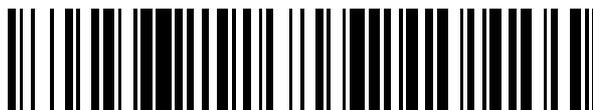


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 470 373**

51 Int. Cl.:

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2004** **E 04796617 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014** **EP 1706434**

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

30 Prioridad:

15.12.2003 US 737591

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

23.06.2014

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**LUO, STEVEN;
COLE, WILLIAM y
OZAWA, YOICHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 470 373 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

Proceso de polimerización en masa para producir polidienos

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un proceso de polimerización en masa para producir cis-1,4-polidienos con un sistema catalizador basado en lantánido.

Antecedentes de la invención

10 En la polimerización en masa (también llamada polimerización de masa), el medio de reacción está típicamente exento de disolvente, es decir, el monómero se polimeriza en ausencia de cualquier disolvente, y, en efecto, el propio monómero actúa como un diluyente. Debido a que la polimerización en masa implica solo el monómero y el catalizador, hay un potencial mínimo para la contaminación y la separación de producto se simplifica. También 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 exención de disolvente también proporciona ventajas medioambientales con emisiones reducidas de contaminantes de aguas residuales.

15 No obstante, la polimerización en masa requiere un control de temperatura muy cuidadoso, y también existe la necesidad de un equipamiento de agitación elaborado y resistente ya que la viscosidad del sistema de polimerización puede volverse muy elevada. En ausencia de un diluyente añadido, la viscosidad del cemento y los efectos exotérmicos pueden hacer que el control de temperatura sea muy difícil. También, el cis-1,4-polibutadieno es insoluble en el monómero 1,3-butadieno a temperaturas elevadas. Por lo tanto, se prefiere llevar a cabo la polimerización en masa a temperatura baja.

20 Los sistemas catalizadores que comprenden un compuesto lantánido, un agente alquilante, una fuente de halógeno son útiles para la polimerización de monómeros de dieno conjugado. Son altamente estereoespecíficos y pueden producir polímeros de dieno conjugado que tienen alto contenido de enlaces cis-1,4. Los cis-1,4-polidienos resultantes tienen una estructura de esqueleto lineal, presentan buena resistencia en verde y tienen excelentes propiedades viscoelásticas. La estructura del esqueleto lineal se cree que proporciona mejores propiedades de tracción, mayor resistencia a la abrasión, menor pérdida por histéresis, y resistencia a la fatiga excepcional en compuestos de caucho. Por lo tanto, estos cis-1,4-polidienos son particularmente adecuados para uso en componentes de neumáticos tales como bandas laterales y bandas de rodadura.

25 Los sistemas catalíticos lantánidos comercialmente útiles son sistemas catalíticos de tres componentes que comprenden un carboxilato de neodimio como el componente lantánido, bien un hidruro de trialkilaluminio o un dialquilaluminio como el agente alquilante, y un haluro de alquilaluminio como la fuente de halógeno. El peso molecular del cis-1,4-polibutadieno producido por estos catalizadores está principalmente influenciado por la temperatura de polimerización, la concentración de monómero, la concentración de catalizador y la proporción del compuesto de organoaluminio al compuesto lantánido. El peso molecular aumenta con menor temperatura de polimerización, mayor concentración de monómero, menor concentración de catalizador, y menor proporción de compuesto de organoaluminio a compuesto lantánido.

30 A pesar de las muchas ventajas de los catalizadores basados en lantánidos, cuando se emplean en la polimerización en masa de 1,3-butadieno, la baja temperatura de polimerización y la elevada concentración de monómero se combinan para dar cis-1,4-polibutadieno que tiene un peso molecular excesivamente alto, lo que proporciona una viscosidad Mooney excesivamente alta y hace que el procesado sea difícil.

35 Una aproximación para reducir el peso molecular del cis-1,4-polibutadieno producida con los sistemas catalizadores basados en lantánido es emplear una concentración de catalizador muy elevada o una proporción de compuesto de organoaluminio a compuesto de lantánido muy elevada, dando como resultado en ambos casos unos costes de catalizador muy elevados. El uso de niveles altos de catalizador también necesita la separación de residuos de catalizador del polímero, y además esta separación (también referida como eliminación de cenizas, en inglés de-ashing) lleva tiempo y añade costes.

40 El peso molecular de cis-1,4-polibutadieno producido con los sistemas de catalizador basados en lantánido también se puede reducir reduciendo la conversión de monómero porque estos sistemas catalizadores muestran un comportamiento pseudo-vivo de forma que el peso molecular aumenta con la conversión de monómero. Desafortunadamente, reducir la conversión de monómero disminuye la productividad. Además, cuando la conversión de monómero se reduce, la cantidad de polímero producido con una cantidad específica de catalizador también se reduce.

45 El uso de hidruro de dialquilaluminio en vez de trialkilaluminio como el agente alquilante también reduce el peso molecular del cis-1,4-polibutadieno producido con los catalizadores basados en lantánido. Los hidruros de dialquilaluminio son mejores agentes de transferencia de cadena que los trialkilaluminios, y por lo tanto se requiere menos hidruro de dialquilaluminio - en comparación con el trialkilaluminio - para obtener un peso molecular dado.

Por lo tanto, el uso de hidruro de dialquilaluminios reduce el coste. No obstante, el uso de hidruros de dialquilaluminio en la polimerización en masa a baja temperatura tiene serios inconvenientes. A bajas temperaturas, se sabe que el hidruro de dialquilaluminio existe en formas oligoméricas (tales como triméricas), que se disocian a la forma monomérica solo a elevadas temperaturas. Las estructuras oligoméricas de los hidruros de dialquilaluminio causan baja actividad catalítica. Y el polímero resultante tiene una distribución ancha de peso molecular y contiene una fracción de material de peso molecular ultra elevado, lo que causa impacto en el procesado y las propiedades viscoelásticas. La distribución ancha de peso molecular generalmente da como resultado una pérdida por histéresis mayor en los vulcanizados de caucho. La fracción de peso molecular ultra elevada causa una viscosidad Mooney del compuesto elevada y viscosidad de disolución elevada. La elevada viscosidad Mooney del compuesto afecta desfavorablemente a la procesabilidad y seguridad a la quemadura de los compuestos de caucho, y la viscosidad de disolución elevada es desventajosa si el *cis*-1,4-polibutadieno se usa en la producción de poliestireno de alto impacto. Además, durante la síntesis de *cis*-1,4-polibutadieno, la viscosidad de disolución elevada causa dificultad en agitar y transferir el cemento de polímero y reduce la capacidad para eliminar el calor de polimerización, lo que limita la concentración de polímero que se puede alcanzar en la producción.

Por lo tanto, hay una necesidad de desarrollar un proceso mejorado de polimerización en masa que utilice un sistema catalizador basado en lantánido para producir *bis*-1,4-polidieno que tiene viscosidades Mooney comercialmente deseables sin tener que emplear niveles de catalizador elevados.

El documento EP-A-0127236 describe un método para producir polidienos según el preámbulo de la reivindicación 1 y la reivindicación 2. También se hace referencia a los documentos EP-A-0846707, WO-A-00/69928, EP-A-1134233 y EP-A-0375421.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método para producir *cis*-1,4-polidienos, comprendiendo el método la etapa de poner en contacto el monómero de dieno conjugado con un sistema catalizador basado en lantánido para formar un polímero, en donde dicha etapa de puesta en contacto tiene lugar en un sistema de polimerización en masa en donde el monómero sirve como un diluyente y el sistema incluye menos de 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de monómero, disolvente orgánico, y polímero resultante, en donde el sistema catalizador basado en lantánido es la combinación de o producto de reacción de (a) un compuesto lantánido, (b) un hidruro de organoaluminio, (c) un trihidrocarbilaruminio, y (d) un compuesto que contiene halógeno, en donde el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno, formando así *cis*-1,4-polibutadieno, caracterizado por que la proporción molar del hidruro de organoaluminio al trihidrocarbilaruminio es de 15:85 a 40:60.

La presente invención proporciona además un método para producir polidienos, comprendiendo el proceso: polimerizar un monómero de dieno conjugado empleando un sistema catalizador basado en lantánido, en donde la etapa de polimerización tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50° C y una presión suficiente para mantener una mayoría del monómero en la fase líquida, en donde dicha etapa de polimerización tiene lugar en presencia de menos de 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total del monómero, disolvente orgánico, y polidieno resultante, y en donde el sistema catalizador basado en lantánido incluye la combinación de o producto de reacción de (a) un compuesto lantánido, (b) un hidruro de organoaluminio, (c) un trihidrocarbilaruminio, y (d) un compuesto que contiene halógeno;

caracterizado por que la proporción molar del hidruro de organoaluminio al trihidrocarbilaruminio es de 15:85 a 40:60.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Se ha encontrado ahora inesperadamente que cuando se usa un sistema catalizador basado en lantánido para polimerizar conjugados de dieno en un proceso de polimerización en masa, el uso de tanto un hidruro de organoaluminio como un trihidrocarbilaruminio como agentes alquilantes es ventajoso. Por ejemplo, el proceso de polimerización en masa de la presente invención permite la producción de *cis*-1,4-polibutadieno de menor peso molecular sin sacrificar significativamente la actividad del catalizador o aumentar la distribución de peso molecular del polímero. Como resultado, se puede producir convenientemente *cis*-1,4-polibutadieno que tiene distribuciones de peso molecular más estrechas y viscosidades Mooney comercialmente deseables sin usar niveles de catalizador relativamente elevados, o sin la necesidad de aumentar la proporción de organoaluminio a lantánido. También, la combinación de un hidruro de organoaluminio y un trihidrocarbilaruminio, en algunas realizaciones, se ha encontrado que proporciona actividad catalítica aumentada en la polimerización en masa.

De acuerdo con esto, los dienos conjugados se polimerizan en un proceso de polimerización en masa en presencia de una composición de catalizador basada en lantánido que comprende (a) un compuesto lantánido, (b) un hidruro de organoaluminio, (c) un trihidrocarbilaruminio, y (d) un compuesto que contiene halógeno.

Se pueden emplear como ingrediente diversos compuestos lantánidos o mezclas de los mismos (a) de la composición de catalizador. Preferiblemente, estos compuestos son solubles en un hidrocarburo tal como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. Los compuestos lantánidos insolubles en hidrocarburos, sin embargo, también son útiles ya que se pueden suspender en el medio de polimerización para formar la especie catalíticamente activa. Además, se puede emplear una base de Lewis tal

como tetrahidrofurano, acetilacetona, piridina o un alcohol como una ayuda para solubilizar estos compuestos lantánidos.

5 Los compuestos lantánidos incluyen al menos un átomo de lantano, neodimio, cerio, praseodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio, y didimio. Preferiblemente, estos compuestos incluyen neodimio, lantano, samario o didimio. El didimio es una mezcla comercial de elementos de las tierras raras obtenida de arena monacítica.

10 El átomo de lantánido en los compuestos de lantánido puede estar en diversos estados de oxidación incluyendo, pero no limitados a, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Los compuestos lantánidos trivalentes, en donde el átomo lantánido está en el estado de oxidación +3, son preferidos. Los compuestos lantánidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de lantánidos, organofosfatos de lantánidos, organofosfonatos de lantánidos, organofosfinatos de lantánidos, carbamatos de lantánidos, ditiocarbamatos de lantánidos, xantatos de lantánidos, β-dicetonatos de lantánidos, alcóxidos o arilóxidos de lantánidos, haluros de lantánidos, pseudo-haluros de lantánidos, oxihaluros de lantánidos y compuestos organolantánidos. Cuando se emplean haluros de lantánido, oxihaluros de lantánido u otros compuestos lantánidos que contienen átomos de halógeno lábiles, el compuestos
15 que contiene lantánidos puede servir tanto como el ingrediente (a) como el ingrediente (d), es decir, el compuesto que contiene halógeno, de la composición de catalizador.

20 Los compuestos de neodimio se emplean lo más ventajosamente porque los catalizadores basados en compuestos de neodimio proporcionan generalmente mayor actividad que los catalizadores basados en otros compuestos lantánidos. Así, las discusiones adicionales se focalizarán en los compuestos de neodimio, a pesar de que los expertos en la materia serán capaces de seleccionar compuestos similares que están basados en otros metales lantánidos.

25 Los carboxilatos de neodimio adecuados incluyen formato de neodimio, acetato de neodimio, acetato de neodimio, acrilato de neodimio, metacrilato de neodimio, valerato de neodimio, gluconato de neodimio, citrato de neodimio, fumarato de neodimio, lactato de neodimio, maleato de neodimio, oxalato de neodimio, 2-etilhexanoato de neodimio, neodecanoato de neodimio, naftenato de neodimio, estearato de neodimio, oleato de neodimio, benzoato de neodimio y picolinato de neodimio.

30 Organofosfatos de neodimio adecuados incluyen dibutilfosfato de neodimio, dipentilfosfato de neodimio, dihexilfosfato de neodimio, diheptilfosfato de neodimio, dioctilfosfato de neodimio, bis(i-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.

35 Organofosfonatos de neodimio adecuados 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, 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.

45 Organofosfinatos de neodimio adecuados 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.

55 Carbamatos de neodimio adecuados incluyen dimetilcarbamato de neodimio, dietilcarbamato de neodimio, diisopropilcarbamato de neodimio, dibutilcarbamato de neodimio, y dibencilcarbamato de neodimio. Ditiocarbamatos de neodimio adecuados incluyen dimetilditiocarbamato de neodimio, dietilditiocarbamato de neodimio, diisopropilditiocarbamato de neodimio, dibutilditiocarbamato de neodimio, y dibencilditiocarbamato de neodimio.

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

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

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

10 Los haluros de neodimio adecuados incluyen fluoruro de neodimio, cloruro de neodimio, bromuro de neodimio y yoduro de neodimio. Los pseudo-haluros de neodimio adecuados incluyen cianuro de neodimio, cianato de neodimio, tiocianato de neodimio, azida de neodimio y ferrocianuro de neodimio. Los oxihaluros de neodimio adecuados incluyen oxifluoruro de neodimio, oxicloruro de neodimio y oxibromuro de neodimio. Los haluros de neodimio, pseudo-haluros de neodimio y oxihaluros de neodimio son generalmente insolubles en hidrocarburos. Sin embargo, se puede emplear una base de Lewis tal como tetrahidrofurano, acetilacetona, piridina o un alcohol como una ayuda para solubilizar estas clases de compuestos de neodimio.

15 El término compuesto organolantánido se refiere a cualquier compuesto lanfánido que contiene al menos un enlace lanfánido-carbono. Estos compuestos son predominantemente, aunque no exclusivamente, aquellos que contienen ciclopentadienilo (Cp), ciclopentadienilo sustituido, alilo, y ligandos de alilo sustituidos. Los compuestos organolantánidos adecuados incluyen Cp_3Ln , Cp_2LnR , Cp_2LnCl , $CpLnCl_2$, $CpLn$ (ciclooctatetraeno), $(C_5Me_5)_2LnR$, LnR_3 , $Ln(alilo)_3$, y $Ln(alilo)_2Cl$, donde Ln representa un átomo de lanfánido, y R representa un grupo hidrocarbilo.

20 Se pueden usar diversos hidruros de organoaluminio como ingrediente (b) de la composición de catalizador. El término "hidruro de organoaluminio" se refiere a cualquier compuesto de aluminio que contiene al menos un enlace aluminio-carbono y al menos un enlace aluminio-hidrógeno. Generalmente es ventajoso emplear hidruro de organoaluminio que sean solubles en hidrocarburos.

25 Una clase preferida de hidruros de organoaluminio está representada por la fórmula general AlH_nR_{3-n} ($n = 1$ o 2), donde cada R 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 alquino, conteniendo cada grupo preferiblemente de 1 átomo de carbono o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

30 Los tipos adecuados de hidruros de organoaluminio incluyen, pero no se limitan a, hidruros de dihidrocarbilaruminio y dihidruros de hidrocarbilaruminio. Generalmente se prefieren los hidruros de dihidrocarbilaruminio.

35 Los hidruros de dihidrocarbilaruminio adecuados incluyen hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-t-butilaluminio, hidruro de di-n-pentilaluminio, hidruro de dineopentilaluminio, hidruro de di-n-hexilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de bis(2-etilhexil)aluminio, hidruro de dicitlohexilaluminio, 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. El hidruro de diisobutilaluminio es particularmente preferido debido a su bajo coste y alta solubilidad en hidrocarburos.

45 Los dihidruros de hidrocarbilaruminio adecuados incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio, dihidruro de t-butilaluminio, dihidruro de n-pentilaluminio, dihidruro de neopentilaluminio, dihidruro de n-hexilaluminio, dihidruro de n-octilaluminio, dihidruro de 2-etilhexilaluminio, dihidruro de ciclohexilaluminio, dihidruro de fenilaluminio, dihidruro de p-tolilaluminio y dihidruro de bencilaluminio.

C. Trihidrocarbilaruminio

Se pueden emplear diversos compuestos de trihidrocarbilaruminio como ingrediente (c) de la composición de catalizador. Estos trihidrocarbilaruminios son preferiblemente solubles en hidrocarburos.

50 Trihidrocarbilaruminios adecuados incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, trisobutilaluminio, tri-t-butilaluminio, tri-n-pentilaluminio, trineopentilaluminio, 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.

55 Diversos compuestos, o sus mezclas, que contienen uno o más átomos de halógeno lábiles, se pueden emplear como ingrediente (d) de la composición de catalizador. Estos compuestos pueden ser referidos simplemente como

- compuestos que contienen halógeno. Ejemplos de átomos de halógeno incluyen pero no se limitan a, flúor, cloro, bromo y yodo. También se puede utilizar una combinación de dos o más átomos de halógeno. Se prefieren los compuestos que contienen halógeno que son solubles en hidrocarburos. Los compuestos que contienen halógeno insolubles en hidrocarburos, sin embargo, también son útiles ya que se pueden suspender en el medio de polimerización para formar la especie catalíticamente activa.
- 5 Los tipos útiles de compuestos que contienen halógeno incluyen, pero no se limitan a, halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos, y mezclas de los mismos. Los compuestos preferidos que contienen halógeno son haluros de hidrógeno, haluros metálicos y haluros organometálicos.
- 10 Los halógenos elementales adecuados incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Los halógenos mixtos adecuados incluyen monocloruro de yodo, monobromuro de yodo, tricloruro de yodo y pentafluoruro de yodo.
- Los haluros de hidrógeno adecuados incluyen fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno. Los haluros orgánicos adecuados incluyen cloruro de t-butilo, bromuros de t-butilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, bromo-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, bromuro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, bromuro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetildiclorosilano, cloruro de benzoílo, bromuro de benzoílo, cloruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloroformato de metilo y bromoformato de metilo.
- 15 Los haluros inorgánicos adecuados incluyen tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclóruo de fósforo, oxibromuro de fósforo, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, tetrafluoruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetraioduro de silicio, tricloruro de arsénico, tribromuro de arsénico, triioduro de arsénico, tetracloruro de selenio, tetrabromuro de selenio, tetracloruro de telurio, tetrabromuro de telurio y tetraioduro de telurio.
- 20 Los haluros metálicos adecuados incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, triioduro de aluminio, trifluoruro de aluminio, tricloruro de galio, tribromuro de galio, triioduro de galio, trifluoruro de galio, tricloruro de indio, tribromuro de indio, triioduro de indio, trifluoruro de indio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetraioduro de titanio, dicloruro de zinc, dibromuro de zinc, diioduro de zinc y difluoruro de zinc.
- 25 Los haluros organometálicos adecuados incluyen cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, difluoruro de metilaluminio, difluoruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de isobutilaluminio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, cloruro de trimetilestaño, bromuro de trimetilo, cloruro de trietilestaño, bromuro de trietilestaño, dicloruro de di-t-butilestaño, dibromuro de di-t-butilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño y bromuro de tributilestaño.
- 30 La composición basada en lantánido de catalizador empleada en esta invención tiene una actividad catalítica muy elevada para polimerizar dienos conjugados en cis-1,4-polidienos sobre un amplio intervalo de concentraciones de catalizador y proporciones de ingredientes del catalizador. El polímero que tiene las propiedades más deseables, sin embargo, se obtiene dentro de un intervalo más estrecho de concentraciones de catalizador y proporciones de ingredientes del catalizador. Además, se cree que los ingredientes del catalizador (a), (b), (c), y (d) pueden interactuar para formar una especie de catalizador activa. De acuerdo con esto, la concentración óptima para cualquier ingrediente de catalizador depende de las concentraciones de los otros ingredientes del catalizador.
- 35 Las proporciones molares del hidruro de organoaluminio y el trihidrocarbilaraluminio al compuesto lantánido se describen mejor en términos de la proporción de los equivalentes totales de átomos de aluminio en estos dos compuestos a los equivalentes totales de átomos de lantánido en el compuesto lantánido (es decir, Al/Ln). De acuerdo con esto, en una realización preferida, la proporción molar del hidruro de organoaluminio y el trihidrocarbilaraluminio al compuesto lantánido (Al/Ln) se puede variar de 4:1 a 200:1, más preferiblemente de 10:1 a 100:1, e incluso más preferiblemente de 15:1 a 75:1.
- 40 La proporción molar del hidruro de organoaluminio al trihidrocarbilaraluminio se puede variar de aproximadamente 15:85 a 40:60.
- 45 La proporción molar del compuesto que contiene halógeno al compuesto lantánido se describe mejor igualmente como la proporción de los equivalentes totales de átomos de halógeno en el compuesto que contiene halógeno a los equivalentes totales de átomos de lantánido en el compuesto lantánido. De acuerdo con esto, en una realización preferida, la proporción molar del compuesto que contiene halógeno al compuesto lantánido (átomo de halógeno/Ln) se puede variar de 0,5:1 a 20:1, más preferiblemente de 1:1 a 10:1, e incluso más preferiblemente de 2:1 a 6:1.
- 50
- 55

La composición de catalizador está formada preferiblemente mediante combinación o mezcla de los ingredientes del catalizador (a), (b), (c), y (d). Aunque se cree que de esta combinación se obtiene como resultado una especie catalizadora activa, no se conoce el grado de interacción o reacción entre los diversos ingredientes o componentes con ningún grado de certitud. Por lo tanto, el término "composición catalítica" se ha empleado 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 de catalizador se puede formar usando uno de los métodos siguientes:

Primero, la composición de catalizador puede estar formada in situ mediante la adición separada de los cuatro ingredientes del catalizador al monómero que se va a polimerizar bien de un modo escalonado o de manera simultánea. Cuando los ingredientes del catalizador se añaden de un modo escalonado, es preferible añadir primero el hidruro de organoaluminio y el trihidrocarbilaruminio, en cualquier orden, seguido del compuesto lantánido, y después seguido del compuesto que contiene halógeno. Después de añadir los primeros tres ingredientes del catalizador al monómero, es preferible envejecer la mezcla durante 5 minutos antes de añadir el último ingrediente del catalizador, es decir, el compuesto que contiene halógeno. También se pueden usar otros órdenes de adición pero pueden no dar los mismos resultados.

Segundo, la composición de catalizador se puede formar previamente. Esto es, los cuatro ingredientes del catalizador se mezclan previamente fuera del sistema de polimerización bien en presencia de monómero o, preferiblemente, en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura apropiada, que es generalmente de -20°C a 80°C . Los ejemplos específicos de monómeros de dieno conjugados que se pueden emplear en formar previamente el catalizador 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, 2,4-hexadieno o mezclas de los mismos. La cantidad de monómero de dieno conjugado que se usa para formar previamente el catalizador puede variar de 1 a 500 moles, más preferiblemente de 5 a 250 moles, e incluso más preferiblemente de 10 a 100 moles por mol del compuesto lantánido. La composición catalítica preformada resultante se puede envejecer, si se desea, antes de añadirse al monómero que se va a polimerizar.

Tercero, la composición de catalizador se puede formar usando un procedimiento en dos etapas. La primera etapa implica hacer reaccionar el compuesto lantánido con el hidruro de organoaluminio y el trihidrocarbilaruminio bien en ausencia de cualquier monómero de dieno conjugado o, preferiblemente, en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura apropiada, que es generalmente de -20°C a 80°C . La cantidad de monómero de dieno conjugado que se va a usar en esta primera etapa es generalmente la misma que la cantidad usada en la formación precia del catalizador como se describe anteriormente. En la segunda etapa, la mezcla preparada en la primera fase y el compuesto que contiene halógeno se cargan de un modo escalonado o simultáneo al monómero que se va a polimerizar.

En cualquiera de los procedimientos anteriores, el hidruro de organoaluminio (ingrediente b) y trihidrocarbilaruminio (ingrediente c) se pueden juntar previamente, es decir, el hidruro de organoaluminio se junta con el trihidrocarbilaruminio a una proporción molar deseada antes de poner en contacto la combinación con los otros ingredientes del catalizador o monómero. O, el hidruro de organoaluminio y un trihidrocarbilaruminio también se pueden juntar previamente in situ en presencia del monómero que se va a polimerizar.

El proceso de polimerización de esta invención se realiza en un sistema en masa, que se refiere generalmente al hecho de que el sistema incluye menos de 20% en peso de disolvente orgánico, más preferiblemente menos de 10% en peso de disolvente orgánico, incluso más preferiblemente menos de 5% en peso de disolvente orgánico, y todavía más preferiblemente menos de 2% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total del monómero, polímero y disolvente en el sistema. En una realización, el proceso se realiza en ausencia sustancial de un diluyente o disolvente orgánico, que se refiere a la ausencia de esa cantidad de disolvente que tendría de otra forma un impacto apreciable en el proceso de polimerización. Expresado de otra forma, los expertos en la materia apreciarán los beneficios de los procesos de polimerización en masa (es decir, procesos donde el monómero actúa como el disolvente) y por lo tanto el proceso de esta invención se realiza preferiblemente en presencia de menos disolvente orgánico que ejercerá un impacto perjudicial sobre los beneficios buscados mediante la realización del proceso en masa. En aún otra realización, el sistema de polimerización está desprovisto de disolvente orgánico.

El término diluyente o disolvente orgánico se usa en la presente memoria de un modo convencional; esto es, se refiere a compuestos orgánicos que no polimerizarán o entrarán en la estructura del polímero que se va a producir. Típicamente, estos disolventes orgánicos son inertes con respecto a la composición de catalizador. Disolventes orgánicos ejemplares son 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,

metilciclohexano y metilciclohexano. También se pueden usar mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores. Por razones medioambientales, son altamente preferidos los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. Los disolventes hidrocarbonados de bajo punto de ebullición típicamente se separan del polímero al terminar la polimerización.

5 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. Las características de comportamiento de los polímeros no se ven afectadas generalmente apreciablemente cuando el contenido de hidrocarburos de peso molecular elevado es menor que el 5% en peso del polímero.

10 En una realización, se puede emplear una pequeña cantidad de un disolvente orgánico como vehículo bien para disolver o bien para suspender los ingredientes catalíticos a fin de facilitar el aporte de los ingredientes catalíticos al sistema de polimerización. Aún en otra realización, se puede usar monómero de dieno conjugado como el vehículo catalizador.

15 La composición de catalizador basada en lantánido utilizada en esta invención presenta una actividad catalítica muy alta para polimerizar dienos conjugados. Aunque una realización preferida de esta invención se dirige a la polimerización de 1,3-butadieno en cis-1,4-polibutadieno, el proceso de esta invención también se puede utilizar para la polimerización de otros dienos conjugados en polímeros con una microestructura cis-1,4. Algunos ejemplos específicos de otros dienos conjugados que se pueden polimerizar incluyen 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, 20 4-metil-1,3-pentadieno, y 2,4-hexadieno. Además, el proceso de esta invención también se puede utilizar para la copolimerización de dos o más dieno conjugados en copolímeros que tienen una microestructura cis-1,4.

La polimerización en masa de dienos conjugados según esta invención se realiza en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de la composición de catalizador anterior. La concentración total de catalizador que se va a usar en la masa de polimerización depende de la interacción de diferentes factores tales como la pureza de los 25 ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseada, el peso molecular deseado, y muchos otros factores, por consiguiente, no se puede establecer una concentración total de catalizador específica de forma definitiva, excepto decir que se deben usar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes catalíticos. Generalmente, la cantidad del compuesto lantánido usada puede variar de 0,001 a 1 mmol, más preferiblemente de 0,005 a 0,5 mmol, e incluso más preferiblemente de 0,01 a 0,2 mmol por 30 100 g de monómero dieno conjugado.

La polimerización en masa se puede realizar en un reactor convencional de tanque agitado si la conversión se debe limitar a un nivel de menos de 50-60%. Si se desea una conversión mayor, entonces debido a la presencia de un cemento altamente viscoso, es preferible emplear un reactor alargado en el que el cemento bajo polimerización es llevado a moverse mediante un pistón o sustancialmente mediante un pistón. Por ejemplo, las extrusoras en las 35 que el cemento es empujado mediante un agitador de un solo tornillo o doble tornillo autolimpiante son adecuadas para este propósito.

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. En cualquier caso, la polimerización se realiza 40 preferiblemente en condiciones anaerobias. La temperatura de polimerización se puede variar. Sin embargo, debido a la insolubilidad del cis-1,4-polibutadieno en monómero de 1,3-butadieno a temperaturas elevadas, es preferible emplear una temperatura de polimerización 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. Así, la temperatura de polimerización está preferiblemente en un intervalo de desde 45 0°C a 50°C, más preferiblemente de 5°C a 45°C, e incluso más preferiblemente de 10°C a 40°C. El calor de polimerización se puede eliminar mediante enfriamiento externo con 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. Las presiones a las que se realiza la polimerización son preferiblemente aquellas que aseguran que la mayoría del monómero está en la fase 50 líquida.

La polimerización en masa según esta invención se puede realizar a cualquier conversión deseada antes de que se termine la polimerización. Sin embargo, es preferible evitar la alta viscosidad del cemento resultante de las conversiones elevadas, así como la separación posible del polímero como una fase sólida del monómero a conversiones elevadas debido a la solubilidad limitada de, por ejemplo, cis-1,4-polibutadieno en el monómero 55 1,3-butadieno. De acuerdo con esto, la conversión está preferiblemente en el intervalo de 5% a 60%, más preferiblemente de 10% a 40%, e incluso más preferiblemente de 15% a 30%, para mantener un sistema homogéneo de una sola fase.

Una vez que se alcanza una conversión deseada, la polimerización puede detenerse mediante adición de un terminador de polimerización que inactiva el catalizador. Típicamente, el terminador empleado es un compuesto

prótico, que incluyen, pero no se limita a, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua o una mezcla de los mismos. Se añade habitualmente un antioxidante tal como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol junto con, antes de o después de la adición del terminador. La cantidad del antioxidante empleada está típicamente en el intervalo de 0,2% a 1% en peso del producto polimérico. El terminador 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 al sistema de polimerización.

Ventajosamente, el polímero preparado mediante el proceso de polimerización en masa a baja temperatura de esta invención, muestra un grado mejorado de características pseudo-vivas en que, después de completarse la polimerización, un mayor porcentaje de cadenas poliméricas poseen extremos reactivos en comparación con el polímero preparado por polimerización en disolución a elevadas temperaturas. Por lo tanto, antes de añadir el terminador y el antioxidante al sistema de polimerización como se ha descrito anteriormente, se puede añadir una variedad de agentes de acoplamiento o agentes funcionalizantes para reaccionar con los extremos de cadena polimérica reactivos para proporcionar 1,4-polidienos modificados con propiedades a medida. Agentes de acoplamiento o funcionalizantes ejemplares incluyen, pero no se limitan a, haluros metálicos, haluros metaloides, alcoxisilanos, compuestos que contienen imina, ésteres, complejos éster-carboxilato metálico, complejos éster alquílico-carboxilato metálico, aldehídos o cetonas, amidas, isocianatos, isotiocianatos, iminas y epóxidos. Estos tipos agentes de acoplamiento o funcionalizantes se describen en, entre otros sitios, las solicitudes de patente de EE.UU. Nos. 10/296.084, 10/296.082 y 10/381.829; Las patentes de EE.UU. Nos. 4.906.706, 4.990.573, 5.064.910, 5.567.784, y 5.844.050; las Solicitudes de Patente Japonesa nº 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A. Es importante poner en contacto el polímero pseudo-vivo con los agentes de acoplamiento o funcionalizantes antes de poner en contacto la mezcla de polimerización con el terminador y el antioxidante. La cantidad de agente de acoplamiento o funcionalizante está preferiblemente en un intervalo de 0,01 a 100 moles, más preferiblemente de 0,1 a 50 moles, e incluso más preferiblemente de 0,2 a 25 moles por mol del compuesto lantánido.

Cuando la polimerización se ha detenido, el producto de cis-1,4-polidieno se puede recuperar de la mezcla de polimerización usando cualquier procedimiento convencional de desolventización y secado que se conocen en la técnica. Por ejemplo, el polímero se puede recuperar lo más convenientemente haciendo pasar el cemento de polímero a través de un aparato de husillo calentado adyacente (extrusor de desolventización), en el que las sustancias volátiles se eliminan mediante evaporación a temperaturas en el intervalo de 100 °C a 170 °C y presión atmosférica o subatmosférica. Este tratamiento sirve para eliminar el monómero sin reaccionar, el disolvente de bajo punto ebullición introducido con el catalizador, así como el terminador tal como agua introducido en exceso del requerido para la desactivación del catalizador. Alternativamente, el polímero también se puede recuperar sometiendo el cemento de polímero a desolventización con vapor de agua, seguido por secado de los grumos de polímero resultantes en un túnel de aire caliente. En cualquier caso, el monómero sin reaccionar se aísla y se recicla de vuelta al proceso. El contenido de las sustancias volátiles en el polímero seco está preferiblemente por debajo de 1% y más preferiblemente por debajo de 0,5% en peso del polímero.

El proceso de polimerización en masa de esta invención proporcionar estereoselectividad mejorada debido a la baja temperatura de operación, y por tanto los productos resultantes, tales como cis-1,4-polibutadieno, tienen un mayor contenido de enlaces cis-1,4 que la del polímero producido mediante polimerización en disolución a temperaturas elevadas. El enlace cis-1,4 es preferiblemente en exceso de 97%, más preferiblemente en exceso de 98%, e incluso más preferiblemente en exceso de 99%.

También, los polímeros se pueden sintetizar ventajosamente para tener un peso molecular medio numérico de 40.000 a 250.000, opcionalmente 60.000 a 200.000, y opcionalmente 80.000 a 150.000. Expresado de otra manera, estos polímeros se pueden caracterizar mediante una Viscosidad Mooney (ML1+4) de 10 a 80, opcionalmente 20 a 70, y opcionalmente 30 a 50. Además, la distribución de peso molecular de estos polímeros puede ser menor que 5, ventajosamente menor que 4, y más ventajosamente menor que 3.

Las características de los polímeros producidos según la invención les hacen ventajosos para un número de usos. Por ejemplo, el cis-1,4-polibutadieno presenta propiedades viscoelásticas excelentes y es particularmente útil en la fabricación de diversos componentes de neumáticos que incluyen, pero no se limitan a, cubiertas de neumáticos, bandas laterales, parte por debajo de la cubierta, y rellenos de lechos. El cis-1,4-polibutadieno se puede usar como la totalidad o parte del componente elastómero de un material para neumáticos. Cuando el cis-1,4-polibutadieno se usa 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. El cis-1,4-polibutadieno también se puede 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

Ejemplo 1

- 5 El reactor de polimerización incluía un cilindro 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 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 refrigeración con agua fría corriendo a su través. El calor de polimerización se disipó parcialmente mediante enfriamiento interno a través de un sistema condensador de reflujo, y parcialmente mediante enfriamiento externo a través de transferencia de calor a la camisa de enfriamiento.
- 10 El reactor se purgó a fondo con una corriente de nitrógeno seco, que a continuación se reemplazó por vapor de 1,3-butadieno cargando 65 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 que el monómero se mantuviera a temperatura constante a 32°C, se cargaron en el reactor
- 15 secuencialmente 1,9 mL de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M (DIBAH) en hexano y 11,4 mL de triisobutilaluminio 0,68 M (TIBA) en hexano, siendo la proporción molar de DIBAH a TIBA de 20:80, seguido de la adición de 4,5 mL de neodecanoato de neodimio (III) (NdV3) 0,054 M. Después de dejar la mezcla dentro del reactor envejeciera durante 5 minutos, se comenzó la polimerización cargando 4,9 mL de dicloruro de etilaluminio 0,10 M en hexano en el reactor. Después de 15 minutos desde su comienzo, la polimerización se paró diluyendo la mezcla de polimerización con 1360 g de hexano y dejando caer el lote a 11,4 l (3 galones) de isopropanol que contiene 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. El polímero coagulado se secó en un tambor. El rendimiento del polímero era 131,5 g (conversión del 10,1%). La viscosidad Mooney (ML1+4) del polímero se determinó que era de 30,6 a 100 °C usando un viscosímetro Mooney Monsanto con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de
- 20 cuatro minutos. Tal como se ha determinado por cromatografía de permeación de gel (GPC, del inglés Gel Permeation Chromatography), el polímero tenía un peso molecular promedio numérico (Mn) de 121.000, peso molecular promedio ponderal (Mw) de 362.000, y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3,0. El análisis del polímero por espectroscopía infrarroja indicaba un contenido de enlaces cis-1,4 de 98,7%, un contenido de enlaces trans-1,4 de 1,0%, y un contenido de enlaces 1,2 de 0,3%.
- 25 El % de conversión dividido por el tiempo de polimerización (es decir, el % de conversión/minuto) se puede tomar como una indicación aproximada de la actividad del catalizador, con un valor mayor de % de conversión/minuto correspondiente a una actividad catalítica mayor. El valor de viscosidad Mooney dividido por el % de conversión (es decir, ML1+4 / % de conversión) se puede tomar como una medida aproximada de la dependencia de la viscosidad Mooney en el % de conversión. Un valor mayor de ML1+4/% de conversión significa que el catalizador tiene una
- 30 tendencia mayor para producir un polímero de peso molecular elevado.
- 35

La carga de monómero, las cantidades y proporciones de los ingredientes del catalizador, el % de conversión, las propiedades del cis-1,4-polibutadieno resultante, así como los valores de % de conversión/minuto y ML1+4/% de conversión se suman en la Tabla I.

TABLA I

Ejemplo núm.	1	2	3	4	5
1,3-butadieno (g)	1302	1302	1302	1302	1302
NdV3 (mmol)	0,243	0,243	0,243	0,243	0,243
Proporción molar DIBAH/TIBA	20:80	25:75	0:100	0:100	100:0
Proporción molar Nd/Al/Cl	1:40:4	1:40:4	1:40:4	1:70:4	1:40:4
tiempo de polimerización (minutos)	15,0	18,0	18,0	14,7	23,0
% de conversión	10,1	12,1	8,6	10,1	11,2
% de conversión/Minuto	0,67	0,67	0,48	0,69	0,49
viscosidad Mooney (ML1+4)	30,6	26,1	67,4	22,8	6,3
ML1+4/% de conversión	3,03	2,16	7,84	2,26	0,56
M _n	121,000	123,000	171,000	115,000	36,000
M _w	362,000	395,000	452,00	348,000	322,000
MWD (M _w /M _n)	3,0	3,2	2,7	3,0	8,9

Ejemplo núm.	1	2	3	4	5
microestructura del polímero:					
contenido de enlaces cis-1,4 (%)	98,7	98,9	98,8	98,8	98,2
contenido de enlaces trans-1,4 (%)	1,0	0,9	1,0	0,9	1,3
contenido de enlaces 1,2 (%)	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5

Ejemplo 2

En el Ejemplo 2, el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se repitió excepto que se usaron 2,4 mL de DIBAH en hexano 1,0 M y 10,7 mL de TIBA 0,68 M en hexano como el agente alquilante para el sistema catalizador, siendo la proporción molar de DIBAH a TIBA 25:75. Los datos experimentales se suman en la Tabla I.

- 5 Los resultados obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 indican que el uso de una combinación de DIBAH y TIBA como el agente alquilante en el sistema catalizador es ventajoso por que se puede producir convenientemente cis-1,4-polibutadieno que tiene distribuciones más estrechas de peso molecular y viscosidades Mooney comercialmente deseables sin usar proporciones Al/Nd excesivamente elevadas.

Ejemplos 3 y 4 (Ejemplos Comparativos)

- 10 En los Ejemplos 3 y 4, el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se repitió excepto que se usó TIBA en lugar de la combinación de DIBAH y TIBA como el agente alquilante para el sistema catalítico. Los datos experimentales se suman en la Tabla I. Los resultados obtenidos en el Ejemplo 3 muestran que el uso de TIBA solo como el agente alquilante para el sistema catalizador basado en lantánido en la polimerización en masa a baja temperatura de 1,3-butadieno tiene la tendencia a generar cis-1,4-polibutadieno que tiene un peso molecular excesivamente elevado y una viscosidad Mooney elevada, como se ha indicado por el elevado valor de ML1+4/% de conversión. Los resultados obtenidos en el Ejemplo 4 muestran que se necesita una proporción molar Al/Nd muy elevada para reducir la viscosidad Mooney a un nivel comercialmente deseable.

Ejemplo 5 (Ejemplo Comparativo)

- 20 En el Ejemplo 5, el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se repitió excepto que se usó DIBAH en lugar de la combinación de DIBAH y TIBA como el agente alquilante para el sistema catalítico. Los datos experimentales se suman en la Tabla I. Los resultados obtenidos en el Ejemplo 5 muestran que el uso de DIBAH solo como el agente alquilante en el sistema catalítico es desventajoso por que da como resultado un polímero que tiene una distribución de peso molecular ancha indeseable de 8,9.

- 25 Además, una comparación de los resultados obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 con los obtenidos en los Ejemplos 3 y 5 indica que la combinación de TIBA y DIBAH proporciona un efecto sinérgico en términos de actividad catalítica. Concretamente, a la misma proporción molar Nd/Al/Cl de 1:40:4, el catalizador que usa una combinación de DIBAH y TIBA como el agente alquilante (Ejemplos 1 y 2) proporciona mayor actividad, lo que se indica mediante los valores más elevados de % de conversión/minuto, que el catalizador que usa TIBA solo como el agente alquilante (Ejemplo 3) o el catalizador que usa DIBAH solo como el agente alquilante (Ejemplo 5).

30

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir cis-1,4-polidienos, método que comprende las etapas de:

5 poner en contacto el monómero de dieno conjugado con un sistema catalizador basado en lantánido para formar un polímero, en donde dicha etapa de puesta en contacto tiene lugar en un sistema de polimerización en masa en donde el monómero sirve como un diluyente y el sistema incluye menos de 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de monómero, disolvente orgánico, y polímero resultante, en donde el sistema catalizador basado en lantánido es la combinación de o producto de reacción de (a) un compuesto lantánido, (b) un hidruro de organoaluminio, (c) un trihidrocarbilaruminio, y (d) un compuesto que contiene halógeno, en donde el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno, formando así cis-1,4-polibutadieno, caracterizado por que la proporción molar del hidruro de organoaluminio al trihidrocarbilaruminio es de 15:85 a 40:60.

2. Un método para producir polidienos, comprendiendo el proceso:

15 polimerizar un monómero de dieno conjugado empleando un sistema catalizador basado en lantánido, en donde la etapa de polimerización tiene lugar a una temperatura de 0° C a 50° C y una presión suficiente para mantener una mayoría del monómero en la fase líquida, en donde dicha etapa de polimerización tiene lugar en presencia de menos de 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total del monómero, disolvente orgánico, y polidieno resultante, y en donde el sistema catalizador basado en lantánido incluye la combinación de o producto de reacción de (a) un compuesto lantánido, (b) un hidruro de organoaluminio, (c) un trihidrocarbilaruminio, y (d) un compuesto que contiene halógeno;

caracterizado por que la proporción molar del hidruro de organoaluminio al trihidrocarbilaruminio es de 15:85 a 40:60.

20 3. Un método según la reivindicación 2, en donde el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno, formando así cis-1,4-polibutadieno.

4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la cantidad del compuesto lantánido es de 0,001 a 1 mmol por 100 gramos de monómero de 1,3-butadieno.

25 5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la proporción molar del hidruro de organoaluminio y el trihidrocarbilaruminio al compuesto lantánido es de 4:1 a 200:1.

6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde está presente cualquier disolvente orgánico en una cantidad de menos de 5% en peso de disolvente orgánico basada en el peso total del monómero, disolvente orgánico, y polímero resultante.

30 7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde dicho sistema catalizador basado en lantánido se prepara mediante la adición de forma separada del compuesto lantánido, el hidruro de organoaluminio, el trihidrocarbilaruminio y el compuesto que contiene halógeno al monómero.

8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde dicho sistema catalizador basado en lantánido se prepara mezclando previamente, fuera de la presencia del monómero, el compuesto lantánido, el hidruro de organoaluminio, el trihidrocarbilaruminio y el compuesto que contiene halógeno.

35 9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde dicho sistema catalizador basado en lantánido se prepara mezclando previamente el compuesto lantánido, el hidruro de organoaluminio, el trihidrocarbilaruminio y el compuesto que contiene halógeno en presencia de 1 a 500 moles de monómero de dieno conjugado por mol del compuesto lantánido.

40 10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicho sistema catalizador basado en lantánido se prepara combinando primero el compuesto lantánido con el hidruro de organoaluminio y el trihidrocarbilaruminio para formar una composición inicial, seguido de la combinación de la composición inicial con el compuesto que contiene halógeno.

45 11. Un método según la reivindicación 1 o cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, donde dicha etapa de poner en contacto el monómero de dieno conjugado con un sistema catalizador basado en lantánido ocurre dentro de un intervalo de temperatura de 10° C a 40° C,

12. Un método según la reivindicación 1 o cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, donde dicha etapa de poner en contacto el monómero de dieno conjugado con un sistema catalizador basado en lantánido ocurre a una presión en la que la mayoría del monómero está en la fase líquida.