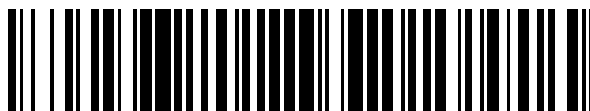


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 979**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/06** (2006.01)  
**C08L 15/00** (2006.01)  
**C08C 19/20** (2006.01)  
**C08F 4/44** (2006.01)  
**C08F 4/54** (2006.01)  
**C08C 19/44** (2006.01)  
**C08K 3/04** (2006.01)  
**B60C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2012 E 12708281 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2819853**

54 Título: **Proceso para producir polímeros de dieno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.12.2015**

73 Titular/es:

**TRINSEO EUROPE GMBH (100.0%)**  
**Zugerstrasse 231**  
**8810 Horgen, CH**

72 Inventor/es:

**RUEHMER, THOMAS D.;**  
**THIELE, SVEN;**  
**SCHMUDDE, ANKE y**  
**BELLGARDT, DIETER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 553 979 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 para producir polímeros de dieno

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir polímeros de dieno, en particular polímeros elastoméricos modificados, tal como caucho, en particular cis polibutadieno superior, que comprende las etapas de polimerizar uno o más monómeros de dieno en presencia de una composición catalizadora para proporcionar una mezcla de reacción, seguida de la adición de uno o más compuestos de alcoxisilano y la adición posterior de al menos un compuesto de tio. La presente invención se refiere además a polímeros de dieno que se pueden obtener según el proceso descrito en la presente memoria. Además, se describen productos que comprenden los polímeros de dieno. Los productos incluyen polímeros curados y formulaciones que comprenden polímeros curados y un relleno.

10 La preparación de polidienos basándose en catalizadores de Ziegler-Natta es conocida, y los polidienos correspondientes que incluyen cis polibutadieno superior se utilizan en muchas aplicaciones, por ejemplo, compuestos para cubiertas de neumáticos. Los procesos comunes producen polímeros, tal como, por ejemplo, polibutadieno que comprende cis-1,4-polibutadieno como la fracción principal de polímero en calidad comercial. Sin embargo, dichos procesos están asociados con determinadas desventajas, que incluyen reacciones secundarias, inclusive reacciones de transferencia de cadena durante la polimerización, y la necesidad de aditivos, por ejemplo, auxiliares de procesamiento después de la polimerización, particularmente durante la formación (mezcla reactiva) de composiciones de relleno de polímero. También puede afectarse el procesamiento de los polímeros de dieno en el transcurso del proceso de fabricación de los polímeros. A menudo las viscosidades elevadas de la solución de polímero requiere la reducción de la concentración del polímero en solución. Además, se observan propiedades de polímero, tal como, por ejemplo, flujo en frío no deseado, y el comportamiento durante el procesamiento a menudo es insuficiente.

15 La técnica anterior intenta abordar estos problemas mediante el control de la temperatura, el uso de componentes catalizadores especiales y la adición de compuestos de azufre. Estos procesos, sin embargo, producen un aumento del consumo de energía durante la fabricación y conversión, propiedades de polímero inferiores u olores no placenteros. Por lo tanto, los esfuerzos de la técnica anterior se han dirigido a medios alternativos. Especialmente, EP 0 707 017 A1 considera un proceso para producir cauchos de dieno mediante la polimerización con catalizadores de Nd. El proceso descrito en esta solicitud polimeriza de forma adiabática los dienos a temperaturas de -20°C a 150°C en presencia de un disolvente orgánico inerte. El proceso comprende la etapa de convertir la mezcla de reacción desde presión reducida hasta presión atmosférica, seguido de un tratamiento con dicloruro de disulfuro, dicloruro de azufre o cloruro de tienilo. Los resultados obtenidos según EP 0 707 017 A1 tampoco son satisfactorios. En particular, los polímeros obtenidos según este proceso aún carecen de comportamiento de procesamiento beneficioso, y las propiedades de rendimiento de los productos que comprenden estos polímeros de la técnica anterior también pueden necesitar ser mejoradas.

20 Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar un proceso mejorado para la producción de polímeros de dieno que permita la preparación de polímeros, en particular cauchos, con un comportamiento de procesamiento favorable. En este contexto, un comportamiento de procesamiento favorable se refiere a un mezclado fácil y rápido de los polímeros, por ejemplo, en formulaciones de compuestos de caucho que incluyen rellenos. Es un objeto adicional de la invención proporcionar polímeros que permitan la preparación de productos, tales como neumáticos, que tengan propiedades de rendimiento satisfactorias. Las propiedades de rendimiento típicas se relacionan con propiedades de histéresis que incluyen valores de tangente de delta a 60°C (como indicador de resistencia a la rodadura de laboratorio), 0°C (como indicador de adherencia en húmedo) y -10°C (como indicador de adherencia al hielo), pero también puede incluir módulo dinámico y abrasión. A este respecto, se ha observado que los polímeros de dieno lineales de peso molecular elevado presentan un equilibrio adecuado en términos de resistencia a la rodadura, adherencia en húmedo y resistencia a la abrasión en formulaciones de caucho curado que comprenden un relleno. Los polímeros de dieno lineales de peso molecular elevado, sin embargo, están asociados con viscosidades de solución de polímero elevadas en comparación con los polímeros ramificados de peso molecular medio ponderado (Mw) idéntico. Además, una vez que se encuentran libres de disolvente, estos polímeros lineales son más difíciles de mezclar con rellenos en comparación con los polímeros ramificados.

25 Por consiguiente, existe una necesidad adicional de obtener polímeros que combinen los aspectos positivos de los polímeros ramificados y lineales. Particularmente, sería deseable proporcionar polímeros de dieno con viscosidades de solución mejoradas y características de procesamiento mejoradas cuando se mezcla con rellenos sin impactar, al menos de manera significativa, la histéresis y las propiedades de desgaste de las formulaciones de caucho curado que comprenden el polímero y el relleno.

30 En un primer aspecto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a un proceso para producir un polímero de dieno, en donde el proceso comprende las siguientes etapas en este orden:

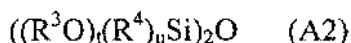
55 i) Polimerizar uno o más monómeros de dieno en presencia de una composición catalizadora para proporcionar una mezcla de reacción; en donde la composición catalizadora comprende uno o más de un compuesto de carboxilato, un fosfato de alquilo, un fosfito de alquilo, un alcoholato, una amida y un hidrocarbilo de un elemento de tierras raras que tenga un número atómico de 57 a 71 en la tabla periódica, y al menos un compuesto activador, o un producto de

reacción del al menos un compuesto activador y el compuesto de carboxilato, fosfato de alquilo, fosfito de alquilo, alcoholato, amida y/o hidrocarbilo del elemento de tierras raras;

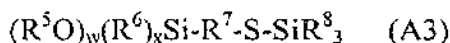
ii) Agregar a la mezcla de reacción uno o más compuestos de alcoxisilano seleccionados de los compuestos representados por las siguientes fórmulas, (A1), (A2), (A3), (A4) y (A5):



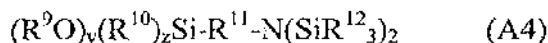
- 5 en donde en la fórmula (A1): Si es silicio y O es oxígeno;  
s es un número entero seleccionado de 1 y 2;  
con la condición de que si s es 1, entonces q es un número entero seleccionado de 2, 3 y 4; r es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2; y q + r = 4;
- 10 y si s es 2, entonces q es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3; r es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2; y q + r = 3;



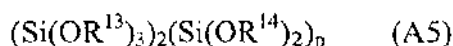
- en donde en la fórmula (A2): Si y O son como se definió anteriormente;  
t es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3;
- 15 u es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2;  
y t + u = 3;



- en donde en la fórmula (A3): Si y O son como se definió anteriormente y S es azufre;  
w es un número entero seleccionado de 2 y 3;
- 20 x es un número entero seleccionado de 0 y 1;  
y w + x = 3;



- en donde en la fórmula (A4): Si y O son como se definió anteriormente y N es nitrógeno;  
y es un número entero seleccionado de 2 y 3;
- 25 z es un número entero seleccionado de 0 y 1;  
e y + z = 3;



- en donde en la fórmula (A5): Si y O son como se definió anteriormente;  
p es un número entero seleccionado de 1 a 10;
- 30 y en donde R1, R2, R3, R4, R5, R6, R8, R9, R10, R12, R13 y R14 en las formulas (A1) a (A5) anteriormente se seleccionan independientemente de: arilo (C6-C21), alquilarilo (C7-C22) y alquilo (C1-C16); y R7 y R11 en las fórmulas (A3) y (A4) son independientemente un grupo arilo (C6-C21) divalente, un grupo alquilarilo (C7-C22) divalente o un grupo alquilenilo (C1-C16) divalente;

- iii) Agregar  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$ ,  $SOCl_2$ ,  $S_2Br_2$ ,  $SOBr_2$  o una mezcla de estos a la mezcla de reacción; y
- iv) agregar opcionalmente un agente prótico a la mezcla de reacción de manera de desactivar el catalizador u otros componentes del proceso.

5 Se ha descubierto que llevar a cabo el proceso en el orden descrito anteriormente produce un polímero, especialmente caucho, con propiedades superiores en comparación con otros polímeros, especialmente cauchos, que se obtienen según procedimientos estándar. Las propiedades mejoradas incluyen viscosidades de solución reducidas en comparación con polímeros lineales de dieno de peso molecular  $M_w$  similar.

10 Esto permite un mejor procesamiento de los polímeros en una planta de fabricación de polímeros. Por ejemplo, puede aumentar el rendimiento de producción. De manera sorprendente, el proceso según la invención proporciona polímeros que presentan la mejora antencionada sin perder otras características deseables. En particular, sorprendentemente las viscosidades de Mooney de las composiciones de polímero obtenidas al mezclar los polímeros según la invención con rellenos pueden mantenerse en valores de viscosidad de Mooney menores en comparación con las viscosidades de Mooney de composiciones de polímero realizadas mediante el uso de polímeros del estado de la técnica y rellenos, siempre que las viscosidades de Money de los polímeros comparados estuvieran en un intervalo similar.

15 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a los polímeros de dieno que se pueden obtener según el proceso descrito en la presente memoria. En un tercer aspecto, la invención se refiere además a productos que comprenden el polímero de dieno descrito anteriormente. Los productos incluyen polímeros curados y formulaciones que comprenden polímeros curados y un relleno.

20 La composición catalizadora usada en el proceso según la invención puede comprender al menos un compuesto de un elemento de tierras raras, así como un compuesto activador, en donde el al menos un compuesto del elemento de tierras raras se selecciona de carboxilatos, fosfatos de alquilo, fosfitos de alquilo, alcoholatos, amidas e hidrocarbilos de un elemento de tierras raras que tenga un número atómico de 57 a 71 en la tabla periódica. O la composición catalizadora puede comprender un producto de reacción del al menos un compuesto activador y el al menos un compuesto de elemento de tierras raras.

25 El elemento de tierras raras en el compuesto de elemento de tierras raras se selecciona preferiblemente de neodimio, praseodimio, cerio, lantano, gadolinio y disprosio, o una combinación de estos. En una realización más preferida, el elemento de tierras raras comprende neodimio.

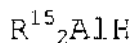
30 El compuesto de tierras raras puede seleccionarse de una amplia variedad de carboxilatos, fosfatos de alquilo, fosfitos de alquilo, alcoholatos, amidas e hidrocarbilos. Los ejemplos preferidos de carboxilatos incluyen octanoatos (tal como 2-etil-hexanoato), decanoatos, naftenatos, versatato y neodecanoato. Los carboxilatos preferidos incluyen versatato y neodecanoato.

35 En una realización preferida, el elemento de tierras raras compuesto versatato de neodimio o neodecanoato de neodimio, preferiblemente  $(\text{versatato})_3$  o  $(\text{neodecanoato})_3$  de neodimio.

40 El compuesto activador de la composición catalizadora, como se emplea en la presente memoria invención, comprende preferiblemente un ácido de Lewis. El ácido de Lewis puede elegirse de una amplia variedad de ácidos de Lewis, tales como haluros de alquil aluminio, cloruros de alquilo, clorosilanos y otros cloruros metálicos. En una realización más preferida, el ácido de Lewis es un cloruro o bromuro de alquil aluminio seleccionado de cloruro o bromuro de dialquil aluminio, y dicloruro o dibromuro de alquil aluminio. Los ejemplos adecuados de cloruros de alquil aluminio incluyen cloruro de dietil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, dicloruro de alquil aluminio, así como cloruro de di-iso-butil aluminio, sesquicloruro de di-iso-butil aluminio, dicloruro de iso-butil aluminio, cloruro de di-iso-propil aluminio, sesquicloruro de iso-propil aluminio y dicloruro de iso-propil aluminio. Los ejemplos de bromuros de alquil aluminio incluyen bromuro de dietil aluminio, sesquibromuro de etil aluminio, dibromuro de alquil aluminio, así como bromuro de di-iso-butil aluminio, sesquibromuro de di-iso-butil aluminio, dibromuro de iso-butil aluminio, bromuro de di-iso-propil aluminio, sesquibromuro de isopropil aluminio y dibromuro de iso-propil aluminio. En una realización particularmente preferida, el ácido de Lewis se selecciona de cloruro de dietil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, dicloruro de etil aluminio, cloruro de iso-butil aluminio, sesquicloruro de iso-butil aluminio, dicloruro de iso-butil aluminio, cloruro de di-isopropil aluminio, sesquicloruro de iso-propil aluminio y dicloruro de iso-propil aluminio, en donde el cloruro de dietil aluminio es particularmente preferido.

50 Los haluros de alquil aluminio como compuestos activadores se usan típicamente en una cantidad tal que la relación del compuesto de tierras raras/haluro de alquil aluminio sea de 1:1 a 1:3, basado en la cantidad molar del elemento de tierras raras y los equivalentes molares del haluro. Preferiblemente, la relación es de 1:2 a 1:3.

En una realización preferida adicional, el compuesto activador de la composición catalizadora comprende uno o más hidruros de dialquil aluminio según la fórmula general (A6) y al menos uno de los ácidos de Lewis anteriores:



(A6)

en donde ambos grupos  $R^{15}$  en fórmula (A6) son independientemente grupos alquilo  $C_{1-10}$ . Preferiblemente, cada  $R^{15}$  es un grupo alquilo  $C_{2,6}$ , más preferiblemente un grupo alquilo  $C_{3,4}$ . Los ejemplos particularmente preferidos de  $R^{15}$  son iso-propilo e isobutilo.

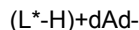
- 5 El hidruro de dialquil aluminio según la fórmula (A6) se usa típicamente en una cantidad tal que la relación molar del hidruro de dialquil aluminio/elemento de tierras raras sea de 3:1 a 30:1, preferiblemente de 5:1 a 15:1.

Los compuestos activadores adicionales que pueden usarse como una alternativa o además del al menos un compuesto activador anterior son combinaciones de ácidos de Lewis neutros opcionales, especialmente la combinación de un compuesto de dialquil aluminio que tenga de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo con uno o más compuestos de ácido de Lewis del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo  $C_{1-30}$ , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)boro o aluminio halogenados que tengan de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio, combinaciones adicionales de dichas mezclas de ácido de Lewis neutro con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio, con un alumoxano polimérico u oligomérico. Un beneficio según la presente invención es el descubrimiento de que la activación de catalizador más eficaz mediante el uso de dicha combinación de tris(pentafluorofenil)borano/alumoxano ocurre a niveles reducidos de alumoxano. Las relaciones molares preferidas del complejo metálico:tris(pentafluorofenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:5, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:3. El uso sorprendentemente eficaz de niveles bajos de alumoxano con la presente invención permite la producción de polímeros de dieno con eficacias catalíticas elevadas utilizando una cantidad menor del costoso activador de alumoxano. De manera adicional, se obtienen polímeros con niveles bajos de residuo de aluminio, y por lo tanto, con una transparencia mayor.

Los compuestos activadores que forman iones adecuados útiles como activadores, en una realización de la presente invención, comprenden un catión que es un ácido capaz de donar un protón y un anión compatible, no coordinante o muy poco coordinante. Como se emplea en la presente memoria, la expresión "no coordinante" significa un anión o sustancia que no se coordina con el complejo precursor que contiene metal y el derivado catalítico de este, o que solamente es muy poco coordinante con dichos complejos, por lo tanto, permanece lo suficientemente lábil como para ser desplazado por una base de Lewis, tal como un monómero de olefina, de una manera tal que pueda continuar la polimerización. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que cuando cumple la función de anión que equilibra la carga en un complejo metálico catiónico no transfiere un sustituyente aniónico o un fragmento de este a dicho catión, mediante lo cual se forma un complejo neutro. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando el complejo formado inicialmente se descompone y no interfieren con la polimerización posterior deseada u otros usos del complejo.

Los aniones preferidos son los que contienen un único complejo de coordinación que comprende un metal que tiene carga o un núcleo metaloide cuyo anión es capaz de equilibrar la carga de la especie catalizadora activa (el catión metálico) que puede formarse cuando los dos componentes se combinan. También, dicho anión debería ser lo suficientemente lábil como para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y no saturados de manera acetilénica u otras bases de Lewis neutras, tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, de modo no taxativo, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, de modo no taxativo, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un único átomo metálico o metaloide, obviamente, son conocidos en la técnica y muchos de estos están disponibles comercialmente, particularmente dichos compuestos que contiene un único átomo de boro en la parte aniónica.

Preferiblemente, dichos activadores pueden estar representados por la siguiente fórmula general:



en donde:

- 45  $L^*$  es una base neutra de Lewis;

$(L^*-H)^+$  es un ácido de Brønsted;

$Ad^-$  es un anión no coordinante compatible que tiene una carga  $d^-$ , y

$d$  es un número entero de 1 a 3.

Más preferiblemente,  $Ad^-$  corresponde a la fórmula:

- 50  $[M^*Q_4]^-$ ;

en donde:

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

5 Q, independientemente en cada aparición, se selecciona radicales de hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, halocarbilo, óxido de hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con organometal, hidrocarbilo sustituido con organometaloide, halohidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con halohidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido con halocarbilo, y sililhidrocarbilo sustituido con halo (inclusive radicales de hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbilo perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado), en donde dicha Q tiene hasta 20 átomos de carbono, con la condición de que no más de una aparición de Q sea haluro. Los ejemplos de grupos Q de óxido de hidrocarbilo se describen en la patente estadounidense n.º 5.296.433.

10 En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A-. Los catalizadores activadores que comprenden boro que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de la presente invención pueden estar representados por la siguiente fórmula general:

$(L^*-H)^+ (BQ_4)^-$ ;

en donde:

$(L^*-H)^+$  es como se definió anteriormente;

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

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

20 Incluso más preferiblemente, Q es en cada aparición un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo o nonafluorobifenilo. Los aniones de  $BQ_4^-$  preferidos son metiltris(pentafluorofenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato o tetrakis(nonafluorobifenil)borato.

25 Los ejemplos ilustrativos, no taxativos, de compuestos de boro que pueden usarse como catalizador activador en la preparación de los catalizadores mejorados de la presente invención son sales de amonio trisustituido, tales como: tetrafenilborato de trimetilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de metilidodecylamonio, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de metiltetradecilamonio, tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio, tetrafenilborato de N,N,-2,4,6-pentametilanilinio), bis(7,8-dicarbundecaborato) de N,N-dimetil anilinio cobaltato (III), tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(tetradecil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N,-2,4,6-pentametilanilinio), tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio y tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N,2,4,6-pentametilanilinio); sales de dialquil amonio, tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(tetradecil)amonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitclohexilamonio; sales de fosfonio trisustituido, tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)fosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tris(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

35 Los ejemplos de sales de tetrakis(pentafluorofenil)borato son complejos de amonio mono, di y trisustituido, especialmente complejos de alquilo C14-C20 amonio, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(tetradecil)amonio o mezclas que los incluyan. Dichas mezclas incluyen cationes de amonio protonado derivados de aminas que comprenden dos grupos alquilo C14, C16 o C18 y un grupo metilo. Dichas aminas están disponibles en Witco Corp., con el nombre comercial Kemamine™ T9701, y en Akzo-Nobel con el nombre comercial Armeen™ M2HT.

45 Los ejemplos de activadores catalizadores de la presente incluyen los antencionados trihidrocarbilonios, especialmente sales de metilbis(tetradecil)amonio o metilbis(octadecil)amonio de: bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinide, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbenzimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)benzimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolida,

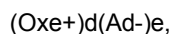
bis(tris(pentafluorofenil)aluxnano)-2-undecilimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-dimetilbenzimidazolida y bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-bis(undecil)benzimidazolida. Los cocatalizadores activadores antemencionados fueron descritos previamente con respecto a diferentes complejos metálicos en la siguiente referencia: EP 1 560 752 A1.

10 Otra sal de amonio adecuada, especialmente para su uso en las composiciones heterogéneas de catalizador, se forma al reaccionar un compuesto organometálico, especialmente un compuesto de tri(alquil C1-6)aluminio con una sal de amonio de un compuesto de hidroxiariltris(fluoroaril)borato. El compuesto resultante es un compuesto de organometaloxiariltris(fluoroaril)borato que generalmente no es soluble en líquidos alifáticos. Los ejemplos de compuestos adecuados incluyen el producto de reacción de un compuesto de tri(alquil C1-6)aluminio con la sal de amonio de hidroxiariltris(aril)borato. Los hidroxiariltris(aril)boratos adecuados incluyen las sales de amonio, especialmente las sales antemencionadas de alquil amonio de cadena larga de:

15 tris(pentafluorofenil)borato de (4-dimetilaluminumoxifenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dimetilaluminumoxi-3,5-di(trimetilsilil)fenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dimetilaluminumoxi-3,5-di(t-butil)fenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dimetilaluminumoxibencilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dimetilaluminumoxi-3-metilfenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dimetilaluminumoxi-tetrafluorofenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (5-dimetilaluminumoxi-2-naftilo), tris(pentafluorofenil)borato de 4-(4-dimetilaluminumoxifenil)fenilo, tris(pentafluorofenil)borato de 4-(2-(4-(dimetilaluminumoxifenil)propane-2-il)feniloxi), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dietilaluminumoxifenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dietilaluminumoxi-3,5-di(trimetilsilil)fenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dietilaluminumoxi-3,5-di(t-butil)fenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dietilaluminumoxibencilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dietilaluminumoxi-3-metilfenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-dietilaluminumoxi-tetrafluorofenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (5-dietilaluminumoxi-2-naftilo), tris(pentafluorofenil)borato de 4-(4-dietilaluminumoxifenil)fenilo, tris(pentafluorofenil)borato de 4-(2-(4-(dietilaluminumoxifenil)propan-2-il)feniloxi), tris(pentafluorofenil)borato de (4-diisopropilaluminumoxifenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-diisopropilaluminumoxi-3,5-di(trimetilsilil)fenil)-tris(pentafluorofenil)borato, tris(pentafluorofenil)borato de (4-diisopropilaluminumoxibencilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-diisopropilaluminumoxi-3-metilfenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (4-diisopropilaluminumoxi-tetrafluorofenilo), tris(pentafluorofenil)borato de (5-diisopropilaluminumoxi-2-naftilo), tris(pentafluorofenil)borato de 4-(4-diisopropilaluminumoxifenil)fenil, y tris(pentafluorofenil)borato de 4-(2-(4-(diisopropilaluminumoxifenil)propan-2-il)feniloxi).

Los compuestos de amonio especialmente preferidos son tris(pentafluorofenil)borato de (4-dietilaluminiooxifenil) de metildi(tetradecil)amonio, tris(pentafluorofenil)borato de (4-dietilaluminiooxifenil) de metildi(hexadecil)amonio, tris(pentafluorofenil)borato de (4-dietilaluminiooxifenil) de metildi(octadecil)amonio y mezclas de estos. Los complejos antemencionados se describen en las patentes estadounidenses n.º 5.834.393 y 5.783.512.

40 Otro compuesto activador formador de iones adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representada por la fórmula:



en donde

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

45 d es un número entero de 1 a 3;

e es un número entero de 1 a 3; y

Ad<sup>-</sup> es como se describió previamente.

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferroceno, ferroceno sustituido con hidrocarbilo, Pb<sup>+2</sup> o Ag<sup>+</sup>. Las realizaciones preferidas de Ad<sup>-</sup> incluyen los aniones definidos previamente con respecto al ácido de Brønsted que contiene cocatalizadores activadores, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

50

Otro compuesto activador formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión de carbenio y un anión compatible no coordinante representada por la fórmula:



en donde:

@+ es un ión carbenio C1-20; y

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

5 Los cocatalizadores activadores de sal de carbenio preferidos son tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilio, tetrakis(nonafluorobifenil)borato de trifenilmetilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritolilmetilio y aductos sustituidos con éter de estos.

Los compuestos activadores también pueden utilizarse en combinación. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un compuesto de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)borano que tenga de 1 a 4 carbonos en cada grupo hidrocarbilo con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

10 La relación molar del compuesto de elemento de tierras raras/el al menos un compuesto activador oscila típicamente entre 1:10.000 y 10:1, preferiblemente entre 1:5000 y 10:1, más preferiblemente entre 1:2500 y 1:1.

El alumoxano, cuando se usa solo como compuesto activador, se emplea preferiblemente con una relación molar elevada, generalmente de al menos 50 veces la cantidad del compuesto de elemento de tierras raras en base molar. Cuando se utiliza tris(pentafluorofenil)borano como compuesto activador, se emplea preferiblemente con una relación molar respecto al compuesto de elemento de tierras raras de 0.5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, más preferiblemente de 1:1 a 5:1.

Si el compuesto formador de iones antemencionado que comprende un anión compatible no coordinante o muy poco coordinante se emplea como un compuesto activador, es preferible que el compuesto de elemento de tierras raras según la invención esté alquilado. Se prefieren los activadores que comprenden boro.

20 Los compuestos de activación adicionales para su uso en la presente memoria son combinaciones de ácidos de Lewis neutros opcionales, especialmente la combinación de un compuesto de trialquil aluminio que tenga de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo con uno o más compuestos de ácido de Lewis del grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C1-30, especialmente compuestos de tetrakis(hidrocarbilo)boro o aluminio halogenados que tengan de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(3,5- bis(trifluorometil)fenil)borato, combinaciones adicionales de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato o tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, con un alumoxano oligomérico o polimérico. Un beneficio según la presente invención es el descubrimiento de que la activación de catalizador más eficaz mediante el uso de dicha combinación de tetrakis(pentafluorofenil)borato/alumoxano ocurre a niveles reducidos de alumoxano.

30 Las relaciones molares preferidas del compuesto de tierras raras:tetrakis(pentafluorofenil)borato:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:1000, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:500. El uso sorprendentemente eficaz de niveles bajos de alumoxano con la presente invención permite la producción de polímeros de dieno con eficacias catalíticas elevadas utilizando una cantidad menor del costoso activador de alumoxano. De manera adicional, se obtienen polímeros con niveles bajos de residuo de aluminio, y por lo tanto, con una transparencia mayor. Las relaciones molares preferidas del complejo metálico:tetrakis(pentafluorofenil)borato:ácidos de Lewis neutros opcionales, especialmente compuestos de hidruro de dialquil aluminio o trialquil aluminio, son de 1:1:10 a 1:10:1000, más preferiblemente de 1:1:20 a 1:5:500. También en este caso se obtienen los polímeros con niveles bajos de residuo de aluminio, y por lo tanto, con una transparencia mayor.

40 La composición catalizadora usada en el proceso según la invención comprende al menos uno de los compuestos de elemento de tierras raras mencionados anteriormente, así como al menos uno de los compuestos activadores identificados anteriormente, o la composición catalizadora puede comprender un producto de reacción del compuesto activador y el compuesto de elemento de tierras raras.

45 La composición catalizadora puede formarse, por ejemplo, *in situ* en el reactor de polimerización mediante la adición de los componentes individuales de la composición catalizadora (es decir, el compuesto de elemento de tierras raras y el al menos un compuesto activador) a una solución de los monómeros. La expresión "*in situ*" en el contexto de la presente invención significa que la composición catalizadora no es aislada antes de su uso. Para dicha formación, al menos un componente de la composición catalizadora se agrega individualmente. Si la composición catalizadora comprende un hidruro de dialquil aluminio según la fórmula general (A6) y un cloruro de alquil aluminio como un ácido de Lewis, entonces puede ser preferible, por ejemplo, agregar el compuesto de elemento de tierras raras y el hidruro de alquil aluminio al reactor de polimerización que comprende el ácido de Lewis y una solución de monómeros. De todos modos, se deberá entender que debería haber presentes al menos tres equivalentes molares de un monómero de dieno conjugado antes de agregar el compuesto activador al compuesto de elemento de tierras raras, de manera de evitar la desactivación del catalizador.

55 Puede formarse una composición catalizadora, por ejemplo, *in situ* en el reactor de polimerización, por ejemplo, mediante la puesta en contacto del compuesto de elemento de tierras raras y el compuesto activador en un soporte, tal como un portador. El soporte (mencionado de aquí en adelante como "portador") puede elegirse de entre: arcilla, sílice, carbón (carbono activado), grafito, arcilla expandida, grafito expandido, negro de carbón, silicatos estratificados y óxido de aluminio. Las arcillas y silicatos estratificados incluyen, de modo no taxativo, magadiita, montomilonita,



hectorita, sepiolita, atapulguita, semctita y laponita. Las composiciones catalizadoras respaldadas por la invención pueden prepararse mediante varios métodos. Por ejemplo, el compuesto de elemento de tierras raras y opcionalmente el compuesto activador pueden combinarse antes de la adición del material de soporte. Tal como se discute en la presente memoria más adelante, la mezcla puede prepararse en una solución convencional mediante el uso de un disolvente. El disolvente también es preferiblemente adecuado para su uso como un diluyente de polimerización para la polimerización de fase líquida de un monómero de olefina. De manera alternativa, el compuesto activador puede colocarse en el material de soporte seguido por la adición del compuesto de elemento de tierras raras o, a la inversa, el compuesto de elemento de tierras raras puede aplicarse al material de soporte seguido por la adición del compuesto activador. El catalizador puede sostenerse en el material portador mediante el uso de técnicas tales como inmovilización de fase sólida (SPI, por sus siglas en inglés) descrito por H.C.L. Abbenhuis en *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 356-58 y por M. Buisio et al., en *Microporous Mater.*, 5 (1995) 211 y por J.S. Beck et al., in *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834, así como impregnación de volumen de poro (PVI, por sus siglas en inglés) (ver WO 97/24344). El aislamiento del portador impregnado puede realizarse mediante filtración o mediante remoción del material volátil presente (es decir, disolvente) a presión reducida o mediante calentamiento.

El soporte, de estar presente, se emplea preferiblemente en una cantidad para proporcionar una relación de peso de composición catalizadora (basada en metal):soporte de 1:100.000 a 1:10, más preferiblemente de 1:50.000 a 1:20, y más preferiblemente de 1:10.000 a 1:30.

En lugar de formar la composición catalizadora *in situ*, la composición catalizadora puede también preformarse, por ejemplo, al someter el compuesto de elemento de tierras raras y el compuesto activador a una reacción de envejecimiento en un reactor de envejecimiento, en donde una cantidad limitada de dieno se agrega a la mezcla del compuesto de elemento de tierras raras y el compuesto activador.

La composición catalizadora puede formarse en un medio de reacción o disolvente no interferente adecuado, a una temperatura de -78°C a 250°C, preferiblemente de -5°C a 160°C, más preferiblemente de 10°C a 110°C. Los medios de reacción para la formación de la composición catalizadora son halohidrocarburos e hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena recta y ramificada, tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de estos, hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tal como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y mezclas de estos; hidrocarburos clorados, fluorados o clorofluorados, tal como cloroformo, diclorometano, clorobenceno, diclorobenceno y alcanos C4-10 perfluorados; compuestos aromáticos sustituidos con hidrocarbilo y aromáticos, tal como benceno, tolueno, xileno y estireno. Si la composición catalizadora no se forma *in situ*, el medio de reacción usado para formar la composición catalizadora es, en una opción preferida, el mismo medio de reacción que el usado en la etapa i) de polimerización, lo cual elimina la necesidad de un sistema secundario de disolvente.

Si la composición catalizadora no se forma *in situ*, el medio de reacción usado para formar la composición catalizadora puede entonces, en otra opción preferida, corresponder a uno de los disolventes usados en el medio de reacción en la etapa i) de polimerización, lo cual elimina la necesidad de un sistema secundario de disolvente.

Las composiciones catalizadoras preparadas por separado o preformadas pueden almacenarse a temperatura ambiente o incluso a temperaturas elevadas, tal como, por ejemplo, de modo no taxativo, 50°C, en estado sólido durante períodos extendidos de tiempo. Además, las soluciones de las composiciones catalizadoras pueden almacenarse a temperatura ambiente antes de su uso. Esto aumenta en gran medida la flexibilidad de producción en una planta industrial. Una composición catalizadora preparada por separado (o preformada) usualmente no requiere una etapa de envejecimiento separada y, si se desea emplear una etapa de envejecimiento opcional, de manera ventajosa no requiere etapas de envejecimiento largas. En caso de un catalizador preformado, es posible comenzar la etapa de polimerización mediante la adición de la composición catalizadora y el uno o más monómeros de dieno en cualquier orden dentro del reactor de polimerización. La polimerización puede comenzarse, por ejemplo, ya sea mediante la adición de la composición catalizadora al monómero o mediante la adición del uno o más monómeros de dieno como el último componente. De manera alternativa, la composición catalizadora, es decir, sus componentes individuales (inclusive el compuesto de elemento de tierras raras y el compuesto activador) o un producto de reacción de esta, o una solución de esa, puede alimentarse al reactor de polimerización de manera simultánea durante la adición del uno o más monómeros de dieno.

En el proceso de polimerización, la composición catalizadora se usa en una cantidad catalíticamente eficaz, es decir, cualquier cantidad que resulte eficazmente en la formación de un polímero. Dichas cantidades pueden ser determinada fácilmente mediante experimentación de rutina por el experto en la técnica, pero la relación molar de la composición catalizadora:monómeros de dieno típicamente se encuentra entre  $10^{-12}$ :1 a  $10^{-1}$ :1, más preferiblemente de  $10^{-12}$ :1 a  $10^{-3}$ :1.

La composición catalizadora también puede utilizarse en combinación con un al menos un catalizador de polimerización homogéneo o heterogéneo en el mismo reactor o en reactores separados conectados en serie o en paralelo para preparar mezclas de polímero que tengan propiedades deseadas, tal como, por ejemplo, una distribución de peso molecular diferente, inclusive una distribución de peso molecular bimodal. Un ejemplo de dicho proceso se describe en WO 94/00500, equivalente al n.º de serie estadounidense 07/904.770, así como la patente estadounidense n.º 5.844.045. En el caso de polimerizaciones del tipo solución o suspensión, tal como se describe en

la presente memoria más adelante, la cantidad de metal de tierras raras comprendida en la composición catalizadora que será usada generalmente es tal que su concentración en el disolvente o agente de dispersión sea de  $10^{-8}$  -  $10^{-3}$  mol/L, preferiblemente  $10^{-7}$  -  $10^{-4}$  mol/L.

5 La etapa i) de polimerización del al menos un monómero de dieno se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de entre -50 y +250°C, preferiblemente entre -5 y +160°C, más preferiblemente entre 10°C y 110°C.

En general, la homo y copolimerización de los monómeros de dieno conjugado puede lograrse en condiciones conocidas en la técnica para reacciones de polimerización del tipo de Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, tal como a temperaturas de -50 a 250°C. La polimerización se lleva a cabo generalmente en condiciones de polimerización discontinua, continua o semicontinua. EL proceso de polimerización puede llevarse a cabo como una polimerización de fase gaseosa (por ejemplo, en un reactor de lecho fluidizado o de lecho agitado), como una polimerización de solución, en donde el homopolímero o copolímero formado es sustancialmente soluble en la mezcla de reacción, una polimerización en suspensión, en donde el polímero formado es sustancialmente insoluble en el medio de reacción, como una polimerización en polvo de fase sólida o como un proceso llamado de polimerización en masa, en donde un exceso de polímero que será polimerizado se usa como el medio de reacción. Preferiblemente, el proceso según la presente invención se lleva a cabo en condiciones de polimerización en solución o en masa. La polimerización puede llevarse a cabo en uno o más reactores de agitación continua o reactores de fase de gas, de lecho fluidizado, conectados en serie o en paralelo. Puede agregarse el monómero y/o disolvente al reactor, tal como se conoce en la técnica. Se prefiere un proceso continuo, en cuyo caso, se proporciona de manera ventajosa, por ejemplo, una mezcla de los componentes de reacción que incluyen la composición catalizadora, el disolvente y dienos, de manera sustancialmente continua o a intervalos frecuentes al sistema de reactor, y la polimerización se monitorea de manera continua de manera de asegurar una reacción eficaz y la producción del producto deseado, que se retira de forma continua. Por ejemplo, es conocido que muchos catalizadores de coordinación y composiciones catalizadoras compatibles para los procesos de polimerización son altamente sensibles, en grados diferentes, a contaminantes catalizadores, tales como agua, oxígeno, óxidos de carbono, compuestos acetilénicos y compuestos de azufre. La introducción de dichos compuestos puede dar como resultado una alteración en el reactor y a la producción de un producto inferior. Típicamente, pueden usarse sistemas de monitoreo y control por computadora para mantener las variables de proceso dentro de límites aceptables, a menudo mediante la medición de variables de polímero, tales como temperatura, viscosidad, peso molecular, velocidades de flujo o productividad de catalizador. Si el proceso de polimerización se lleva a cabo en condiciones de polimerización de suspensión o fase gaseosa, en donde las temperaturas están típicamente por debajo de los 150°C.

La polimerización se puede llevar a cabo a presión atmosférica, a presión subatmosférica o a presión elevada de hasta 500 MPa o incluso mayor, de forma continua o discontinua. Preferiblemente, la homo o copolimerización se lleva a cabo a una presión de 0,01 a 500 MPa, más preferiblemente a una presión de 0,01 a 10 Mpa, más preferiblemente a una presión de 0,1 a 2 MPa. Las polimerizaciones de suspensión o solución normalmente se llevan a cabo a presiones relativamente bajas, preferiblemente a una presión menor que 10 MPa. La polimerización se puede llevar a cabo en la fase gaseosa, así como en un medio de reacción líquido.

La composición catalizadora puede usarse para homopolimerizar o copolimerizar uno o más monómeros de dieno, preferiblemente monómeros dieno conjugado que tenga de 4 a 50, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, ya sea solos para proporcionar homopolímeros o en combinación con al menos un tipo diferente de monómero de dieno o con un tipo de alfa olefinas para proporcionar copolímeros. Los monómeros preferidos incluyen dienos conjugados elegidos del grupo que comprende olefinas internas conjugadas, olefinas conjugadas cíclicas y olefinas conjugadas no cíclicas. Los dienos conjugados preferidos son 1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclooctadieno. Los monómeros de alfa olefina preferidos para su uso como comonómero en la polimerización de los monómeros de dieno se seleccionan de eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, estireno, alfa metilestireno, divinil benceno, acrilonitrilo, éster de ácido acrílico, metilmetacrilato, etilmetacrilato y n-butilmetacrilato. Estireno, propeno y estireno son las alfa olefinas preferidas.

Los polímeros especialmente deseables que pueden obtenerse según la presente invención son homo, co y terpolímeros de dienos conjugados, especialmente butadieno o isopreno, y copolímeros de bloque o aleatorios de al menos un dieno conjugado, especialmente butadieno, con al menos un tipo diferente de dieno conjugado, especialmente isopreno. Es especialmente preferida la homopolimerización de butadieno e isopreno, así como también las copolimerizaciones en bloque o aleatorias, opcionalmente terpolimerizaciones, de al menos un dieno conjugado, especialmente butadieno, con al menos un tipo diferente de dieno conjugado, especialmente isopreno. Los homopolímeros particularmente preferidos son polibutadieno, y los copolímeros particularmente preferidos son copolímeros de butadieno, isopreno y/o estireno. El butadieno e isopreno pueden usarse como monómeros, sin importar su origen, inclusive procesos de síntesis bioquímica de monómeros, por ejemplo, a partir de biomasa fácilmente disponible, por ejemplo, azúcar.

En una realización preferida, los dienos que pueden usarse en el proceso según la invención comprenden, por lo tanto, al menos uno de butadieno, isopreno, pentadieno y 2,3-dimetilbutadieno, o una mezcla de dos o más de los monómeros. En una realización preferida, el uno o más monómero de dieno que se polimerizan en la etapa i)

comprenden, por lo tanto, al menos uno de estos componentes. Dependiendo del polímero que será producido, la etapa i) de polimerización de uno o más monómeros de dieno comprende una mezcla de estos dienos, por ejemplo, una mezcla de butadieno e isopreno. En una realización adicional, pueden incorporarse otros monómeros en la etapa i) de polimerización además del uno o más monómeros de dieno indicados anteriormente. Por ejemplo, dichos monómeros incluyen preferiblemente estireno.

En una realización adicional, la etapa i) de polimerización de uno o más dienos se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos, tales como benceno, pentano, n-hexano, isohexano, heptano y/o ciclohexano. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en presencia de uno de estos disolventes o una mezcla de estos. Preferiblemente, el disolvente orgánico inerte se usa en cantidades de 200 a 900 partes en peso, basado en 100 partes en peso de monómero.

En una realización, la etapa i) de polimerización se lleva a cabo hasta una conversión de tanto como 99,9% de los monómeros de dieno. Típicamente, la mezcla de reacción alcanza el 70% de conversión o más, preferiblemente el 90% de conversión o más, más preferiblemente 95% o más, incluso más preferiblemente 98% o más, más preferiblemente 98% a 99,5% antes de agregar el al menos un compuesto de alcoxisilano en la etapa ii). La conversión se puede detectar por medio de métodos gravimétricos estándar usando un analizador de humedad halógeno HR73 de Mettler Toledo.

En la etapa ii) del proceso de la presente, se agrega al menos un compuesto de alcoxisilano a la mezcla de reacción obtenida en la etapa i). El al menos un compuesto de alcoxisilano se selecciona de los compuestos representados por las formulas (A1) a (A5) anteriores. Los compuestos preferidos de alcoxisilano se selecciona de las formulas (A1) a (A5) anteriores, en donde los grupos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R8, R9, R10, R12, R13 y R14 en las fórmulas (A1) a (A5) son, independientemente entre sí, grupos alquilo C<sub>1-8</sub>. En una realización más preferida, R1, R3, R5, R9, R13 y R14 en las fórmulas (A1) a (A5) son, independientemente entre sí, grupos alquilo C<sub>1-4</sub>, preferiblemente metilo o etilo. Preferiblemente, el uno o más compuestos de alcoxisilano se seleccionan de las formulas anteriores (A1), (A2), (A3) y (A4), más preferiblemente de (A1) y (A3). En una realización preferida de la Fórmula (A1): si s es 1, q es un número entero seleccionado de 4; r es un número entero seleccionado de 0; y q + r = 4; y si s en la fórmula (A1) es 2, entonces q es un número entero seleccionado de 3; r es un número entero seleccionado de 0; y q + r = 3. En una realización preferida de la Fórmula (A2): t es un número entero seleccionado de 3; u es un número entero seleccionado de 0; y t + u = 3. En una realización preferida de la Fórmula (A3): w es un número entero seleccionado de 3; x es un número entero seleccionado de 0; y w + x = 3; y en una realización preferida de la Fórmula (A4): y es un número entero seleccionado de 3; z es un número entero seleccionado de 0; e y + z = 3.

El término "alquilo", como se emplea a lo largo de la invención se refiere a un grupo hidrocarburo que puede ser de cadena lineal, ramificado o cíclico, que tiene una cantidad de átomos de carbono designada (es decir, alquilo C<sub>1-8</sub> significa 1-8 átomos de carbono). Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y butilo, t-butilo, isobutilo, sec-butilo, ciclohexilo, ciclopentilo, (ciclohexil)metilo, (ciclopropil)metilo, octano, etc. Los grupos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los ejemplos de grupos alquilo sustituidos incluyen haloalquilo, tioalquilo, aminoalquilo y similares.

En una realización preferida, el alcoxisilano se selecciona de (CH<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>Si, ((CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub> y (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y mezclas de estos.

Preferiblemente, la cantidad de alcoxisilanos agregada en la etapa ii) en el proceso de la presente se basa en una relación molar ([mol]/[mol]) de Si, tal cual está contenido en el compuesto/polímero de alcoxisilano de 0,2 a 2, preferiblemente de 0,5 a 1.

La adición de al menos un compuesto de alcoxisilano se realiza preferiblemente a una temperatura de 30 a 100°C, y el al menos un compuesto de alcoxisilano se agrega preferiblemente a una preferiblemente de 0,2 a 5 bar.

Con relación a la etapa iii) de adición de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, SOBr<sub>2</sub> o una mezcla de estos a la mezcla de reacción obtenida en la etapa ii), típicamente menos que 0,05 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 0,045, más preferiblemente 0,01 a 0,035, e incluso más preferiblemente 0,01 a 0,02 partes en peso de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, SOBr<sub>2</sub> o una mezcla de estos se agregan a 100 partes en peso de polímero. En una realización preferida, se agrega S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y/o S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> en la etapa iii).

Se ha descubierto que mantener las cantidades de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, SOBr<sub>2</sub> o la mezcla de estos en los intervalos indicados facilita viscosidad de solución valiosa del polímero resultante. Las viscosidades de solución "valiosas", en este contexto, significa que la viscosidad de la solución puede reducirse en comparación con los polímeros de la técnica anterior que tienen un peso molecular medio en número (Mn) similar. Al mismo tiempo, estos intervalos permiten que la composición que comprende polímeros y un relleno obtenga un valor de viscosidad de Mooney favorable en comparación con las composiciones que están basadas en polímeros convencionales y el relleno. Por lo tanto, la invención permite valores de viscosidad de Mooney relativamente bajos en el contexto de composiciones que comprenden un polímero según la presente invención y un relleno, tal como negro de carbono o sílice, en comparación con la viscosidad de Mooney correspondiente de una composiciones que comprende un

polímero de la técnica anterior y el relleno, en donde ambos polímeros (es decir, el polímero según la invención, así como el polímero de la técnica anterior) tienen valores de viscosidad de Mooney similares antes de mezclarlos con el relleno.

5  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$ ,  $SOCl_2$ - $S_2Br_2$ ,  $SOBr_2$  o una mezcla de estos se agregan usualmente a una temperatura de 20 a 150°C, preferiblemente a una temperatura de 30 a 120°C, más preferiblemente a una temperatura de 40 a 90°C.

En la etapa iii),  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$ ,  $SOCl_2$ ,  $S_2Br_2$ ,  $SOBr_2$  o la mezcla de estos se agitan con la mezcla de reacción durante más de 1 minuto, preferiblemente de alrededor de 2 a 60 minutos, más preferiblemente de alrededor de 3 a 30 minutos antes preparación. La preparación puede incluir la etapa iv), es decir, la adición opcional de un agente prótico para desactivar la composición catalizadora.

10 El agente prótico utilizado en la etapa iv) opcional para la desactivación del catalizador puede ser cualquier agente prótico adecuado, tal como agua, un ácido orgánico o un alcohol. Los ácidos orgánicos adecuados incluyen ácido esteárico. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol e isopropanol. La cantidad usada para la desactivación del catalizador está preferiblemente en el intervalo de 1 a 30 moles de agente prótico por mol del elemento de tierras raras, más preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 3 a 10 moles de agente prótico por mol del elemento de  
15 tierras raras. Sin pretender limitarse por la teoría, se cree que la adición de agua, un ácido orgánico y/o alcohol, no solamente desactiva el catalizador, sino que también hace que los residuos orgánicos metálicos derivados del catalizador de tierras raras sean menos reactivos y, por lo tanto, menos peligrosos. La eliminación de la composición catalizadora, el compuesto de tio y el alcoxisilano, puede omitirse a veces, particularmente cuando la cantidad de componentes de la composición catalizadora, el compuesto de tio y/o el compuesto de alcoxisilano en el polímero o  
20 copolímero, en particular el contenido de halógeno y metal, sea muy baja. Si se desea, sin embargo, el nivel de residuos derivados de la composición catalizadora, del compuesto de tio o del compuesto de alcoxisilano en el polímero puede reducirse de una manera conocida, por ejemplo, mediante lavado. La etapa de desactivación puede estar seguida por una etapa de extracción (eliminación del disolvente orgánico del polímero). De manera alternativa, puede retirarse el disolvente a presión reducida.

25 El proceso según la invención puede implicar otros componentes. En particular, pueden agregarse aceites, rellenos y/o agentes de vulcanizado en etapas adicionales. En una realización adicional, el proceso según la presente invención comprende, por lo tanto, la etapa adicional v): agregar aceite y/o un relleno a la mezcla de reacción obtenida en cualquiera de las etapas iii) o iv) o agregar aceite y/o un relleno al polímero obtenido luego de la eliminación del disolvente. El relleno se agrega preferiblemente al polímero después de completar la eliminación del disolvente.

30 Por ejemplos representativos de aceites, se hace referencia a la solicitud de patente internacional n.º PCT/US09/045553 y a la publicación de patente estadounidense n.º 2005/0159513, cada una de las cuales se incorpora a la presente por referencia en su totalidad. Los aceites representativos incluyen, de modo no taxativo, MES (solvente de extracción leve), TDAE (extracto aromático destilado y tratado), RAE (extracto aromático residual) inclusive, de modo no taxativo, T-RAE y S-RAE, DAE, inclusive T-DAE y NAP (aceites nafténicos livianos y pesados),  
35 inclusive, de modo no taxativo, Nyltex 4700, Nyltex 8450, Nyltex 5450, Nyltex 832, Tufflo 2000 y Tufflo 1200. Además, pueden usarse aceites naturales inclusive, de modo no taxativo, aceites vegetales, como aceites extensores. Los aceites representativos también incluyen variaciones funcionalizadas de los aceites antemencionados, particularmente aceites hidroxilados o epoxidados. Los aceites antemencionados comprenden diferentes concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos, y tienen diferentes  
40 temperaturas de transición vítrea. Los tipos antemencionados de aceite se han caracterizado en "Kautschuk Gummi Kunststoffe", vol. 52, páginas 799-805. En algunas realizaciones, los aceites extensores preferidos para caucho son MES, RAE y TDAE.

Los ejemplos de rellenos adecuados incluyen negro de carbón, sílice, relleno de fase dual de carbono y sílice, arcilla (silicatos estratificados), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina, nanotubos de carbono, relleno amorfo,  
45 tal como rellenos basados en partículas de vidrio, rellenos basados en almidón y similares, y combinaciones de estos. Se describen ejemplos adicionales de rellenos en la solicitud internacional n.º PCT/US2009/045553, la cual se incorpora completamente a la presente por referencia. En algunas realizaciones, se emplea el uso combinado de negro de carbón y sílice, el uso de rellenos de fase dual de carbono y sílice solos, o el uso combinado de relleno de fase dual de carbono y sílice y negro de carbono y/o sílice. En una realización preferida, el relleno se selecciona de se  
50 selecciona de y negro de carbón o una mezcla de estos.

Los ejemplos preferidos de negro de carbón incluyen negro de carbón que se fabrica mediante un método de horno y que tiene un área superficial determinada por adsorción de nitrógeno (se aquí en adelante mencionada como método "BET" o "N2A") de 50 a 200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 60 a 150 m<sup>2</sup>/g, y absorción de aceite DBP de 80-200 ml/100  
55 gramos. Por ejemplo, puede usarse negro de carbón de tipo FEF; HAF, ISAF o SAF. En algunas realizaciones, se usa negro de carbón de aglomeración elevada. El negro de carbón se agrega típicamente en una cantidad de 2 a 100 o, preferiblemente de 5 a 100 partes en peso, y más preferiblemente de 10 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 95 o partes en peso por 100 partes en peso del polímero.

Los ejemplos de rellenos de sílice incluyen, de modo no taxativo, sílice de procesamiento en húmedo, sílice de procesamiento en seco, sílice de tipo silicato sintético y combinaciones de estos. La sílice con un diámetro de partícula

pequeño y un área superficial grande presenta un efecto de refuerzo elevado. La sílice del tipo de diámetro pequeño y aglomeración elevada (es decir, que tiene un área superficial elevada y una gran absorción de aceite) presenta una capacidad de dispersión excelente en la composición de polímero elastomérico, lo cual representa propiedades deseables y capacidad de procesamiento superior. En una realización preferida, el diámetro promedio de partícula de sílice, en términos de diámetro primario de partícula, es, por lo tanto, de 5 a 60 nm, preferiblemente de 10 a 35 nm. En una realización preferida adicional de la invención, se utiliza como relleno sílice que tiene un área superficial determinada por adsorción de nitrógeno (se aquí en adelante mencionada como método "BET" o "N2A") de 35 a 300 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 150 a 300 m<sup>2</sup>/g. La sílice se agrega típicamente en una cantidad de 2 a 100 o, preferiblemente de 5 a 100 partes en peso, y más preferiblemente de 10 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 95 o partes en peso por 100 partes en peso del polímero.

Si se agregan juntos el negro de carbón y sílice, la cantidad total de negro de carbón y sílice es preferiblemente de 30 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero contenido en la composición que comprende el polímero elaborado mediante el proceso inventivo y el relleno. Siempre que dichos rellenos se dispersen de forma homogénea en la composición, aumentar las cantidades (dentro de los intervalos antemencionados) da como resultado composiciones que tienen una rodadura y una capacidad de procesamiento por extruido excelente, y productos vulcanizados que presentan propiedades de pérdida de la histéresis favorables, resistencia al derrape en húmedo, resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción.

El relleno de fase dual de carbono y sílice puede usarse ya sea independientemente o en combinación con negro de carbón y/o sílice, según la presente descripción. El relleno de fase dual de carbono y sílice puede presentar los mismos efectos que los obtenidos mediante el uso combinado de negro de carbón y sílice, incluso en el caso cuando se agrega solo. El relleno de fase dual de carbono y sílice se denomina negro de carbón recubierto con sílice, elaborado mediante el recubrimiento con sílice sobre la superficie del negro de carbón, y está disponible comercialmente como las marcas CRX2000, CRX2002 o CRX2006 (productos de Cabot Co.). El relleno de fase dual de carbono y sílice se agrega en las mismas cantidades que se describió previamente con respecto a la sílice. El relleno de fase dual de carbono y sílice puede usarse en combinaciones con otros rellenos, inclusive, de modo no taxativo, negro de carbón, sílice, arcilla, carbonato de calcio, nanotubos de carbono, carbonato de magnesio y combinaciones de estos. En algunas realizaciones, se usa negro de carbón y sílice, ya sea de forma individual o en combinación.

Puede usarse sílice, negro de carbón o rellenos de fase dual de negro de carbón y sílice o combinaciones de estos en combinación con rellenos naturales, inclusive, de estos, almidón o lignina.

Aún en otra realización, el proceso puede comprender una etapa adicional vi) de agregar un agente de vulcanización y vulcanizar el polímero obtenido en cualquiera de las etapas iii) y iv) o agregar un agente de vulcanización a la composición obtenida en la etapa v) y vulcanizar el polímero. Preferiblemente, se agrega el agente de vulcanización a la composición obtenida en la etapa v). Se ha descubierto que los polímeros según la presente invención presentan un comportamiento de vulcanizado similar, por ejemplo, en términos de cinética de vulcanización, que los polímeros elastoméricos comunes, en particular caucho, específicamente cis polibutadieno superior que se obtienen según procedimientos estándar.

Los agentes de vulcanización más comunes son el azufre, compuestos que contienen azufre actuando como donantes de azufre, sistemas aceleradores de azufre y peróxidos. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre actuando como donantes de azufre incluyen, de modo no taxativo, ditiomorfolina (DTDM), tertametiltiuramdisulfuro (TMTD), tetraetiltiuramdisulfuro (TETD) y dipentametiltiuramtetrasulfuro (DPTT). Los ejemplos de aceleradores de azufre incluyen, de modo no taxativo, derivados de amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehidamina, tiazoles, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Los ejemplos de peróxidos usados como agentes de vulcanización incluyen, de modo no taxativo, di-terc-butil-peróxidos, di-(terc-butil-peroxi-trimetil-ciclohexano), di-(terc-butil-peroxi-isopropil-)benceno, dicloro-benzoilperóxido, dicumilperóxidos, terc-butil-cumil-peróxido, dimetil-di(terc-butil-peroxi)hexano y dimetil-di(terc-butil-peroxi)hexina, y butil-di(terc-butil-peroxi)valerato (Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000). Los ejemplos e información adicionales respecto a agentes de vulcanización se encuentran en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3.<sup>a</sup> Ed., (Wiley Interscience, N.Y. 1982), volumen 20, pp. 365-468, (específicamente "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" pp. 390-402). Puede usarse un acelerador de vulcanización de sulfeno tipo amida, tipo guanidina o tipo tiuram junto con un agente de vulcanización, según sea necesario. Pueden agregarse opcionalmente otros aditivos, tal como blanco de cinc, auxiliares de vulcanización, adyuvantes de procesamiento y similares.

De agregarse, el agente de vulcanización se agrega típicamente al polímero o a la composición que comprende el polímero en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso, preferiblemente de 1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del polímero.

Los intervalos antemencionados deben entenderse como que describen todos y cada uno de los valores que caen dentro de los intervalos dados. Estas son representaciones meramente abreviadas que no deberían entenderse como que no describen individualmente cada valor dentro del intervalo. Además, los intervalos antemencionados deben entenderse como que describen no solamente los valores individuales en cada intervalo, sino también cualquier combinación entre los valores individuales de esos intervalos.

EL proceso de la invención proporciona polímeros con propiedades de procesamiento mejoradas. Sin desear limitarse por la teoría, se cree que el comportamiento de procesamiento mejorado es el resultado de una ramificación específica entre las cadenas del polímero, lo cual da como resultado polímeros "modificados". Se asume que la estructura única del polímero es el resultado inherente de agregar primero uno o más compuestos de alcoxisilano a la mezcla de reacción proporcionada en la etapa i) antes de un compuesto de agregar un compuesto de tio a dicha mezcla.

Los polímeros que pueden obtenerse según el proceso de la presente invención típicamente tiene un peso molecular medio en número (Mn) de entre 75.000 y 2.500.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000 y 1.500.000 g/mol y más preferiblemente entre 125.000 y 1.000.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (Mw) de entre 150.000 y 2.500.000 g/mol, preferiblemente entre 200.0000 y 1.500.000 g/mol y más preferiblemente entre 250.0000 y 1.100.000 g/mol. La distribución de peso molecular preferida del polímero, representada por la proporción entre el peso molecular medio ponderado respecto al peso molecular medio en número (Mw/Mn), oscila entre 1,0 y 10,0, preferiblemente entre 1,2 y 5,0 y más preferiblemente entre 1,5 y 2,5.

Los polímeros de la presente invención muestran viscosidades de solución reducidas en comparación con polímeros lineales que tengan un peso molecular medio en número (Mn) de polímero similar. Una viscosidad de solución reducida mejora el proceso de producción del polímero, particularmente en la medida que permite rendimientos de producción mayores. Particularmente, la polimerización puede llevar a una concentración de polímero mayor en el disolvente de polimerización, lo cual aumenta la tasa de producción de manera acorde.

Si bien que depende del polímero específico y el uso final deseado de la aplicación, los polímeros de la presente invención, inclusive los polímeros que comprenden aceite, tienen preferiblemente valores de viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100°C) según se midió según ASTM D 1646 (2004) usando un instrumento MV2000 de Monsanto, en el intervalo de 20 a 150, preferiblemente de 25 a 120, y más preferiblemente en el intervalo de 30 a 90, y más preferiblemente de 35 a 80. Se ha descubierto que los polímeros que se pueden obtener según la presente invención son particularmente favorables en términos de su capacidad de procesamiento en composiciones que comprenden el polímero y un relleno, lo cual lleva a una incorporación más sencilla del relleno en la mezcladora interna, mejora de la formación de bandas en la prensa de rodillos, velocidad acelerada de extrusión, mejora de la expansión de troquel de extrusión, suavidad, etc.). Además, los polímeros son beneficiosos para la manipulación, resistencia en verde y estabilidad dimensional durante el almacenamiento, si tienen una viscosidad de Mooney comprendida dentro del intervalo antemencionado. Particularmente, las composiciones que comprenden un relleno y el polímero según la presente invención tienen una viscosidad de Mooney de composición de polímero inferior en comparación con las composiciones que no se basan en un polímero elaborado mediante el proceso inventivo, siempre que las viscosidades de Mooney de los polímeros libres de relleno sean similares.

En una realización, los polímeros que pueden obtenerse según el proceso de la presente invención tienen viscosidades de Mooney de 35 a 60. En una realización adicional, los polímeros tienen valores de viscosidad de Mooney de 60 a 80. Los polímeros que tienen viscosidades de Mooney de 35 a 60 típicamente tienen una viscosidad de solución de polímero menor que 30000 cPoise, preferiblemente menor que 15000, y más preferiblemente por debajo de 10000 cPoise a tasas de cizallamiento de entre 10 y 20 (1/s) si se diluyen en n-hexano a 70°C y 19% en peso de concentración de polímero. Los polímeros que tienen viscosidades de Mooney de 60 a 80 típicamente tienen una viscosidad de solución de polímero menor que 40000 cPoise, preferiblemente menor que 25000, y más preferiblemente por debajo de 15000 cPoise a tasas de cizallamiento de entre 10 y 20 (1/s) si se diluyen en n-hexano a 70°C y 19% en peso de concentración de polímero.

Los polímeros según la presente invención pueden usarse favorablemente para elaborar productos de caucho, así como objetos y dispositivos, productos tales como neumáticos, cubiertas de neumáticos y flancos de neumáticos. De manera similar, los polímeros de la presente invención pueden mezclarse con otros polímeros para proporcionar mezclas de polímero. También es posible usar el polímero según la presente invención para modificar plásticos, tales como poliestireno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliuretano o policarbonato.

Los productos, preferiblemente productos curados, que comprenden el polímero según la invención, por ejemplo, neumáticos, presentan propiedades de rendimiento favorables en términos de, por ejemplo, resistencia a la rodadura, adherencia en húmedo, adherencia al hielo, abrasión, módulo dinámico y acumulación de calor.

La invención ahora se describirá en más detalle por medio del siguiente ejemplo:

Ejemplos

Métodos de prueba

Contenido de cis-1,4- y 1,2-polibutadieno

Se determinó la concentración de cis-1,4- y 1,2-polibutadieno mediante IR y espectroscopía de RMN 13C. Los espectros de 1D de RMN se recogieron en un espectrómetro de RMN BRUKER Avance 200 (BRUKER BioSpin GmbH), usando una "sonda de detección dual de 5 mm". La homogeneidad de campo se optimizó mediante la maximización de la señal de bloqueo de deuterio. Las muestras se calzaron mediante la optimización de la señal de bloqueo de deuterio. Las muestras se tomaron a temperatura ambiente (298 K). Se utilizaron los siguientes disolventes

deuterados: C6D6 (7,15 ppm para 1H; 128,02 ppm para 13C), cada una de las señales de los protones restantes de disolventes deuterados se usaron como una referencia interna.

5 Para el procesamiento espectral se utilizó el programa informático BRUKER 1D WINNMR (versión 6.0). El ajuste de fase, la corrección de nivel inicial y la integración de los espectros resultantes se realizó en el modo manual. Por los parámetros de adquisición ver la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de adquisición de 1D-NMR usando secuencias de pulso estándar BRUKER

	1H-NMR	13C-NMR
Frecuencia observada	200,130 MHz	50.323 MHz
Ancho espectral	4139,073 Hz	12562,814
Programa de pulso BRUKER	Zg30	Zgpg30
Ángulo de pulso	30°	30°
Retraso de relajación	1,0s	2,0 s
Cantidad de puntos de datos para FT	32 K	32 K
Expansión de línea	0,5 Hz	1 Hz
Cantidad de escaneos acumulados	64	> 1000

#### Cromatografía de exclusión por tamaño

10 El peso molecular y la distribución de peso molecular del polímero se midió usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC, por sus siglas en inglés) basándose en patrones de poliestireno.

#### Preparación de las muestras

##### a1) Muestras de polímero libres de aceite:

15 Alrededor de "9-11 mg" de muestra de polímero seco (contenido de humedad <0,6%) se disolvieron en 10 mL de tetrahidrofurano, usando un vial marrón de 10 mL de tamaño. El polímero se disolvió mediante agitación del vial durante 20 minutos a 200 u/min.

##### a2) Muestras de polímero que contenían aceite:

Alrededor de "12-14 mg" de muestra de polímero seco (contenido de humedad <0,6%) se disolvieron en 10 mL de tetrahidrofurano, usando un vial marrón de 10 mL de tamaño. El polímero se disolvió mediante agitación del vial durante 20 minutos a 200 u/min.

20 b) La solución de polímero se transfirió a un vial de 2 ml usando un filtro descartable de 0,45 µm.

c) El vial de 2 ml se colocó en un muestreador para su análisis mediante GPC. Tasa de elución: 1,00 mL/min

Volumen de inyección: 100,00 µm (método GPC B 50,00 µm)

La medición se llevó a cabo en THF a 40°C). Instrumento: Agilent Serie 1100 /1200; Configuración del módulo: Bomba iso, automuestreo, termostato, VW - Detector, RI - Detector, Desgasificador; Columnas PL Mixed B / HP Mixed B.

25 En cada dispositivo de GPC se usaron 3 columnas en un modo conectado. La longitud de cada una de las columnas: 300 mm; tipo de columna: Columnas 79911 GP-MXB, Plgel 10 µm MIXED-B GPC/SEC, Fa. Agilent Technologies (eigentlicher Hersteller ist auch Polymer Laboratories)

Patrones GPC: Patrones de poliestireno PS-1 EasiCal, Spatula A + B (Fabricante del patrón de poliestireno: Polymer Laboratories (ahora una empresa de Varian, Inc.; Varian Deutschland GmbH; <http://www.polymerlabs.com>))

30 Viscosidad de Mooney ML1+4 (100°C)

La viscosidad de Mooney se midió según ASTM D 1646 (2004), con un tiempo de precalentamiento de un minuto y un tiempo de funcionamiento de rotor de 4 minutos, a una temperatura de 100°C [ML1+4(100°C)], en un MV 2000E de

Alpha Technologies UK. La medición de viscosidad de Mooney de caucho se realizó en polímero en bruto seco (sin disolvente) (caucho no vulcanizado). La viscosidad de Mooney del compuesto se mide en una muestra de compuesto de polímero de segundo estado no curado (sin vulcanizar) preparada según las Tablas 4, 5 y 6. Los valores de Mooney del compuesto se enumeran en las Tablas 8 y 10.

#### 5 Propiedades del compuesto vulcanizado

Se midió la resistencia a la tracción, elongación de ruptura y módulo a 300% de elongación (módulo 300) según ASTM D 412-98A (aprobado nuevamente en 2002), usando piezas de muestra de troquel C tipo mancuerna en un Zwick Z010. De las piezas de prueba de troquel C tipo mancuerna estandarizadas se emplearon las que tenían un “espesor de 2 mm”. La medición de resistencia a la tracción se llevó a cabo a temperatura ambiente, en una muestra de polímero curado (vulcanizado) en segunda etapa, preparada según las Tablas 4, 5 y 6. Las formulaciones en etapa 2 se vulcanizaron en 20 minutos a 160°C hasta TC 95 (95% de conversión por vulcanización).

La acumulación de calor se midió según ASTM D 623, método A, en un flexómetro Doli ‘Goodrich’. La medición de acumulación de calor se llevó a cabo en muestras de polímero vulcanizadas en segunda etapa.

Las mediciones de tangente  $\delta$  a 60°C y tangente  $\delta$  a 0°C, así como la tangente  $\delta$  a -10°C se llevaron a cabo en una muestra cilíndrica, usando un espectrómetro térmico mecánico dinámico “Eplexor 150N”, fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania), mediante la aplicación de una deformación dinámica de compresión del 0,2%, a una frecuencia de 2 Hz, a las temperaturas respectivas. Cuanto menor sea el índice a una temperatura de 60°C, menor será la resistencia a la rodadura. La tangente  $\delta$  (0°C) se midió usando el mismo equipamiento y las condiciones de carga a 0°C. Cuando mayor el índice a esta temperatura, mejor la resistencia a derrape en húmedo. Se determinó la tangente  $\delta$  a 60°C y la tangente  $\delta$  a 0°C, así como la tangente  $\delta$  a -10°C (ver las Tablas 9 y 11).

Se midió la abrasión de DIN según DIN 53516 (01-06-1987). Cuanto mayor el índice, menor la resistencia al desgaste. La medición de abrasión se llevó a cabo en una formulación vulcanizada de polímero en segunda etapa. En general, cuanto mayores los valores para la elongación de ruptura, resistencia a la tracción, módulo 300 y tangente  $\delta$  a 0°C, mejor el rendimiento de la muestra; mientras que cuanto menor la tangente  $\delta$  a 60°C, la acumulación de calor y la abrasión, mejor será el rendimiento de la muestra.

#### Ejemplos 1 a 3 - Polimerización en lotes / formación *in situ* de catalizador

Se colocaron 4000 g de ciclohexano y 1,3-butadieno (ver la tabla 1 por la cantidad de 1,3-butadieno) en un reactor de presión de polimerización de 20 l (disponible de Karl Kurt Juchheim Laborgerate GmbH, modelo de 1997, n.º de fabric. 2245) bajo nitrógeno a 20°C antes de agregar el hidruro de di-iso-butil aluminio (DiBAH; 0,25 de solución molar en ciclohexano) y cloruro de dietilaluminio (DEAC; 0,1 de solución molar en ciclohexano) en las cantidades especificadas en la tabla 1.

Se colocaron 360 g de ciclohexano en un segundo recipiente de presión bajo nitrógeno (recipiente de reacción por presión de 1 a 2 litros, disponible de Biichiglasuster, n.º de fabric. 3618, modelo 2002) y se enfriaron hasta 10°C antes de agregar 8g de DiBAH (0,25 de solución molar en ciclohexano, (versatato)<sub>3</sub> de neodimio (0,029 molar en ciclohexano; NdV40® adquirido de Rhodia; ver “compuesto de elemento de tierras raras” en la tabla 1 por la cantidad) y 1,3-butadieno (relación molar de butadieno respecto a Nd = 12).

La polimerización se inició mediante la adición del contenido del segundo recipiente al reactor de polimerización. La temperatura se ajustó a 65°C y se elevó hasta 80°C en 30 minutos. La conversión de monómero se monitoreó usando un analizador de humedad de halógeno HR 73 (Mettler Toledo) al pesar de 3 a 4 g de solución de polímero en 50 ml de etanol, filtrado y transferencia del precipitado al receptáculo de muestras del analizador de humedad y secado a 140°C durante de 5 a 10 minutos hasta que el peso permaneciera constante. La conversión se calculó de la siguiente manera: % de conversión = [peso (muestra de polímero seco) \* (peso total de la mezcla de reacción) \* 100] / [peso (muestra de solución de polímero) \* peso total de monómeros]. Una vez que se alcanzó la conversión del 98% de butadieno, se agregó una solución de alcoxisilano (1 por ciento en peso en ciclohexano) (ver la tabla 1 por la cantidad de silano). La mezcla de reacción se agitó durante otros 15 minutos antes de agregar una solución de dicloruro de disulfuro (0,1 por ciento en peso en ciclohexano) en la cantidad especificada en la tabla 1.

La solución de polímero resultante se agitó durante 30 minutos antes de la etapa de extracción con vapor durante una hora para retirar el disolvente y otros volátiles, y se secó en un horno a 70°C durante 30 minutos, y durante uno a tres días adicionales a temperatura ambiente.

#### 50 Ejemplos 4 a 6, 8 a 10 - Polimerización continua / catalizador preformado

Los ejemplos 4 a 6 y 8 a 10 se llevaron a cabo por medio de tres reactores de tanque de agitación continua (CSTR, por sus siglas en inglés) conectados en serie. Cada reactor tenía un volumen de 5 litros y se equipó con un agitador helicoidal, adecuado para mezclar soluciones de viscosidad elevada, la velocidad del agitador durante todas las pruebas fue 200 rpm. La circulación de agua externa en las paredes del reactor regulaba la temperatura de los tres reactores a 80°C.



Los reactivos necesarios para la polimerización, es decir, el catalizador preformado (COMCAT Nd8.8; disponible de COMAR Chemicals Ltd.; aplicado como una solución de 0,022 mol de Nd por kg de solución de ciclohexano) y 1,3-butadieno (ver la tabla 1 por la cantidad) así como el ciclohexano se alimentaron continuamente en el cabezal del primer reactor con medidores de flujo de masa. Cada medidor de flujo regulaba la alimentación deseada y garantizaba un flujo constante del reactivo. El flujo del catalizador preformado era de 0,68 a 0,69 mmol/h basado en Nd (ver "compuesto de elemento de tierras raras" en la tabla 1 por la cantidad exacta), y los valores indicados en la tabla 1 se calcularon basándose en la especificación del producto, disponible de COMAR Chemicals Ltd., tomando en cuenta este flujo. El flujo de butadieno se indica en la tabla 1. El flujo de ciclohexano se ajustó de manera que el flujo total de reactivos y disolvente fuera de 2,500 g/h.

- 5 El flujo de la cantidad total de 1,3-butadieno, solución catalizadora y solución se ajustó para lograr un tiempo de residencia de 115 minutos en cada reactor. La conversión después del primer reactor fue >95% (calculada como se describe anteriormente con respecto al Ejemplo 1). En el segundo reactor, se agregó una solución de alcoxisilano (1 por ciento en peso de ciclohexano) a la solución de polímero (ver la tabla 1 por la cantidad y silano) seguido por la adición de una solución de dicloruro de disulfuro (0,1 por ciento en peso de ciclohexano) a través de la entrada del tercer reactor (ver la tabla 1 por la cantidad).

La solución de polímero resultante se recogió continuamente y luego se sometió a una etapa de extracción con vapor durante una hora para retirar el disolvente y otros volátiles, y se secó en un horno a 70°C durante 30 minutos, y durante uno a tres días adicionales a temperatura ambiente.

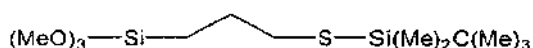
*Ejemplo 7 - Polimerización discontinua / catalizador preformado/*

- 20 Se colocaron 4000 g de ciclohexano y 1,3-butadieno (ver la tabla 1 por la cantidad de 1,3-butadieno) en un reactor de presión de polimerización de 20 l (disponible de Karl Kurt Juchheim Laborgerate GmbH, modelo de 1997, n.º de fabric. 2245) bajo nitrógeno a 20°C. Se inició la polimerización mediante la adición de un catalizador preformado que contenía 0,89 mmoles basado en Nd (COMCAT Nd8.8; disponible de COMAR Chemicals Ltd.; aplicado como una solución de 0,022 moles de Nd por kg de solución de ciclohexano; en la cantidad indicada en la tabla 1 - ver "compuesto de elemento de tierras raras"; los valores de DEAC/EASC y DiBAH se estimaron basándose en la especificación del producto disponible de COMAR Chemicals Ltd.) al reactor de polimerización. La temperatura se ajustó a 65°C y se elevó hasta 80°C en 20 minutos. La conversión de monómero se monitoreó como se describió anteriormente para el Ejemplo 1. Una vez que se alcanzó la conversión de 98% de butadieno, se agregaron 3,5 mmol de "compuesto de alcoxisilano SS" (ver más adelante la preparación del compuesto de alcoxisilano SS). La mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos adicionales antes de la adición de 1 mmol de dicloruro de disulfuro.

La solución de polímero resultante se agitó durante 30 minutos antes de la etapa de extracción con vapor durante una hora para retirar el disolvente y otros volátiles, y se secó en un horno a 70°C durante 30 minutos, y durante uno a tres días adicionales a temperatura ambiente.

Preparación del compuesto de alcoxisilano SS

- 35 El compuesto de alcoxisilano SS está representado por la fórmula SS a continuación y puede prepararse como sigue, mediante la vía de preparación 1 o 2.



(Compuesto de alcoxisilano SS)

Vía de preparación 1 (SS):

- 40 Un matraz Schlenk de 100 mL se cargó con 25 ml de tetrahidrofurano (THF), 79,5 mg (10 mmol) de hidruro de litio, y posteriormente, 1,96 g (10 mmol) de gamma-mercaptopropil trimetoxi silano [Silquest A-189] de Cromton GmbH. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas de 20 a 25°C, y durante dos horas más a 50°C. Entonces, se disolvió terc-butil dimetil cloro silano (1,51 g (10 mmol)) en 10 g de THF, y la solución resultante se agregó por goteo al matraz de Schlenk. Se precipitó cloruro de litio. La suspensión se agitó durante alrededor de 24 horas a temperatura ambiente, y durante otras dos horas a 50°C. El disolvente de THF se retiró al vacío antes de agregar ciclohexano (30 ml) para proporcionar un precipitado blanco. El precipitado blanco se separó posteriormente mediante filtración. El disolvente de ciclohexano se retiró al vacío (presión reducida). Se demostró que el líquido incoloro resultante era el compuesto de alcoxisilano SS con una pureza de 99% (GC) y, por lo tanto, no fue necesaria purificación adicional. Se obtuvo un rendimiento de 2,9 g (9,2 mmol) de agente de acoplamiento modificado (SS).

- 50 Vía de preparación 2 (SS):

Un matraz Schlenk de 100 mL se cargó con 1,96 g (10 mmol) de gamma-mercaptopropil-trimetoxi silano [Silquest A-189] de Cromton GmbH, 25 ml de tetrahidrofurano (THF), y posteriormente, 0,594 g (11 mmol) de metanoato de sodio (NaOMe) disuelto en 10 mL de THF. La mezcla de reacción se agitó a continuación durante 18 horas, de 20 a 25°C. Entonces, se disolvió terc-butil dimetil cloro silano (1,51 g (10 mmol)) en 10 g de THF, y la solución resultante se

- 5 agregó por goteo al matraz de Schlenk. Se precipitó cloruro de sodio. La suspensión se agitó durante alrededor de 24 horas a temperatura ambiente, y durante otras dos horas a 50°C. El disolvente de THF se retiró al vacío antes de agregar ciclohexano (30 ml) para proporcionar un precipitado blanco, el cual se retiró posteriormente mediante filtración. El disolvente de ciclohexano se retiró al vacío (presión reducida). Se demostró que la solución líquida incolora resultante era el compuesto de alcoxisilano (SS) con una pureza del 89% (GC). Luego de la purificación, por medio de destilación fraccionada, se obtuvo un rendimiento de 2,2 g (7,2 mmol) del compuesto de alcoxisilano SS.

Tabla 1 - polimerización

Ejemplo	Compuesto de elemento tierras raras (mmol)	DEAC <sup>1</sup> (mmol)	DiBAH (mmol)	1,3-butadieno (mol)	Compuesto de alcoxi silano (mmol)	Compuesto de tio (S2Cl2; mmol)
1	1	2,5	12	12,37	0	0
2	1,05	2,57	13,3	12,73	TMS : 4,46	2,5
3	1,13	2,51	12	12,7	HMDS : 3,22	1,6
4	0,68/h	1,7-2/h	7-12/h	6,1/h	TMS: 0,55/h	0,5/h
5	0,69/h	1,7-2/h	7-12/h	6,2/h	TMS: 0,32/h; HMDS : 0,08/h	0,6/h
6	0,69/h	1,7-2/h	7-12/h	6,3/h	HMDS : 0,3/h	0,54/h
7	0,89	2,2-2,6	9-15	6,3	"SS": 3,5	1
8	0,68/h	1,7-2/h	7-12/h	6,2/h	TMS : 0,6/h	0,5/h
9	0,68/h	1,7-2/h	7-12/h	6,1/h	TMS : 0,55/h	0,5/h
10	0,69/h	1,7-2/h	7-12/h	6,1/h	HMDS : 0,3/h	0,4/h

TMS = tetrametoxisilano

- 10 HMDS = hexametoxidisilano

<sup>1</sup> en lugar de DEAC solo, se usó una mezcla de cloruro de dietil aluminio (DEAC) y sesquicloruro de etil aluminio (EASC) en los ejemplos 4 a 10 para la formación del catalizador

- 15 Los polímeros obtenidos según los ejemplos 1 a 10 se analizaron. Se determinó que el contenido de cis-1,4 polibutadieno era superior a 96% para cada polímero, el contenido de trans-1,4 era de 1,5 a 2,5% para cada polímero, y el contenido de vinilo (contenido unitario de 1,2-polibutadieno) era de 1% molar para cada polímero. Se proporcionan características adicionales del polímero en la Tabla 2.

Tabla 2: Características del polímero

Polímero Ejemplo	Mn <sup>A</sup> [g/mol]	Mw <sup>A</sup> [g/mol]	Mw/Mn <sup>A</sup>	Viscosidad de solución de polímero [cPoise a tasa de cizallamiento de 16/s]	Viscosidad de Mooney [MU]
1	247223	853819	3,45	17500E	43,6
2	185190	670038	3,63	20200D	45,5
3	211410	711052	3,36	n.d. <sup>G</sup>	47,6
4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	41,8
5	217812	463498	2,13	n.d.	43,6
6	195969	470850	2,40	n.d.	40,6
7	252037	571765	2,27	n.d.	46,6
8	181403	444036	2,45	12200E	41,2
9	192888	453605	2,35	n.d.	41,8
10	194744	442152	2,27	n.d.	40,0
CB25 <sup>F</sup>	273917	599730	2,19	24200D	46,0

D: medido a 19% en peso de concentración de polímero en ciclohexano a 70°C usando un instrumento reómetro RS600 de Thermo-Haake, Alemania;

5 E: medido a 19% en peso de concentración de polímero en una mezcla equimolar de n-hexano y n-heptano a 45°C usando un instrumento RheolabQC de Anton Paar.

F: CB25 es un caucho de cis butadieno superior que está disponible comercialmente de Lanxess y se produce usando un catalizador de neodimio y reacción de las cadenas de polímero con S2Cl2.

G: n.d. - no detectado

10 Composiciones de polímero que comprenden un relleno

Las composiciones de polímero se prepararon mediante la combinación de los polímeros obtenidos en los ejemplos 1 a 10 anteriores o el polímero CB25 disponible comercialmente con los constituyentes enumerados en la Tabla 4 más adelante (para los polímeros obtenidos en los ejemplos 1, 2 y 3), Tabla 5 (para los polímeros obtenidos en los ejemplos 4, 5, 6 y 7 o CB25) y Tabla 6 (para los polímeros obtenidos en los ejemplos 5, 8, 9 y 10 o CB25), en una "mezcladora Banbury de 380 cc (Labstation 350S de Brabender GmbH&Co KG)", seguida de un proceso de mezclado de dos etapas. Etapa 1: todos los componentes tal como se indican en las tablas 4 o 5 se mezclaron juntos durante 7 minutos de 70 a 80 rpm, excepto por el agente de vulcanización (es decir, azufre, TBBS y DPG) para formar una formulación en etapa 1. Etapa 2: A continuación, el agente de vulcanización se agregó a la mezcla y se mezcló durante 3 minutos adicionales a 40 rpm para proporcionar formulaciones de etapa 2. Los valores correspondientes para las formulaciones de etapa 1 y etapa 2 obtenidas a partir de los componentes identificados en la tabla 6 son: 6 minutos a 90 rpm (etapa 1) y 3 minutos a 50 rpm (etapa 2), respectivamente. Los valores de Mooney se determinaron para cada una de estas composiciones ("formulación de etapa 2") y se indican en las tablas 8 y 10 más adelante como valores de "Mooney del compuesto". Cada uno de los valores para las composiciones indicadas en las tablas 4 y 6 se determinó después de la preparación de la muestra por el mismo operador en el mismo día. De manera similar, los valores de Mooney de compuesto para la composición 4 y 5 (tabla 5) se determinaron después de la preparación de la muestra por el mismo operador en un día, y los valores de Mooney de compuesto para las composiciones 6, 7 y CB25, también fueron determinados después de la preparación de la muestra por el mismo operador en el mismo día. Luego de la preparación de formulaciones de la etapa 2, se inició la vulcanización mediante el calentamiento de las formulaciones de etapa 2 a 160°C durante 20 minutos.

Tabla 4: Composiciones de polímero 1, 2 y 3, usando polímeros obtenidos en los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente

Componentes		Cantidad (phr) <sup>n</sup>
SSBR (solución preparada de copolímero de estireno butadieno)	VSL5025-OHM <sup>m</sup>	60,0
Polímero 1, 2 o 3 ( <i>cis</i> -polibutadieno superior)		40,0
Sílice precipitado	Ultrasil 7000GR <sup>f</sup>	80,0
Silano	NXT <sup>f,i</sup>	9,7
Ácido esteárico <sup>l</sup>		1,0
Sistema estabilizador:		
Cera protectora de ozono	Antilux 654 <sup>h</sup>	1,5
Antiozonante	Dusantox <sup>g</sup> 6PPD	2,0
Óxido de cinc <sup>k</sup>		2,5
Suavizante (aceite)	TDAE <sup>e</sup>	20,0
Azufre <sup>d,i</sup>		1,4
TBBS <sup>b,d</sup>		1,5
DPG <sup>c,d</sup>		1,5

a mezcla de etapa 2, Brabender 350S., mezcladora Banbury interna.

b N-t-butil-2-benzotiazolsulfenamida, Santocure-TBBS, Flexsys Inc.

5 c Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG

d Segunda etapa (sistema de curado)

e VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG

f Evonic AG

g N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencendiamina, Duslo a.s.

10 h Cera protectora contra luz y ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

i ...Momentive

j Cognis GmbH

k Grillo-Zinkoxid GmbH

l Solvay AG

15 m Lanxess AG

n Basado en la suma de peso del copolímero de estireno butadieno y el polímero elastomérico de dieno

Tabla 5: Composiciones de polímero 4, 5, 6 7 CB25\_silice usando polímeros obtenidos en los ejemplos 4, 5, 6 y 7 o CB25, respectivamente

Componentes		Cantidad (phr) <sup>n</sup>
SSBR (solución preparada de copolímero de estireno butadieno)	ZA28-X1Spr intan(R)	60,0
	SLR-4602- Schkopau <sup>m</sup>	
Polímero 4, 5, 6, 7 o CB25 (cis-polibutadieno superior)		40,0
Sílice precipitado	Ultrasil 7000GR <sup>f</sup>	80,0
Silano	Si 75 <sup>l,i</sup>	6,9
Ácido esteárico <sup>l</sup>		1,0
Sistema estabilizador: Cera protectora de ozono Antiozonante	Antilux 654 <sup>h</sup> Dusantox <sup>g</sup> 6PPD	1,5 2,0
Óxido de cinc <sup>k</sup>		2,5
Suavizante (aceite)	TDAE <sup>e</sup>	20,0
Azufre <sup>d,i</sup>		1,4
TBBS <sup>b,d</sup>		1,5
DPG <sup>c,d</sup>		1,5

a mezcla de etapa 2, Brabender 350S., mezcladora Banbury interna

5 b N-t-butyl-2-benzotiazolsulfenamida, Santocure-TBBS, Flexsys Inc.

c Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG

d Segunda etapa (sistema de curado)

e VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG

f Evonic AG

10 g N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencenediamina, Duslo a.s.

h Cera protectora contra luz y ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

i ...Bis(trietoxisilipropil)disulfán, equivalentes de azufre por molécula: 2,35

j Cognis GmbH

k Grillo-Zinkoxid GmbH

15 l Solvay AG

m Styron Deutschland GmbH

n Basado en la suma de peso del copolímero de estireno butadieno y el polímero elastomérico de dieno

Tabla 6: Composiciones de polímero 5A, 8, 9, 10 y CB25\_\_ negro de carbón usando polímeros obtenidos en los ejemplos 5, 8, 9 y 10 o CB25, respectivamente

Componentes		Cantidad (Phr) <sup>h</sup>
Polímero 5, 8, 9, 10 o CB25 ( <i>cis</i> -polibutadieno superior)		100
IRB 7	N.º de ref. internacional de negro de carbón, Sid Richardson	50
Ácido esteárico <sup>e</sup>		1,5
Óxido de cinc <sup>f</sup>		3,0
Suavizante (aceite aromático)	TDAE <sup>d</sup>	5,0
Azufre <sup>c,g</sup>		1,75
TBBS <sup>c,d</sup>		1,0

a mezcla en 2 etapas, Brabender 350S, mezcladora Banbury interna

5 b N-t-butil-2-benzotiazolsulfenamida, Santocure-TBBS, Flexsys Inc.

c Segunda etapa (sistema de curado)

d VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG

e Cognis GmbH

f Grillo-Zinkoxid GmbH

10 g Solvay AG

h Basado en el peso del polímero de dieno elastomérico

Las composiciones preparadas de este modo se evaluaron luego de la vulcanización para proporcionar las propiedades descritas en las tablas 9 y 11.

Tabla 8: Mooney de compuesto de composiciones de polímero ("formulaciones de etapa 2")

Polímero Composición	Mooney de compuesto [Mu]	Mooney de compuesto - Mooney de polímero
1	54,2	10,6
2	47,6	2,1
3	47,5	-0,1
4	51,2	9,4
5	74,6	31,0
6	78,9	38,3
7	91,2	44,6
CB25	95,3	49,3

Tabla 9: Propiedades de la composición vulcanizada de polímero que contiene sílice (“formulaciones de etapa 2” luego de la vulcanización)

Ejemplo	Abrasión de DIN carga de 0,5 kg [mm]	Elongación de ruptura [%]	Resistencia a la tracción [MPa]	Módulo 300 [MPa]	Tan δ a -10°C	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
4	86	410	17,8	11,0	0,286	0,229	0,107
5	80	409	17,4	10,9	0,279	0,228	0,114
6	95	449	18,2	10,1	0,287	0,232	0,117
7	82	436	18,6	10,9	0,263	0,221	0,112
CB25	95	400	18,2	11,1	0,255	0,225	0,116

Tabla 10: Mooney de compuesto de composiciones de polímero (“formulaciones de etapa 2”)

Polímero Composición	Mooney de compuesto [Mu]	Mooney de compuesto - Mooney de polímero
5A	65,2	21,6
CB25_negro de carbón	73,9	28,1
8	62,5	21,3
9	62,5	20,7
10	61,6	21,6

5

Tabla 11: Propiedades de la composición vulcanizada de polímero que contiene negro de carbón (“formulaciones de etapa 2” luego de la vulcanización)

Ejemplo	Abrasión de DIN carga de 0,5 kg [mm]	Elongación de ruptura [%]	Resistencia a la tracción [MPa]	Módulo 300 [MPa]	Tan δ a -10°C	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
5A	20	477	17,7	9,5	0,149	0,142	0,117
CB25_negro de carbón	20	470	19,8	11,1	0,139	0,133	0,112
8	20	453	16,9	9,7	0,148	0,141	0,120
9	20	415	15,5	10,0	0,147	0,142	0,118
10	19	468	17,1	9,6	0,151	0,146	0,121

10 Las composiciones de polímero 2 y 3 presentan valores de Mooney de compuesto inferiores en comparación con la composición de polímero 1 (tabla 8). Dado que los valores de viscosidad de Mooney de los polímeros correspondientes que se usaron para la preparación de las composiciones de polímero 1, 2 y 3 son similares (ver la tabla 2), la diferencia entre “Mooney de compuesto” (indicada en la Tabla 8) y “Mooney de polímero” (indicada como viscosidad de Mooney [MU] en la tabla 2), es decir “Mooney de compuesto - Mooney polímero” (mencionada también

en la presente memoria como "delta Mooney") es inferior para las composiciones 2 y 3 en comparación con la composición de polímero 1 que utiliza el polímero de referencia 1 lineal no ramificado.

5 De manera similar, la tabla 8 revela valores de delta Mooney para las composiciones de polímero 4, 5, 6 y 7 inferiores en comparación con la composición comparativa CB25. Al mismo tiempo, los ejemplos según la invención muestran propiedades de composición vulcanizada similares o incluso mejores, tal como se expresa en la tabla 9.

De manera similar, las composiciones de polímero 5A, 8, 9 y 10 que contienen negro de carbón muestran valores de delta Mooney inferiores en comparación con la composición de referencia CB25\_negro de carbón (tabla 10), y una vez más se halló que las propiedades de composición vulcanizada son similares o mejores para los ejemplos según la invención (tabla 11).

10 EL proceso de la invención proporciona polímeros con propiedades de procesamiento mejoradas. Sin desear limitarse por la teoría, los inventores creen que el comportamiento de procesamiento mejorado es el resultado de una ramificación específica entre las cadenas del polímero. Los experimentos muestran que las propiedades únicas del polímero son el resultado de agregar primero uno o más compuestos de alcoxisilano y luego, posteriormente, agregar un compuesto de tio a la mezcla de reacción derivada de la etapa i) del proceso.

15



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un polímero de dieno, en donde el proceso comprende las siguientes etapas en este orden:

- 5 i) Polimerizar uno o más monómeros de dieno en presencia de una composición catalizadora para proporcionar una mezcla de reacción; en donde la composición catalizadora comprende uno o más de un compuesto de carboxilato, un fosfato de alquilo, un fosfito de alquilo, un alcoholato, una amida y un hidrocarbilo de un elemento de tierras raras que tenga un número atómico de 57 a 71 en la tabla periódica, y al menos un compuesto activador, o un producto de reacción del al menos un compuesto activador y el compuesto de carboxilato, fosfato de alquilo, fosfito de alquilo, alcoholato, amida y/o hidrocarbilo del elemento de tierras raras;
- 10 ii) Agregar a la mezcla de reacción uno o más compuestos de alcoxisilano seleccionados de los compuestos representados por las siguientes fórmulas, (A1), (A2), (A3), (A4) y (A5):

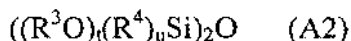


en donde en la fórmula (A1): Si es silicio y O es oxígeno;

s es un número entero seleccionado de 1 y 2;

- 15 con la condición de que si s es 1, entonces q es un número entero seleccionado de 2, 3 y 4; r es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2; y q + r = 4;

y si s es 2, entonces q es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3; r es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2; y q + r = 3;

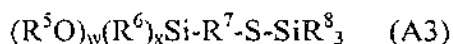


- 20 en donde en la fórmula (A2): Si y O son como se definió anteriormente;

t es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3;

u es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2;

y t + u = 3;

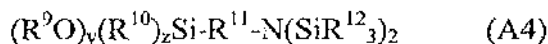


- 25 en donde en la fórmula (A3): Si y O son como se definió anteriormente y S es azufre;

w es un número entero seleccionado de 2 y 3;

x es un número entero seleccionado de 0 y 1;

y w + x = 3;

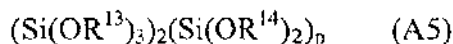


- 30 en donde en la fórmula (A4): Si y O son como se definió anteriormente y N es nitrógeno;

y es un número entero seleccionado de 2 y 3;

z es un número entero seleccionado de 0 y 1;

e y + z = 3;



en donde en la fórmula (A5): Si y O son como se definió anteriormente;

p es un número entero seleccionado de 1 a 10;

y en donde R1, R2, R3, R4, R5, R6, R8, R9, R10, R12, R13 y R14 en las fórmulas (A1) a (A5) anteriormente se seleccionan independientemente de: arilo (C6-C21), alquilarilo (C7-C22) y alquilo (C1-C16); y R7 y R11 en las fórmulas (A3) y (A4) son independientemente un grupo arilo (C6-C21) divalente, un grupo alquilarilo (C7-C22) divalente o un grupo alquileo (C1-C16) divalente;

iii) Agregar S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, SOBr<sub>2</sub> o una mezcla de estos a la mezcla de reacción; y

iv) agregar opcionalmente un agente prótico a la mezcla de reacción de manera de desactivar el catalizador.

2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el uno o más monómeros de dieno comprende 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno o una mezcla de estos.

3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde los grupos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R8, R9, R10, R12, R13 y R14 en las fórmulas (A1) a (A5) son, independientemente entre sí, grupos alquilo C<sub>1-8</sub>.

4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los grupos R1, R3, R5, R9, R13 y R14 en las fórmulas (A1) a (A5) son, independientemente entre sí, grupos alquilo C<sub>1-4</sub>, preferiblemente metilo o etilo.

5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el elemento de tierras raras es uno o más de lantano, praseodimio, cerio, neodimio, gadolinio y disprosio, preferiblemente neodimio.

6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición catalizadora composición carboxilato de neodimio, preferiblemente versatato de neodimio, neodecanoato de neodimio, o ambos.

7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto activador comprende hidruro de dialquilaluminio según la fórmula general (A6) y un ácido de Lewis:



en donde ambos grupos R<sup>15</sup> en fórmula (A6) son independientemente entre sí grupos alquilo C<sub>1-10</sub>.

8. El proceso según la reivindicación 6, en donde el ácido de Lewis es un cloruro de alquil aluminio seleccionado de sesquicloruro de alquil aluminio, cloruro de dialquil aluminio y dicloruro de alquil aluminio.

9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, SOBr<sub>2</sub> o una mezcla de estos se agrega en una cantidad menor que 0,05 partes en peso, basado en 100 partes en peso de polímero de dieno.

10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el uno o más compuestos de alcoxisilano se selecciona de los compuestos representados por las fórmulas (A1), (A2), (A3) y (A4).

11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el uno o más compuestos de alcoxisilano se selecciona de los compuestos representados por las fórmulas (A1), y (A3).

12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el uno o más compuestos de alcoxisilano se selecciona de (CH<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>Si, ((CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub> y (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende la etapa adicional v):

vi) agregar aceite y/o un relleno.

14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o 13, que comprende la etapa adicional vi):

vi) agregar un agente de vulcanización y vulcanizar el polímero.

15. Un polímero que puede obtenerse según el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16. El polímero según la reivindicación 15, en donde el polímero tiene una polidispersión (Mw/Mn) de 1,0 a 3,0.

17. Un producto que comprende el polímero según la reivindicación 15 o 16.

18. Un producto según la reivindicación 17, en donde el producto es una cubierta de neumático o un flanco de neumático.