de polimerización. Por ejemplo, el monómero se puede destilar de la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la especialidad. En una o más realizaciones, se puede emplear un desvolatilizador para retirar

el monómero de la mezcla de polimerización. Una vez que el monómero se ha retirado de la mezcla de polimerización, el monómero se puede purificar, almacenar y/o reciclar de nuevo al procedimiento de polimerización.

El producto polimérico se puede recuperar de la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la especialidad. En una o más realizaciones, se pueden usar técnicas de desolventización y secado. A modo de ejemplo, el polímero se puede recuperar haciendo pasar la mezcla de polimerización a través de un aparato de tornillo calentado, tal como una extrusora de desolventización, en la que las sustancias volátiles se retiran mediante evaporación a temperaturas apropiadas (p. ej., de aproximadamente 100°C a aproximadamente 170°C) y bajo presión atmosférica o subatmosférica. Este tratamiento sirve para retirar monómero sin reaccionar así como cualquier disolvente de bajo punto de ebullición. Alternativamente, el polímero también se puede recuperar sometiendo la mezcla de polimerización a desolventización con vapor de agua, seguido por secado de los grumos de polímero resultantes en un túnel de aire caliente. El polímero también se puede recuperar directamente secando la mezcla de polimerización en una secadora de tambor.

Cuando se producen cis-1,4-polidienos (p. 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 enlaces cis-1,4 por encima de 96%, en otras realizaciones por encima de 97%, en otras realizaciones por encima de 98%, en otras realizaciones por encima de 98,5% y en otras realizaciones por encima de 99%.

En una o más realizaciones, los polidienos producidos mediante el procedimiento de la presente invención exhiben una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de menos de aproximadamente 2,7, en otras realizaciones menos de aproximadamente 2,5, en otras realizaciones adicionales menos de aproximadamente 2,2 y en otras realizaciones más, menos de aproximadamente 2,0.

En realizaciones particulares, los cis-1,4-polidienos producidos mediante el procedimiento de la presente invención tienen un contenido de enlaces cis-1,4 de más de 98,5% y una distribución de pesos moleculares de menos de 2,0. Esto es ventajoso debido a que los cis-1,4-polidienos que tienen una distribución de pesos moleculares más limitada dan una histéresis menor, mientras que los cis-1,4-polidienos que tienen un contenido de enlaces cis-1,4 superior exhiben la capacidad incrementada para sufrir cristalización inducida por deformación y así dan propiedades físicas superiores tales como una resistencia a la tracción superior y una resistencia a la abrasión superior.

Los cis-1,4-polidienos producidos mediante el procedimiento de la presente invención exhiben excelentes propiedades viscoelásticas y son particularmente útiles en la fabricación de diversos componentes de neumáticos incluyendo, pero no limitados a, cubiertas, costados, bajocubiertas y rellenos de talón de neumáticos. Los cis-1,4-polidienos se pueden usar como la totalidad o parte del componente elastómero de un material para neumáticos. Cuando los cis-1,4-polidienos se usan junto con otros cauchos para formar el componente elastómero de un material para neumáticos, estos otros cauchos pueden ser cauchos naturales, cauchos sintéticos y sus mezclas. Ejemplos de caucho sintético incluyen poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno), polibutadieno con bajo contenido de enlaces cis-1,4, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) y sus mezclas. Los cis-1,4-polidienos también se pueden usar en la fabricación de mangueras, correas, suelas de zapato, juntas para ventanas, otras juntas, caucho para amortiguar las vibraciones y otros productos industriales.

A fin de demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y probado los siguientes ejemplos. Sin embargo, los ejemplos no se deben observar como limitativos del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

## Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se determinaron las viscosidades de Mooney ( $ML_{1+4}$ ) de las muestras de polímero a 100°C usando un viscosímetro de Mooney de Monsanto con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de marcha de cuatro minutos. Los pesos moleculares medio en número ( $M_n$ ) y medio en peso ( $M_w$ ) y la distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de las muestras de polímero se determinaron mediante cromatografía de penetración en gel (GPC, por sus siglas en inglés) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink de los polímeros en cuestión. Los contenidos de enlaces cis-1,4, enlaces trans-1,4 y enlaces 1,2 de las muestras de polímero se determinaron mediante espectroscopía infrarroja.

### Ejemplo 1

En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía bis(2-etilhexil)fosfato de neodimio (abreviado como NdP en lo sucesivo en la presente memoria), triisobutilaluminio (TIBA) y dicloruro de etilaluminio (EADC, por sus siglas en inglés). Una solución de NdP 0,126 M disponible comercialmente en metilciclohexano se usó como la fuente de NdP. Se encontró que esta solución era muy viscosa y difícil de transferir.

El reactor de polimerización consistía en un reactor de acero inoxidable de 3,8 litros (1 galón) equipado con un agitador mecánico (eje y álabes) capaz de mezclar cemento polimérico 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 desprendido dentro del reactor durante toda la polimerización. El reactor también estaba equipado con

una camisa de enfriamiento que contenía agua fría. El calor de polimerización se disipó parcialmente mediante enfriamiento interno a través del uso del sistema condensador de reflujo, y parcialmente mediante enfriamiento externo a través de transferencia de calor a la camisa de enfriamiento.

5 El reactor se purgó a fondo con una corriente de nitrógeno seco, que a continuación se reemplazó por vapor de 1,3-butadieno cargando 100 g de monómero de 1,3-butadieno seco al reactor, calentando el reactor hasta 65°C, y a continuación poniendo en comunicación con la atmósfera el vapor de 1,3-butadieno desde la parte superior del sistema condensador de reflujo hasta que no quedaba 1,3-butadieno líquido en el reactor. Se aplicó agua de enfriamiento al condensador de reflujo y la camisa del reactor, y se cargaron al reactor 1.302 g de monómero de 1,3-butadieno. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a 32°C, se cargaron al reactor 29,1 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 1,97 ml de NdP 0,126 M en metilciclohexano. A continuación, se inició la polimerización cargando al reactor 5,00 ml de EADC 0,074 M en hexano, lo que se producía en 1-2 minutos a partir de la adición de la combinación de NdP-metilciclohexano. Después de 8,9 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 155,4 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla I.

20 Después de que la mezcla de polimerización se descargara del reactor, las inspecciones visuales del interior del reactor revelaban que se había producido formación de incrustaciones en el reactor. Específicamente, el eje y los álabes del agitador se revestían con algo de polímero gelificado insoluble. La formación de incrustaciones en el reactor se producía debido a que, bajo las susodichas condiciones de polimerización, la solución de NdP altamente viscosa no se mezclaba adecuadamente con otros componentes catalíticos y el monómero, y una porción de la solución de NdP se pegaba al agitador, lo que provocaba incrustaciones debido a que se producía una polimerización excesiva sobre el agitador.

Tabla I

Ejemplo núm.	1	2	4	5	6
compuesto de Nd	NdP	NdP	NdP	NdV	NdP
Compuesto halogenado	EADC	EADC	EADC	EADC	EADC
Sistema de polimerización	masa	masa	masa	masa	solución
ML <sub>1+4</sub>	18,6	17,7	23,1	20,2	20,7
M <sub>n</sub>	136.000	116.000	126.000	102.000	98.200
M <sub>w</sub>	246.000	271.000	252.000	272.000	195.400
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,8	2,3	2,0	2,7	2,0
% de cis-1,4	98,6	98,5	98,6	98,6	96,1
% de trans-1,4	1,2	1,3	1,2	1,1	3,2
% de 1,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,7

## 25 Ejemplo 2

En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con el mismo sistema catalítico que se usaba en el Ejemplo 1, excepto que la solución de NdP altamente viscosa se premezcló a fondo en primer lugar con el monómero antes de añadir otros componentes catalíticos.

30 Se usó el mismo procedimiento de preparación en reactor que se usaba en el Ejemplo 1. Se cargaban al reactor aproximadamente 651 g de monómero de 1,3-butadieno. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a 32°C, se cargaban al reactor 0,98 ml de NdP 0,126 M en metilciclohexano. Después de que la mezcla resultante se agitara durante 1,5 horas para asegurar la disolución completa de la solución de NdP viscosa en el monómero, se cargaron al reactor 7,40 ml de TIBA 1,0 M en hexano. La polimerización se inició a continuación cargando al reactor 2,90 ml de EADC 0,074 M en hexano. Después de 11,7 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 61,2 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla I.

Después de que la mezcla de polimerización se descargara del reactor, la inspección visual del interior del reactor revelaba que el reactor estaba limpio sin incrustaciones.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 2 con los obtenidos en el Ejemplo 1 indica que, a fin de evitar la formación de incrustaciones en el reactor, se debe dejar una cantidad de tiempo adecuada para que la solución viscosa de NdP se mezcle con el monómero antes de añadir otros componentes catalíticos.

#### Ejemplo 3

En este experimento, se preparó una solución de NdP de baja viscosidad tratando una solución de NdP de alta viscosidad disponible comercialmente con una pequeña cantidad de un ácido de Lewis.

Se añadieron aproximadamente 0,18 ml de tetracloruro de estaño (TTC) 1,0 M en hexano a 38,1 ml de la solución de NdP 0,126 M disponible comercialmente en metilciclohexano. Durante la mezclado, la viscosidad de la solución de NdP disminuía significativamente, dando una solución mucho menos viscosa. La solución de NdP resultante (denominada posteriormente en la presente memoria solución de NdP modificada con TTC) tenía una concentración de 0,125 M. Se encontró que la solución de NdP modificada con TTC era fácil de transferir y fácil de mezclar con otros componentes catalíticos o el monómero sin la necesidad de emplear un tiempo de mezclado prolongado. Por lo tanto, la solución de NdP modificada con TTC se empleaba en experimentos de polimerización posteriores.

#### Ejemplo 4

En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía NdP modificado con TTC, triisobutilaluminio (TIBA) y dicloruro etilaluminio (EADC).

Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a 32°C, se cargaron al reactor 20,0 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 2,00 ml de NdP 0,125 M en metilciclohexano. A continuación, se inició la polimerización cargando al reactor 5,85 ml de EADC 0,074 M en hexano, lo que se producía en 1-2 minutos a partir de la adición de la combinación de NdP-metilciclohexano. Después de 11,5 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 180,0 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla I.

Después de que la mezcla de polimerización se descargara del reactor, la inspección visual del interior del reactor revelaba que el reactor estaba limpio sin incrustaciones.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 4 con los obtenidos en el Ejemplo 1 indica que el uso de la solución de NdP modificada con TTC es ventajoso ya que no se requiere un tiempo de mezclado prolongado y no se producían incrustaciones en el reactor durante la polimerización.

#### Ejemplo 5 (Ejemplo Comparativo respecto a los Ejemplos 1, 2 y 4)

En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía versatato de neodimio (abreviado en lo sucesivo en la presente memoria NdV), TIBA y EADC.

Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a 32°C, se cargaron al reactor 29,1 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 4,6 ml de NdV 0,054 M en ciclohexano. La polimerización se inició a continuación cargando al reactor 5,30 ml de EADC 0,070 M en hexano. Después de 17,1 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 196,5 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla I.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 5 con los obtenidos en los Ejemplos 1, 2 y 4 indica que el uso de NdP en lugar de NdV en la polimerización en masa de 1,3-butadieno da lugar a cis-1,4-polibutadieno que tiene una distribución de pesos moleculares más limitada.

#### Ejemplo 6 (Ejemplo Comparativo con respecto al Ejemplo 4)

En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno con el mismo sistema catalítico que se usaba en el Ejemplo 4, excepto que la polimerización se efectuaba en solución.

El recipiente de polimerización era una botella de vidrio de 800 ml que se había lavado y secado. La botella se tapó con una envuelta de caucho autosellante y un tapón metálico perforado. Después de que la botella se purgara a

fondo con una corriente de nitrógeno seco, la botella se cargó con 101 g de hexanos y 232 g de una combinación de 1,3-butadieno/hexanos que contenía 21,6% en peso de 1,3-butadieno. Los siguientes ingredientes catalíticos se cargaron a continuación a la botella en el siguiente orden: (1) 0,68 ml de NdP modificado con TTC 0,125 M en metilciclohexano, (2) 2,37 ml de TIBA 0,68 M y (3) 0,76 ml de EADC 0,16 M. La botella se hizo girar durante 50 minutos en un baño de agua mantenido a 80°C. La polimerización se terminó mediante la adición de 3 ml de isopropanol que contenían 0,30 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. El cemento polimérico resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 43,3 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla I.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 6 con los obtenidos en el Ejemplo 4 indica que el uso de NdP en la polimerización en masa de 1,3-butadieno da lugar a cis-1,4-polibutadieno que tiene un contenido de enlaces cis-1,4 superior en comparación con el polímero producido mediante la polimerización en solución de 1,3-butadieno en presencia del mismo sistema catalítico.

#### Ejemplo 7

En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía NdP modificado con TTC, TIBA y SnCl<sub>4</sub>.

Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a 32°C, se cargaron al reactor 21,8 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 2,0 ml de NdP 0,125 M en metilciclohexano. La polimerización se inició a continuación cargando al reactor 4,3 ml de SnCl<sub>4</sub> 0,05 M en hexano. Después de 11,0 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 156,7 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla II.

Tabla II

Ejemplo núm.	7	8
compuesto de Nd	NdP	NdV
Compuesto halogenado	SnCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>
Sistema de polimerización	masa	masa
ML <sub>1+4</sub>	41,6	44,3
M <sub>n</sub>	159.000	132.000
M <sub>w</sub>	376.000	438.000
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2,4	3,3
% de cis-1,4	98,9	98,9
% de trans-1,4	0,9	0,7
% de 1,2	0,2	0,4

Ejemplo 8 (Ejemplo Comparativo con respecto al Ejemplo 7)

En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía NdV, TIBA y SnCl<sub>4</sub>.

Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a 32°C, se cargaron al reactor 29,1 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 4,6 ml de NdV 0,054 M. La polimerización se inició a continuación cargando al reactor 4,3 ml de SnCl<sub>4</sub> 0,05 M en hexano. Después de 19,0 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 112,5 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla II.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 8 con los obtenidos en el Ejemplo 7 indica que el uso de NdP en lugar de NdV en la polimerización en masa de 1,3-butadieno da lugar a cis-1,4-polibutadieno que tiene una



distribución de pesos moleculares más limitada.

#### Ejemplo 9

5 En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía NdP modificado con TTC, TIBA y cloruro de dietilaluminio (DEAC, por sus siglas en inglés).

10 Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a 32°C, se cargaron al reactor 20,0 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 2,0 ml de NdP modificado con TTC 0,125 M en metilciclohexano. La polimerización se inició a continuación cargando al reactor 8,7 ml de DEAC 0,1 M en hexano. Después de 8,0 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 167,1 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla III.

Tabla III

Ejemplo núm.	9	10	11	12	13
compuesto de Nd	NdP	NdP	NdP	NdP	NdP
Compuesto halogenado	DEAC	DEAI	SnCl <sub>4</sub>	SnBr <sub>4</sub>	SnI <sub>4</sub>
Sistema de polimerización	masa	masa	masa	masa	masa
ML <sub>1+4</sub>	18,7	22,0	20,7	10.795 (23,8)	17,6
M <sub>n</sub>	124.000	21.000	125.000	56.000	91.000
M <sub>w</sub>	272.000	594.000	281.000	400.000	418.000
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2,2	28,5	2,4	7,2	4,6
% de cis-1,4	98,7	97,5	98,8	98,6	97,4
% de trans-1,4	1,1	1,8	1,0	1,1	2,2
% de 1,2	0,2	0,7	0,2	0,3	0,4

#### 15 Ejemplo 10 (Ejemplo Comparativo con respecto al Ejemplo 9)

En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía neodimio, NdP modificado con TTC, TIBA y yoduro de dietilaluminio (DEAI).

20 Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a 32°C, se cargaron al reactor 20,0 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 2,0 ml de NdP modificado con TTC 0,125 M en metilciclohexano. La polimerización se inició a continuación cargando al reactor 8,7 ml de DEAI 0,1 M en hexano. Después de 8,0 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 16,3 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla III.

25 Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 10 con los obtenidos en el Ejemplo 9 indica que el uso de DEAC en lugar de DEAI en la polimerización en masa de 1,3-butadieno da lugar a cis-1,4-polibutadieno que tiene una distribución de pesos moleculares mucho más limitada así como un contenido superior de enlaces cis-1,4.

#### Ejemplo 11

30 En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía neodimio, NdP modificado con TTC, TIBA y SnCl<sub>4</sub>.

35 Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a 32°C, se cargaron al reactor 29,1 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 2,0 ml de NdP modificado con TTC 0,125 M en metilciclohexano. La polimerización se inició a continuación cargando al reactor 4,3 ml de SnCl<sub>4</sub> 0,05 M en hexano. Después de 8,6 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del

reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 182,6 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla III.

Ejemplo 12 (Ejemplo Comparativo con respecto al Ejemplo 11)

- 5 En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía NdP modificado con TTC, TIBA y tetrabromuro de estaño ( $\text{SnBr}_4$ ).

10 Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a  $32^\circ\text{C}$ , se cargaron al reactor 29,1 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 2,0 ml de NdP modificado con TTC 0,125 M en metilciclohexano. La polimerización se inició a continuación cargando al reactor 8,6 ml de  $\text{SnBr}_4$  0,025 M en hexano. Después de 9,0 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 78,7 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla III.

- 15 Después de que el cemento polimérico se descargara del reactor, la inspección visual del reactor revelaba que se habían producido incrustaciones en el reactor durante la polimerización, con la pared del reactor así como el agitador revestidos con polímero gelificado insoluble.

20 Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 12 con los obtenidos en el Ejemplo 11 indica que el uso de  $\text{SnCl}_4$  en lugar de  $\text{SnBr}_4$  da lugar a cis-1,4-polibutadieno que tiene una distribución de pesos moleculares mucho más limitada así como un contenido superior de enlaces cis-1,4. Además, a diferencia del uso de  $\text{SnBr}_4$ , el uso de  $\text{SnCl}_4$  no conduce a incrustaciones en el reactor. Esto es ventajoso ya que el reactor se puede usar durante un período de tiempo incrementado antes de que necesite limpiarse.

Ejemplo 13 (Ejemplo Comparativo con respecto al Ejemplo 11)

- 25 En este experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno polimerizando monómero de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalítico que comprendía NdP modificado con TTC, TIBA y tetrayoduro de estaño ( $\text{SnI}_4$ ).

30 Se empleó un procedimiento similar al usado en el Ejemplo 1. Después de que el monómero se ajustara con un termostato a  $32^\circ\text{C}$ , se cargaron al reactor 29,1 ml de TIBA 0,68 M en hexano, seguido por la adición de 2,0 ml de NdP modificado con TTC 0,125 M en metilciclohexano. La polimerización se inició a continuación cargando al reactor 8,6 ml de  $\text{SnI}_4$  0,025 M en hexano. Después de 9,7 minutos desde su comienzo, la polimerización se terminó mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1.360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se retiró del reactor, se coaguló con 11,3 litros (3 galones) de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, y a continuación se secó en una secadora de tambor. El rendimiento del polímero era 114,9 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla III.

- 35 Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 13 con los obtenidos en el Ejemplo 11 indica que el uso de  $\text{SnCl}_4$  en lugar de  $\text{SnI}_4$  da lugar a cis-1,4-polibutadieno que tiene una distribución de pesos moleculares mucho más limitada así como un contenido superior de enlaces cis-1,4.

## REIVINDICACIONES

5 1. Uso de un compuesto de lantánido seleccionado del grupo que consiste en organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido y organofosfinatos de lantánido, en un procedimiento para preparar un polidieno, para formar un polidieno que tiene un contenido de enlaces cis-1,4 por encima de 98% y una distribución de pesos moleculares de menos de 2,7, comprendiendo el procedimiento la etapa de:

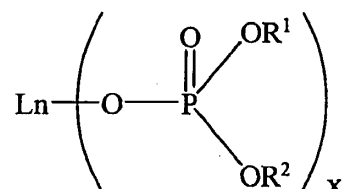
(i) introducir (a) un monómero diénico conjugado, (b) el compuesto de lantánido, (c) un agente alquilante y (d) un compuesto que contiene cloro, donde dicha etapa de introducción forma una mezcla de polimerización que incluye menos de 20% en peso de disolvente basado en el peso total de la mezcla de polimerización; y

(ii) dejar que el monómero diénico conjugado se polimerice.

10 2. El uso según la reivindicación 1, en el que la mezcla de polimerización carece de disolvente.

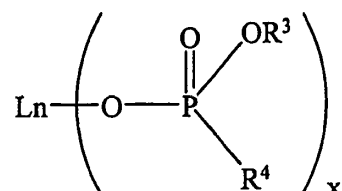
3. El uso según la reivindicación 1, en el que el sistema catalítico basado en lantánido se forma in situ añadiendo el compuesto de lantánido, el agente alquilante y el compuesto que contiene cloro directamente e individualmente al monómero diénico conjugado.

15 4. El uso según las reivindicaciones 1-3, en el que el compuesto de lantánido es un organofosfato de lantánido definido mediante la fórmula:



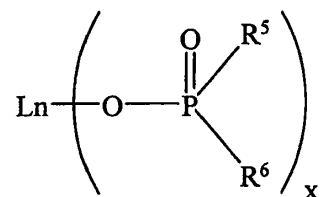
donde Ln es un átomo de lantánido, x es el estado de oxidación del átomo de lantánido, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente, o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> están unidos para formar un grupo orgánico divalente.

20 5. El uso según las reivindicaciones 1-3, en el que el compuesto de lantánido es un organofosfonato de lantánido definido mediante la fórmula:



25 donde Ln es un átomo de lantánido, x es el estado de oxidación del átomo de lantánido, R<sup>3</sup> es un grupo orgánico monovalente, y R<sup>4</sup> es a un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> están unidos para formar un grupo orgánico divalente.

6. El uso según las reivindicaciones 1-3, en el que el compuesto de lantánido es un organofosfinato de lantánido definido mediante la fórmula:



30 donde Ln es un átomo de lantánido, x es el estado de oxidación del átomo de lantánido, R<sup>5</sup> es un grupo orgánico monovalente, y R<sup>6</sup> es a un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están unidos para formar un grupo orgánico divalente.

7. El uso según las reivindicaciones 1-3, en el que el compuesto de lantánido es un organofosfato de lantánido

- 5 seleccionado del grupo que consiste en di-n-butilfosfato de neodimio, dipentilfosfato de neodimio, dihexilfosfato de neodimio, diheptilfosfato de neodimio, dioctilfosfato de neodimio, bis(1-metilheptil)fosfato de neodimio, bis(2-etilhexil)fosfato de neodimio, didecilfosfato de neodimio, didodecilfosfato de neodimio, dioctadecilfosfato de neodimio, dioleilfosfato de neodimio, difenilfosfato de neodimio, bis(p-nonilfenil)fosfato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfato de neodimio, (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfato y (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfato de neodimio.
- 10 8. El uso según las reivindicaciones 1-3, en el que el compuesto de lantánido es un organofosfonato de lantánido seleccionado del grupo que consiste en butilfosfonato de neodimio, pentilfosfonato de neodimio, hexilfosfonato de neodimio, heptilfosfonato de neodimio, octilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decilfosfonato de neodimio, dodecilfosfonato de neodimio, octadecilfosfonato de neodimio, oleilfosfonato de neodimio, fenilfosfonato de neodimio, (p-nonilfenil)fosfonato de neodimio, butilbutilfosfonato de neodimio, pentilpentilfosfonato de neodimio, hexilhexilfosfonato de neodimio, heptilheptilfosfonato de neodimio, octiloctilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)(1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)(2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decildecilfosfonato de neodimio, dodecildodecilfosfonato de neodimio, octadeciloctadecilfosfonato de neodimio, oleiloleilfosfonato de neodimio, fenilfenilfosfonato 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.
- 15 9. El uso según las reivindicaciones 1-3, en el que el compuesto de lantánido es un organofosfinato de lantánido seleccionado del grupo que consiste en 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(1-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.
- 20 10. El uso según las reivindicaciones 1-9, en el que el compuesto que contiene cloro se selecciona del grupo que consiste en cloro elemental, cloruros de hidrógeno, cloruros orgánicos, cloruros inorgánicos, cloruros metálicos, y sus mezclas.
- 25 11. El uso según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de introducción incluye una primera fase en la que el compuesto de lantánido se combina con el agente alquilante y un ácido de Lewis, bien en ausencia de monómero o bien en presencia de 1 a 500 moles de al menos un monómero diénico conjugado por mol del compuesto de lantánido a una temperatura, que es generalmente de -20°C a 80°C, para formar una primera mezcla, y una segunda fase en la que se añaden al monómero la primera mezcla y el compuesto que contiene cloro, de un modo bien escalonado o bien simultáneo.
- 30 12. El uso según la reivindicación 1, en el que la relación molar del agente alquilante al compuesto de lantánido es de 2:1 a 500:1.
- 35 13. El uso según la reivindicación 1, en el que la relación molar del compuesto que contiene cloro al compuesto de lantánido es de 0,5:1 a 20:1.
- 40 14. El uso según la reivindicación 1, en el que la relación molar de agente alquilante al compuesto de lantánido es de 5:1 a 200:1.
15. El uso según la reivindicación 1, en el que la relación molar del compuesto que contiene cloro al compuesto de lantánido es de 2:1 a 6:1.