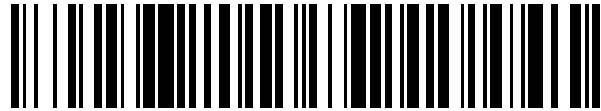


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 363**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/70** (2006.01)

**C08F 36/04** (2006.01)

**B01J 23/755** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2006 E 06255987 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 1788003**

54 Título: **Composición catalizadora basada en níquel**

30 Prioridad:

**22.11.2005 US 285434**

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

**03.02.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUO, STEVEN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 558 363 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**

Composición catalizadora basada en níquel

**Campo de la invención**

- 5 Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones catalizadoras basadas en níquel y a métodos de producción de polidienos catalizados con níquel con una distribución de peso molecular estrecha.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Los sistemas catalizadores basados en níquel que incluyen un compuesto que contiene níquel, un compuesto de tipo organoaluminio y un compuesto que contiene flúor se pueden utilizar en la polimerización de 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno. El cis-1,4-polibutadieno producido mediante los sistemas catalizadores basados en níquel puede tener una amplia distribución de peso molecular. Puesto que un polímero que tiene una distribución de peso molecular más estrecha puede ofrecer determinadas ventajas tales como una mayor resistencia a la abrasión, menor histéresis y mejores propiedades de tensión, puede ser deseable desarrollar un sistema catalizador basado en níquel capaz de producir cis-1,4-polibutadieno que tenga una distribución de peso molecular más estrecha.

**Sumario de la invención**

- 15 La presente invención proporciona una composición catalizadora según se define en la reivindicación 1.
- La presente invención proporciona una composición catalizadora con la característica de que los ingredientes incluyen un átomo de cloro, y la relación molar de dicho átomo de cloro a dicho compuesto que contiene níquel (Cl/Ni) es de 0,01:1 a 0,5:1.
- 20 La presente invención proporciona además un proceso de formación de polímero de dieno conjugado según se reivindica en la reivindicación 12.

**Descripción detallada de realizaciones ilustrativas**

- La composición catalizadora de la presente invención incluye la combinación de o el producto de reacción de ingredientes que incluyen (a) un compuesto que contiene níquel, (b) un agente alquilante, (c) un compuesto que contiene flúor, y (d) de forma opcional un compuesto que contiene cloro.
- 25 Se pueden usar diversos compuestos que contienen níquel o mezclas de los mismos. En una o más realizaciones, dichos compuestos que contienen níquel pueden ser solubles en disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. En otras realizaciones pueden también ser útiles los compuestos que contienen níquel insolubles en hidrocarburos, que se pueden suspender en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas.
- 30 El átomo de níquel en los compuestos que contienen níquel puede estar en diversos estados de oxidación, incluidos, aunque no de forma limitativa, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Los compuestos que contienen níquel incluyen, aunque no de forma limitativa, carboxilatos de níquel, carboxilato boratos de níquel, organofosfatos de níquel, organofosfonatos de níquel, organofosfinatos de níquel, carbamatos de níquel, ditiocarbamatos de níquel, xantanos de níquel, β-dicetonatos de níquel, alcóxidos o arilóxidos de níquel, haluros de níquel, pseudo-haluros de níquel, oxihaluros de níquel y compuestos de tipo organoníquel.
- 35 Los carboxilatos de níquel pueden incluir formato de níquel, acetato de níquel, acetato de níquel, acrilato de níquel, metacrilato de níquel, valerato de níquel, gluconato de níquel, citrato de níquel, fumarato de níquel, lactato de níquel, maleato de níquel, oxalato de níquel, 2-etilhexanoato de níquel, neodecanoato de níquel, naftenato de níquel, estearato de níquel, oleato de níquel, benzoato de níquel y picolinato de níquel.
- 40 Los carboxilato boratos de níquel pueden incluir compuestos definidos por las fórmulas  $(\text{RCOONiO})_3\text{B}$  o  $(\text{RCOONiO})_2\text{B(OR)}$ , donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente. En una realización, cada R puede ser un grupo hidrocarbilo como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquino, conteniendo cada grupo preferiblemente de 1 átomo de carbono, o el número mínimo adecuado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo. El carboxilato borato de níquel puede incluir los descritos en la patente US-4.522.988. Ejemplos específicos de carboxilato borato de níquel incluyen neodecanoato borato de níquel (II), hexanoato borato de níquel (II), naftenato borato de níquel (II), estearato borato de níquel (II), octoato borato de níquel (II), 2-etilhexanoato borato de níquel (II) y mezclas de los mismos.
- 45 Los organofosfatos de níquel pueden incluir dibutil fosfato de níquel, dipentil fosfato de níquel, dihexil fosfato de níquel, diheptil fosfato de níquel, dioctil fosfato de níquel, bis(1-metilheptil)fosfato de níquel, bis(2-etilhexil)fosfato de níquel, didecil fosfato de níquel, didodecil fosfato de níquel, dioctadecil fosfato de níquel, dioleil fosfato de
- 50

níquel, difenil fosfato de níquel, bis(p-nonilfenil)fosfato de níquel, butil(2-etilhexil)fosfato de níquel, (1-metilheptil) (2-etilhexil) fosfato de níquel y (2-etilhexil) (p-nonilfenil)fosfato de níquel.

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

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

20 Los carbamatos de níquel pueden incluir dimetilcarbamato de níquel, dietilcarbamato de níquel, diisopropilcarbamato de níquel, dibutilcarbamato de níquel y dibencilcarbamato de níquel.

Los ditiocarbamatos de níquel pueden incluir dimetilditiocarbamato de níquel, dietilditiocarbamato de níquel, diisopropilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de níquel y dibencilditiocarbamato de níquel.

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

Los  $\beta$ -dicetonatos de níquel pueden incluir acetilacetato de níquel, trifluoroacetilacetato de níquel, hexafluoroacetilacetato de níquel, benzoilacetato de níquel y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de níquel.

30 Los alcóxidos o arilóxidos de níquel pueden incluir metóxido de níquel, etóxido de níquel, isopropóxido de níquel, 2-etilhexóxido de níquel, fenóxido de níquel, nonilfenóxido de níquel y naftóxido de níquel.

35 Los haluros de níquel pueden incluir fluoruro de níquel, cloruro de níquel, bromuro de níquel y yoduro de níquel. Los pseudo-haluros de níquel incluyen cianuro de níquel, cianato de níquel, tiocianato de níquel, azida de níquel y ferrocianuro de níquel. Los oxihaluros de níquel incluyen oxifluoruro de níquel, oxicloloro de níquel y oxibromuro de níquel. Si los haluros de níquel, oxihaluros de níquel u otros compuestos que contienen níquel contienen átomos de flúor o de cloro inestables, también es posible utilizar los compuestos que contienen níquel como el compuesto que contiene flúor o compuesto que contiene cloro. Se puede utilizar una base de Lewis, tal como un alcohol, como coadyuvante de solubilización para esta clase de compuestos.

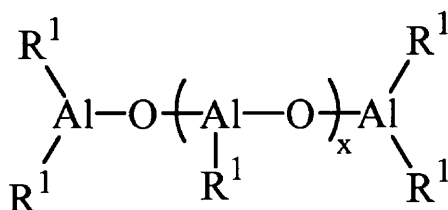
40 El término compuesto de organoníquel puede aludir a cualquier compuesto de níquel que contenga al menos un enlace níquel-carbono. Los compuestos de organoníquel incluyen bis (ciclopentadienil) níquel (también llamado níqueloceno), bis (pentametilciclopentadienil) níquel (también llamado decametilníqueloceno), bis(tetrametilciclopentadienil)níquel, bis(etilciclopentadienil)níquel, bis(isopropilciclopentadienil)níquel, bis(pentadienil)níquel, bis(2,4-dimetilpentadienil)níquel, (ciclopentadienil)(pentadienil)níquel, bis(1,5-ciclooctadien)níquel, bis(alil)níquel, bis(metalil)níquel y bis(crotil)níquel.

45 Se pueden utilizar diversos agentes alquilantes, o mezclas de los mismos. Los agentes alquilantes, que se pueden denominar también agentes hidrocarbantes, incluyen compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. De forma típica, estos agentes incluyen compuestos organometálicos de metales electropositivos como, por ejemplo, metales de los Grupos 1, 2 y 3 (metales de los Grupos IA, IIA y IIIA). En una o más realizaciones, los agentes alquilantes incluyen compuestos de organoaluminio y organomagnesio. Si el agente alquilante incluye átomos de flúor o de cloro inestables, el agente alquilante puede también servir como el compuesto que contiene flúor o el compuesto que contiene cloro.

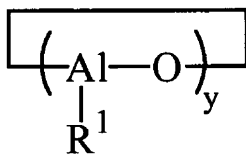
50 El término "compuesto de organoaluminio" puede hacer referencia a cualquier compuesto de aluminio que contenga al menos un enlace aluminio-carbono. En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado.

55 En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio incluyen los representados por la fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ , donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico monovalente que se une al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser el mismo o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y donde n es un número entero de 1 a 3. En una o

- más realizaciones, cada R puede ser un grupo hidrocarbilo como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo, donde cada grupo puede contener de 1 átomo de carbono, o el número mínimo adecuado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo.
- 5 Los compuestos de organoaluminio incluyen, aunque no de forma limitativa, compuestos de trihidrocarbilaruminio, hidruro de dihidrocarbilaruminio, dihidruro de hidrocarbilaruminio, carboxilato de dihidrocarbilaruminio, bis (carboxilato) de hidrocarbilaruminio, alcóxido de dihidrocarbilaruminio, dialcóxido de hidrocarbilaruminio, haluro de dihidrocarbilaruminio, dihaluro de hidrocarbilaruminio, arilóxido de dihidrocarbilaruminio y diarilóxido de hidrocarbilaruminio.
- 10 Los compuestos de trihidrocarbilaruminio incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-t-butilaluminio, tri-n-pentilaluminio, trineopentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, triciclohexilaluminio, tris(1-metilciclopentil)aluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, dietilfenilaluminio, dietil-p-tolilaluminio, dietilbencilaluminio, etildifenilaluminio, etildi-p-tolilaluminio y etildibencilaluminio.
- 15 Los compuestos de hidruro de dihidrocarbilaruminio incluyen hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio, hidruro de bencil-n-octilaluminio.
- 20 Los dihidruros de hidrocarbilaruminio incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio.
- 25 Los compuestos de cloruro de dihidrocarbilaruminio incluyen cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, cloruro de feniletaluminio, cloruro de fenil-n-propilaluminio, cloruro de fenilisopropilaluminio, cloruro de fenil-n-butilaluminio, cloruro de fenilisobutilaluminio, cloruro de fenil-n-octilaluminio, cloruro de p-toliletaluminio, cloruro de p-tolil-n-propilaluminio, cloruro de p-tolilisopropilaluminio, cloruro de p-tolil-n-butilaluminio, cloruro de p-tolilisobutilaluminio, cloruro de p-tolil-n-octilaluminio, cloruro de benciletaluminio, cloruro de bencil-n-propilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio, cloruro de bencil-n-butilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio y cloruro de bencil-n-octilaluminio.
- 30 El cloruro de hidrocarbilaruminio incluye dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.
- 35 Otros compuestos de organoaluminio incluyen hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio, 2-etilhexanoato de diisobutilaluminio, neodecanoato de dimetilaluminio, estearato de dietilaluminio, oleato de diisobutilaluminio, bis(hexanoato) de metilaluminio, bis(octoato) de etilaluminio, bis(2-etilhexanoato) de isobutilaluminio, bis(neodecanoato) de metilaluminio, bis(estearato) de etilaluminio, bis(oleato) de isobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de isobutilaluminio, dietóxido de metilaluminio, dietóxido de etilaluminio, dietóxido de isobutilaluminio, difenóxido de metilaluminio, difenóxido de etilaluminio, difenóxido de isobutilaluminio, y similares, y mezclas de los mismos.
- 40 Otra clase de compuestos de organoaluminio incluye aluminóxanos. Los aluminóxanos incluyen aluminóxanos lineales oligoméricos que se pueden representar mediante la fórmula general:
- 45



y aluminóxanos cíclicos oligoméricos que se pueden representar mediante la fórmula general:



donde x puede ser un número entero de 1 a 100 y, en otras realizaciones, de 10 a 50; y puede ser un número entero de 2 a 100 y, en otras realizaciones, de 3 a 20; y donde cada  $R^1$ , que puede ser el mismo o diferente, puede ser un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono. En una o más realizaciones, cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo, donde cada grupo puede contener de 1 átomo de carbono, o el número mínimo adecuado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. Cabe señalar que el número de moles del aluminóxano, tal y como se usa en esta solicitud, hace referencia al número de moles de los átomos de aluminio y no al número de moles de las moléculas de aluminóxano oligoméricas. Esta convención es de uso habitual en la técnica de catálisis que utiliza aluminóxanos.

Los aluminóxanos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbiloaluminio con agua. Esta reacción se puede realizar de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo, (1) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se puede disolver en un disolvente orgánico y después entra en contacto con agua, (2) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se puede hacer reaccionar con el agua de cristalización contenida en, por ejemplo, sales metálicas o agua adsorbida en compuestos inorgánicos u orgánicos, y (3) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se puede hacer reaccionar con agua en presencia del monómero o de la solución monomérica que se vaya a polimerizar.

Los compuestos de aluminóxano incluyen metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, n-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, n-hexilaluminóxano, n-octilaluminóxano, 2-etilhexilaluminóxano, ciclohexilaluminóxano, 1-metilciclopentilaluminóxano, fenilaluminóxano, 2,6-dimetilfenilaluminóxano, y similares, y mezclas de los mismos. El isobutilaluminóxano es especialmente útil debido a su disponibilidad y a su solubilidad en disolventes de hidrocarburo alifático y cicloalifático. El metilaluminóxano modificado se puede formar sustituyendo de 20-80% de los grupos metilo de metilaluminóxano con grupos hidrocarbilo  $C_2$  a  $C_{12}$ , preferiblemente con grupos isobutilo, utilizando técnicas conocidas por el experto en la técnica.

Los aluminóxanos se pueden utilizar solos o en combinación con otros compuestos de organoaluminio. En una realización, se emplea una combinación de aluminóxano de metilo e hidruro de diisobutilaluminio.

El término compuesto de organomagnesio puede aludir a cualquier compuesto de magnesio que contenga al menos un enlace magnesio-carbono. Los compuestos de organomagnesio pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado. Una clase de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar se puede representar mediante la fórmula  $MgR^2_2$ , donde cada  $R^2$ , que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono. En una o más realizaciones, cada  $R^2$  puede ser un grupo hidrocarbilo como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquinilo, donde cada grupo puede contener de 1 átomo de carbono, o el número mínimo adecuado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

Los ejemplos de compuestos de dihidrocarbilmagnesio que se pueden utilizar incluyen dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, diisopropilmagnesio, dibutilmagnesio, dihexilmagnesio, difenilmagnesio, dibencilmagnesio y mezclas de los mismos. El dibutilmagnesio puede estar fácilmente disponible y puede ser soluble en disolventes de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos.

Otra clase de compuestos de organomagnesio que se pueden utilizar incluyen los que se pueden representar mediante la fórmula  $R^3MgX$ , donde  $R^3$  es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. Si el agente alquilante es un compuesto de organomagnesio que incluye un átomo de halógeno inestable, el compuesto de organomagnesio puede servir como agente alquilante y también como compuesto que contiene halógeno. En una o más realizaciones,  $R^3$  puede ser un grupo hidrocarbilo como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquinilo, donde cada grupo puede contener de 1 átomo de carbono, o el número mínimo adecuado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. En una o más realizaciones, X es un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido, donde cada grupo puede contener de 1 a 20 átomos de carbono.

Los compuestos de organomagnesio que se pueden representar mediante la fórmula  $R^3MgX$  incluyen, aunque no de forma limitativa, hidruro de hidrocarbilmagnesio, haluro de hidrocarbilmagnesio, carboxilato de hidrocarbilmagnesio, alcóxido de hidrocarbilmagnesio, arilóxido de hidrocarbilmagnesio y mezclas de los mismos.

5 Los compuestos de organomagnesio que se pueden representar mediante la fórmula  $R^3MgX$  incluyen hidruro de metilmagnesio, hidruro de etilmagnesio, hidruro de butilmagnesio, hidruro de hexilmagnesio, hidruro de fenilmagnesio, hidruro de bencilmagnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de hexilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de hexilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, bromuro de bencilmagnesio, hexanoato de metilmagnesio, hexanoato de etilmagnesio, hexanoato de butilmagnesio, hexanoato de hexilmagnesio, hexanoato de fenilmagnesio, hexanoato de bencilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de hexilmagnesio, etóxido de fenilmagnesio, etóxido de bencilmagnesio, fenóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de hexilmagnesio, fenóxido de fenilmagnesio, fenóxido de bencilmagnesio, y similares, y mezclas de los mismos.

15 Los compuestos que contienen flúor pueden incluir diversos compuestos, o mezclas de los mismos, que contienen uno o más átomos de flúor inestables. En una o más realizaciones, el compuesto que contiene flúor puede ser soluble en un disolvente hidrocarbonado. En otras realizaciones pueden ser útiles los compuestos que contienen flúor insolubles en hidrocarburos, que se pueden suspender en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas.

20 Los tipos de compuestos que contienen flúor incluyen, aunque no de forma limitativa, flúor elemental, fluoruros de halógenos, fluoruro de hidrógeno, fluoruros orgánicos, fluoruros inorgánicos, fluoruros metálicos, fluoruros organometálicos y mezclas de los mismos. En una o más realizaciones, se pueden emplear los complejos de los compuestos que contienen flúor con una base de Lewis como, por ejemplo, éteres, alcoholes, agua, aldehídos, cetonas, ésteres, nitrilos o mezclas de los mismos. Ejemplos concretos de dichos complejos incluyen los complejos de trifluoruro de boro y fluoruro de hidrógeno con una base de Lewis.

Los fluoruros de halógeno pueden incluir monofluoruro de yodo, trifluoruro de yodo y pentafluoruro de yodo.

25 Los fluoruros orgánicos pueden incluir fluoruro de t-butilo, fluoruro de aliilo, fluoruro de bencilo, fluoro-di-fenilmetano, fluoruro de trifenilmetilo, fluoruro de bencilideno, metiltrifluorosilano, feniltrifluorosilano, dimetildifluorosilano, difenildifluorosilano, trimetildifluorosilano, fluoruro de benzoílo, fluoruro de propionilo y fluoruroformato de metilo.

Los fluoruros inorgánicos pueden incluir trifluoruro de fósforo, pentafluoruro de fósforo, oxifluoruro de fósforo, trifluoruro de boro, tetrafluoruro de silicio, trifluoruro de arsénico, tetrafluoruro de selenio y tetrafluoruro de telurio.

30 Los fluoruros metálicos pueden incluir tetrafluoruro de estaño, trifluoruro de aluminio, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, trifluoruro de galio, trifluoruro de indio, tetrafluoruro de titanio y difluoruro de cinc.

35 Los fluoruros organometálicos pueden incluir fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, difluoruro de metilaluminio, difluoruro de etilaluminio, sesquifluoruro de metilaluminio, sesquifluoruro de etilaluminio, sesquifluoruro de isobutilaluminio, fluoruro de metilmagnesio, fluoruro de etilmagnesio, fluoruro de butilmagnesio, fluoruro de fenilmagnesio, fluoruro de bencilmagnesio, fluoruro de trimetilestaño, fluoruro de trietilestaño, difluoruro de di-t-butilestaño, difluoruro de dibutilestaño y fluoruro de tributilestaño.

40 Como compuesto que contiene cloro se pueden emplear diversos compuestos, o mezclas de los mismos, que contienen uno o más átomos de cloro inestables. En una o más realizaciones, el compuesto que contiene cloro puede ser soluble en un disolvente hidrocarbonado. En otras realizaciones pueden ser útiles los compuestos que contienen cloro insolubles en hidrocarburos, que se pueden suspender en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas.

Los compuestos que contienen cloro son cloro elemental, cloruros de halógeno, cloruro de hidrógeno, cloruros orgánicos, cloruros inorgánicos, cloruros metálicos, cloruros organometálicos y mezclas de los mismos.

Los cloruros de halógeno pueden incluir monocloruro de yodo, tricloruro de yodo y pentacloruro de yodo.

45 Los cloruros orgánicos se seleccionan de cloruro de t-butilo, cloruro de aliilo, cloruro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetildiclorosilano, cloruro de benzoílo, cloruro de propionilo y cloroformato de metilo.

Los cloruros inorgánicos pueden incluir tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxicloruro de fósforo, tricloruro de boro, tetracloruro de silicio, tricloruro de arsénico, tetracloruro de selenio y tetracloruro de telurio.

50 Los cloruros metálicos pueden incluir tetracloruro de estaño, tricloruro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tricloruro de galio, tricloruro de indio, tetracloruro de titanio y dicloruro de cinc.

Los cloruros organometálicos pueden incluir cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de isobutilaluminio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de

fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, cloruro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, dicloruro de di-  
butilestaño, dicloruro de dibutilestaño y cloruro de tributilestaño.

5 Las composiciones catalizadoras anteriores pueden presentar una actividad catalítica elevada para polimerizar  
dienos conjugados en polidienos estereoespecíficos con una amplia gama de concentraciones catalizadoras y  
relaciones de ingredientes del catalizador. Se cree que los ingredientes del catalizador pueden interaccionar  
dando lugar a una especie activa del catalizador. Se cree también que la concentración óptima de cualquier  
ingrediente del catalizador puede depender de la concentración del resto de ingredientes del catalizador.

10 En una o más realizaciones, la relación molar del agente alquilante al compuesto que contiene níquel (agente  
alquilante/Ni) puede oscilar de 1:1 a 1:200, en otras realizaciones de 2:1 a 100:1 y, en otras realizaciones, de 5:1 a  
50:1. En una o más realizaciones, la relación molar del compuesto que contiene flúor a los átomos de níquel del  
compuesto que contiene níquel (F/Ni) puede oscilar de 2:1 a 500:1, en otras realizaciones de 5:1 a 300:1 y, en otras  
realizaciones, de 10:1 a 200:1. La relación molar del átomo de cloro en el compuesto que contiene cloro a los átomos  
de níquel del compuesto que contiene níquel (Cl/Ni) puede oscilar de 0,01:1 a 0,5:1, en otras realizaciones de 0,02:1 a  
15 0,3:1 y, en otras realizaciones, de 0,05:1 a 0,2:1. El término relación molar, en la presente memoria, se refiere a la  
relación equivalente de componentes relevantes de los ingredientes, por ejemplo, la relación de equivalentes de átomos  
de cloro en el compuesto que contiene cloro a equivalentes de átomos de níquel del compuesto que contiene níquel.

20 La composición catalizadora se puede formar combinando o mezclando los ingredientes del catalizador. Aunque se  
cree que a partir de esta combinación se forma una especie activa del catalizador, el grado de interacción o de  
reacción entre los diversos ingredientes o componentes no se conoce con alto grado de certeza. Por lo tanto, el  
término “composición catalizadora” se ha empleado de modo que comprende una mezcla simple de los  
ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes formado a causa de fuerzas de atracción físicas o químicas,  
un producto de reacción química de los ingredientes o una combinación de los anteriores.

La composición catalizadora de la presente invención se puede formar utilizando uno de los siguientes métodos.

25 En una o más realizaciones, la composición catalizadora se puede formar *in situ* añadiendo los ingredientes del  
catalizador a una solución que contiene monómero y disolvente, o simplemente monómero a granel, de forma  
gradual o simultánea. En una realización, se puede añadir primero el agente alquilante, seguido del compuesto que  
contiene níquel y seguido a continuación del compuesto que contiene cloro y del compuesto que contiene flúor.

30 En una o más realizaciones, los ingredientes del catalizador se pueden mezclar previamente fuera del sistema de  
polimerización a una temperatura adecuada, que puede ser de -20 °C a 80 °C, y la composición catalizadora  
resultante se puede dejar envejecer durante un período de tiempo que oscila desde unos pocos minutos hasta  
varios días y añadirla a continuación al monómero.

35 En una o más realizaciones, la composición catalizadora se puede formar previamente en presencia de al menos un  
monómero de dieno conjugado. Es decir, los ingredientes del catalizador se pueden mezclar previamente en  
presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado a una temperatura adecuada, que puede ser  
de -20 °C a 80 °C. La cantidad de monómero de dieno conjugado que se puede utilizar para formar previamente el  
catalizador puede oscilar de 1 a 500 moles por mol, en otra realización de 5 a 250 moles por mol y, en otras  
realizaciones, de 10 a 100 moles por mol del compuesto que contiene níquel. La composición catalizadora resultante  
se puede dejar envejecer durante un período de tiempo que oscila desde unos pocos minutos hasta varios días y  
añadirla a continuación al resto del monómero de dieno conjugado que se vaya a polimerizar.

40 En una o más realizaciones, la composición catalizadora se puede formar utilizando un procedimiento en dos etapas.  
La primera etapa comprende la combinación del compuesto que contiene níquel con el agente alquilante en ausencia  
del monómero de dieno conjugado o en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado a una  
temperatura adecuada, que puede ser de -20 °C a 80 °C. En la segunda etapa, la mezcla de reacción anterior y el resto  
de componentes del catalizador (es decir, el compuesto que contiene flúor y el compuesto que contiene cloro) se  
45 pueden añadir de forma gradual o simultánea al resto del monómero de dieno conjugado que se vaya a polimerizar. En  
una o más realizaciones, el compuesto que contiene cloro se añade antes al compuesto que contiene flúor.

50 En una o más realizaciones, la composición catalizadora se puede formar utilizando otro procedimiento en dos  
etapas. La primera etapa puede comprender la combinación del agente alquilante con el compuesto que contiene  
cloro a una temperatura adecuada, que puede ser de -20 °C a 80 °C. En la segunda etapa, la mezcla de reacción  
anterior, el compuesto que contiene níquel y el compuesto que contiene flúor se pueden añadir al monómero de  
forma gradual o simultánea.

55 Si se prepara una solución de la composición catalizadora o uno o más de los ingredientes catalizadores fuera del  
sistema de polimerización según se indica en los métodos anteriores, se puede emplear un disolvente orgánico o un  
vehículo. El disolvente orgánico puede servir para disolver la composición catalizadora o los ingredientes, o el  
disolvente puede servir simplemente como vehículo en el que se puede suspender la composición catalizadora o los  
ingredientes. El disolvente orgánico puede ser inerte frente a la composición catalizadora. Disolventes útiles incluyen  
disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos  
cicloalifáticos. Ejemplos no limitativos de disolventes hidrocarbonados aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos,

etilbenceno, dietilbenceno, mesitileno, y similares. Ejemplos no limitativos de disolventes hidrocarbonados alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno, fracciones ligeras del petróleo y similares. Y ejemplos no limitativos de disolventes hidrocarbonados cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano y similares. Se pueden utilizar también mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores.

La composición catalizadora de la presente invención presenta una actividad catalítica muy elevada en términos de la polimerización de dienos conjugados para la formación de cis-1,4-polidienos. Aunque determinadas realizaciones pueden referirse a la polimerización de 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno, también se pueden polimerizar otros dienos conjugados. Ejemplos de otros dienos conjugados que se pueden polimerizar incluyen isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. En la copolimerización se pueden utilizar también mezclas de dos o más dienos conjugados.

La producción del polímero se puede lograr polimerizando el monómero dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición catalizadora precedente. La concentración del catalizador a emplear en la masa de polimerización puede depender de la interacción de diversos factores, como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseadas, el peso molecular deseado y muchos otros factores. En consonancia con ello, no se puede emplear definitivamente una concentración total específica del catalizador, sino que se pueden utilizar cantidades catalíticamente efectivas de los respectivos ingredientes catalizadores. En una o más realizaciones, la cantidad de compuesto que contiene níquel utilizado puede variar de 0,01 a 2 mmol, en otras realizaciones de 0,02 a 1 mmol y, en otras realizaciones, de 0,05 a 0,5 mmol por 100 g de monómero de dieno conjugado.

La polimerización se puede llevar a cabo en un disolvente orgánico a modo de diluyente. En una realización, se puede utilizar un sistema de polimerización en solución, que es un sistema en donde el monómero que se va a polimerizar y el polímero formado son solubles en el medio de polimerización. Alternativamente, se puede usar un sistema de polimerización de precipitación eligiendo un disolvente en el que el polímero formado sea insoluble. En ambos casos el monómero a polimerizar puede estar en una fase condensada. Además, los ingredientes del catalizador se pueden solubilizar o suspender en el disolvente orgánico. En estas o en otras realizaciones, los ingredientes o los componentes del catalizador no están soportados o impregnados sobre un soporte de catalizador. En otras formas de realización los ingredientes o los componentes catalizadores pueden estar soportados.

Al realizar estas polimerizaciones se puede añadir al sistema de polimerización una cantidad de disolvente orgánico aparte de la cantidad de disolvente orgánico que se puede usar al preparar la composición catalizadora. El disolvente orgánico adicional puede ser el mismo o diferente del disolvente orgánico usado para preparar la composición catalizadora. Se puede seleccionar un disolvente orgánico que es inerte con respecto a la composición catalizadora empleada para catalizar la polimerización. Previamente, en la presente memoria, se han descrito disolventes hidrocarbonados ilustrativos. Si se emplea un disolvente no se puede limitar la concentración del monómero a polimerizar a un intervalo especial. En una o más realizaciones, sin embargo, la concentración del monómero presente en el medio de polimerización al comienzo de la polimerización puede estar comprendida de 3% a 80% en peso, en otras realizaciones de 5% a 50% en peso y, en otras realizaciones, de 10% a 30% en peso.

La polimerización de dienos conjugados también se puede realizar mediante una polimerización a granel, que se refiere a un entorno de polimerización en el que prácticamente no se emplean disolventes. La polimerización a granel se puede llevar a cabo tanto en fase líquida condensada como en fase gaseosa.

La polimerización de dienos conjugados se puede realizar como un proceso en discontinuo, un proceso continuo o un proceso semicontinuo. En el proceso semicontinuo, el monómero se puede añadir de forma intermitente según sea necesario para reemplazar el monómero ya polimerizado. En cualquier caso, la polimerización se puede llevar a cabo en condiciones anaeróbicas utilizando un gas protector inerte como, por ejemplo, nitrógeno, argón o helio, con agitación de moderada a vigorosa. La temperatura de polimerización puede variar ampliamente desde una temperatura baja, por ejemplo, -10 °C o inferior, hasta una temperatura alta, por ejemplo, 100 °C o superior y en una realización puede estar en un intervalo de temperatura de 20 °C a 90 °C. El calor de polimerización se puede retirar mediante enfriamiento externo (p. ej., con una chaqueta de reactor térmicamente controlada), enfriamiento interno (p. ej., mediante evaporación y condensación del monómero o del disolvente mediante el uso de un condensador de reflujo conectado al reactor) o una combinación de dichos métodos. Aunque la presión de polimerización empleada puede variar ampliamente, se puede mantener un intervalo de presión de 0,1 megapascal a 1 megapascal (de 1 atmósfera a 10 atmósferas).

Una vez alcanzado el grado de conversión deseado, la polimerización se puede parar añadiendo un terminador de la polimerización que inactive el catalizador. El terminador puede incluir un compuesto prótico, lo que incluye, aunque no de forma limitativa, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua o una mezcla de los mismos. Se puede añadir un antioxidante como, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol con la adición del terminador, antes o después de ella. La cantidad del antioxidante empleado puede estar en el intervalo de 0,2% a 1% en peso del producto de polímero.

Cuando se ha enfriado la mezcla de polimerización, el producto polimérico se puede recuperar de la mezcla de polimerización utilizando procedimientos convencionales de eliminación de disolvente y secado conocidos en la técnica. El polímero se puede recuperar, por ejemplo, sometiendo el cemento polimérico a eliminación de disolvente mediante vapor,



seguido de secado de los trozos de polímero resultantes en un túnel de aire caliente. De forma alternativa, el polímero se puede recuperar mediante secado directo del cemento polimérico en un tambor de secado. El contenido de las sustancias volátiles en el polímero seco puede ser inferior a 1% y, en otras realizaciones, inferior a 0,5% en peso del polímero.

5 Si se polimeriza 1,3-butadieno, el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) del *cis*-1,4-polibutadieno puede ser de 5000 a 200.000, en otras realizaciones de 25.000 a 150.000 y, en otras realizaciones, de 50.000 a 120.000, determinado utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC) con patrones de poliestireno. En una o más realizaciones de la presente invención, la presencia del compuesto que contiene cloro (o la presencia de átomos de cloro cuando el compuesto que contiene cloro es opcional) puede proporcionar de forma ventajosa un producto polimérico caracterizado por una distribución de peso molecular relativamente baja. En una o más realizaciones, la distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de dichos polímeros puede ser inferior a 4, en otras realizaciones inferior a 3,5, en otras realizaciones inferior a 3,0 y, en otras realizaciones, inferior a 2,7.

10 Si se preparan *cis*-1,4-polidienos, pueden tener una cantidad de enlaces *cis*-1,4 superior a 60%, en otras realizaciones superior a 75%, en otras realizaciones superior a 90% y, en otras realizaciones, superior a 95%. Asimismo, dichos polímeros pueden tener una cantidad de enlaces 1,2 inferior a 10%, en otras realizaciones inferior a 5%, en otras realizaciones inferior a 2% y, en otras realizaciones, inferior a 1%. La cantidad de enlaces *cis*-1,4 y 1,2 se puede determinar mediante espectroscopía de infrarrojo.

15 Los polímeros de polidieno de la presente invención son especialmente útiles en la preparación de componentes para neumáticos. Dichos componentes para neumáticos se pueden preparar utilizando los polímeros de la presente invención solos o junto con otros polímeros de tipo caucho. Otros polímeros de tipo caucho que se pueden utilizar incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos se obtienen de forma típica a partir de la polimerización de monómeros de dieno conjugados. Dichos monómeros de dieno conjugados se pueden copolimerizar con otros monómeros como, por ejemplo, monómeros aromáticos de vinilo. Otros polímeros de tipo caucho se pueden obtener mediante la polimerización de etileno con una o más  $\alpha$ -olefinas y, de forma opcional, con uno o más monómeros de dieno.

20 Polímeros de tipo caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclorohidrina y mezclas de los mismos. Dichos elastómeros pueden tener innumerables estructuras macromoleculares, incluidas forma lineal, ramificada y de estrella. Se pueden añadir también otros ingredientes utilizados de forma típica en la preparación de mezclas de caucho.

25 Las composiciones de caucho pueden incluir cargas, tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Las cargas orgánicas incluyen negro de humo y almidón. Las cargas inorgánicas pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y mezclas de los mismos.

30 Se pueden utilizar muchos agentes de curado de caucho, incluidos sistemas de curado basados en azufre o en peróxido. En la ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA de *Kirk-Othmer*, vol. 30, pág. 365-468, (3ª ed. 1982), se describen agentes de curado, especialmente *Agentes Vulcanizantes y Materiales Auxiliares*, pág. 390-402, así como en *Vulcanization*, *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING* de A.Y. Coran (2ª ed. 1989). Los agentes vulcanizantes se pueden utilizar solos o combinados. En una o más realizaciones, la preparación de composiciones vulcanizables y la construcción y el curado del neumático no se ven afectadas por la práctica de la presente invención.

35 Otros ingredientes que se pueden utilizar incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de la vulcanización prematura, coadyuvantes de procesamiento, óxido de cinc, resinas para aumentar la capacidad adhesiva, resinas reforzantes, ácidos grasos tales como ácido esteárico, agentes peptizantes y uno o más cauchos adicionales.

40 Dichas composiciones de caucho son útiles para formar componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, subbandas de rodadura, flancos negros, capas de refuerzo, materiales de relleno y similares. Preferiblemente, los polímeros de polidieno se emplean en formulaciones de bandas de rodadura. En una o más realizaciones, dichas formulaciones para bandas de rodadura pueden incluir de 10% a 100% en peso, en otras realizaciones de 35% a 90% en peso y en otras realizaciones de 50% a 80% en peso del polímero de polidieno con respecto al peso total del caucho en la formulación.

45 En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable se puede preparar formando un concentrado de color inicial que incluye el componente de caucho y carga (incluyendo el componente de caucho de forma opcional el polímero de polidieno de la presente invención). Este concentrado de color inicial se puede mezclar a una temperatura inicial de 25 °C a 125 °C con una temperatura de descarga de 135 °C a 180 °C. Para evitar la vulcanización prematura (también conocida como scorch), este concentrado de color inicial puede no contener agentes vulcanizantes. Una vez procesado el concentrado de color inicial, los agentes vulcanizantes se pueden introducir y mezclar con el concentrado de color inicial a temperaturas bajas en una etapa de mezclado final, que preferiblemente no inicia el proceso de vulcanización. De forma opcional, las etapas de mezclado adicionales, a veces conocidas como de remolido, pueden emplearse entre la etapa de mezclado del concentrado de color y la etapa de mezclado final. Durante dichas etapas de remolido se pueden añadir diversos ingredientes, incluido el polímero funcionalizado de la presente invención. Las

técnicas de mezclado de caucho y los aditivos utilizados en dichas técnicas se conocen generalmente como se describe en *The Compounding and Vulcanization of Rubber, Rubber Technology* (2ª ed. 1973).

Las condiciones de mezclado y los procedimientos aplicables a las formulaciones para neumáticos rellenos de sílice también son bien conocidos y se describen en las patentes US-5.227.425, US-5.719.207, US-5.717.022 y en la patente europea núm. 890.606. En una o más realizaciones, si se emplea sílice como agente de carga (sola o en combinación con otras cargas), se puede añadir un agente de acoplamiento y/o de apantallamiento a la formulación de caucho durante el mezclado. Se describen agentes de acoplamiento y de apantallamiento útiles en las patentes US-3.842.111, US-3.873.489, US-3.978.103, US-3.997.581, US-4.002.594, US-5.580.919, US-5.583.245, US-5.663.396, US-5.674.932, US-5.684.171, US-5.684.172, US-5.696.197, US-6.608.145, US-6.667.362, US-6.579.949, US-6.590.017, US-6.525.118, US-6.342.552 y US-6.683.135. En una realización, el concentrado de color inicial se prepara incluyendo el polímero funcionalizado de la presente invención y sílice prácticamente en ausencia de agentes de acoplamiento y de apantallamiento.

Si se emplean las composiciones de caucho vulcanizable en la fabricación de neumáticos, dichas composiciones se pueden transformar en componentes de neumáticos de acuerdo con técnicas ordinarias de fabricación de neumáticos, incluidas técnicas estándar de conformado, moldeado y curado de caucho. De forma típica, la vulcanización se lleva a cabo calentando la composición vulcanizable en un molde; por ejemplo, se puede calentar a una temperatura de 140 a 180 °C. Las composiciones de caucho curado o reticulado se pueden denominar vulcanizados, que generalmente contienen redes poliméricas tridimensionales termoendurecidas. El resto de ingredientes, por ejemplo, los coadyuvantes de procesamiento y las cargas se pueden dispersar de manera uniforme por toda la red vulcanizada. Los neumáticos se pueden fabricar como se describe en las patentes US-5.866.171, US-5.876.527, US-5.931.211 y US-5.971.046.

Los siguientes ejemplos fueron preparados y probados para demostrar la práctica de la presente invención. No obstante, dichos ejemplos no se deben contemplar como limitativos del ámbito de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

### Ejemplos

#### 25 Ejemplo 1 (control)

En el Ejemplo 1, que es un experimento de control, la polimerización de 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno se catalizó con un sistema catalizador basado en níquel exento de compuesto que contiene cloro. Se tapó una botella de vidrio secado en horno de 800 ml con un recubrimiento de caucho autosellante y un tapón de metal perforado. Después de purgar a fondo la botella con una corriente de nitrógeno seco, se introdujo a la botella 106 g de hexanos y 227 g de una mezcla de 1,3-butadieno/hexanos que contenía 22,0% en peso de 1,3-butadieno. A continuación se introdujeron en la botella los siguientes ingredientes catalizadores en el siguiente orden: (1) 0,69 mmol de triisobutilaluminio (TIBA), (2) 0,030 mmol de borato neodecanoato de Ni(II), que tiene la fórmula  $(C_9H_{19}COONiO)_3B$  y denominado en adelante de forma abreviada NiOB (Nota: la cantidad milimolar hace referencia a la cantidad de Ni contenida en NiOB), y (3) 8,40 mmol de complejo de trifluoruro/n-hexanol ( $BF_3 \cdot 2C_6H_{13}OH$ ). La botella se volteó durante 70 minutos en un baño de agua mantenido a 64 °C. La polimerización se terminó mediante la adición de 3 ml de isopropanol que contenía 0,30 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. El cemento polimérico resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor de secado. El rendimiento de polimerización fue de 43,9 g (87,8%). La viscosidad Mooney ( $ML_{1+4}$ ) del polímero se determinó a 100 °C con un viscosímetro Monsanto Mooney utilizando un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. El polímero tenía una viscosidad Mooney de 43,3. Como se pudo determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), que se calibró utilizando patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para cis-1,4-polibutadieno, el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) del polímero era 84.900, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) 285.700 y la distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) 3,37. El análisis espectroscópico de infrarrojos del polímero indicó una cantidad de enlaces cis-1,4 de 96,2%, una cantidad de enlaces trans-1,4 de 1,4% y una cantidad de enlaces 1,2 de 2,4%. La carga monomérica, las cantidades de los ingredientes del catalizador y las propiedades del cis-1,4-polibutadieno resultante se resumen en la Tabla I.

Tabla I

Ejemplo n.º	1 (control)	2	3	4	5	6	7	8	9
Hexanos (g)	106	106	106	106	106	106	106	106	106
22,4% 1,3-Bd/hexanos (g)	227	227	227	227	227	227	227	227	227
TIBA (mmol)	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69
SnCl <sub>4</sub> (mmol)	0	0,00065	0,00097	0,0013	0,0016	0,0019	0,0023	0,0026	0,0032
NiOB (mmol)	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
BF <sub>3</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH (mmol)	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
relación molar Ni/Al/F	1:23:84	1:23:84	1:23:84	1:23:84	1:23:84	1:23:84	1:23:84	1:23:84	1:23:84
relación molar Cl/Ni	0:1	0,087:1	0,13:1	0,17:1	0,22:1	0,26:1	0,30:1	0,34:1	0,43:1
Rendimiento de polimerización (%) al cabo de 70 min. a 64 °C	87,8	91,0	90,6	89,8	88,2	89,2	87,4	86,8	85,6
Viscosidad Mooney (ML <sub>1+4</sub> )	43,3	38,0	37,4	34,8	34,2	33,1	34,5	33,7	34,4
M <sub>n</sub>	84.900	87.500	87.900	84.800	87.000	88.900	90.100	89.000	91.100
M <sub>w</sub>	285.700	259.100	259.100	249.000	247.800	250.900	251.500	249.200	255.400
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	3,37	2,96	2,95	2,93	2,85	2,82	2,79	2,80	2,80
cantidad de enlaces cis-1,4 (%)	96,2	96,2	96,2	96,3	96,2	96,4	96,3	96,4	96,4
cantidad de enlaces trans-1,4 (%)	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,4	1,2	1,4
cantidad de enlaces 1,2 (%)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,3	2,3	2,4	2,2

Ejemplo 2-9

5 En los Ejemplos 2-9, que se llevaron a cabo en paralelo con el Ejemplo 1 (control), la polimerización de 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno se catalizó con un sistema catalizador basado en níquel que incluye tetracloruro de estaño ( $\text{SnCl}_4$ ) como compuesto que contiene cloro. Se repitió el mismo procedimiento que el utilizado en el Ejemplo 1, salvo que se empleó  $\text{SnCl}_4$  como ingrediente adicional del catalizador. La cantidad de  $\text{SnCl}_4$  utilizada se modificó en los Ejemplos 2-9 para modificar la relación molar de Cl/Ni. Los ingredientes del catalizador se añadieron a la solución monomérica de 1,3-butadieno en botellas en el siguiente orden: (1) TIBA, (2)  $\text{SnCl}_4$ , (3) NiOB, y (4)  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ . La carga monomérica, las cantidades de los ingredientes del catalizador y las propiedades del cis-1,4-polibutadieno resultante se resumen en la Tabla I.

10 Ejemplos 10-15

En el Ejemplo 10 (control), que es similar al Ejemplo 1, la polimerización de 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno se catalizó con un sistema catalizador basado en níquel exento de compuesto que contiene cloro. Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, salvo que se volteó la botella durante 70 minutos en un baño de agua mantenido a 67 °C.

15 En los Ejemplos 11-15, que se llevan a cabo en paralelo con el Ejemplo 10 (control), la polimerización de 1,3-butadieno para formar cis-1,4-polibutadieno se catalizó con un sistema catalizador basado en níquel que incluye dietilaluminio ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) como compuesto que contiene cloro. Se utilizó el mismo procedimiento que el utilizado en el Ejemplo 10, salvo que se empleó  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  como ingrediente adicional del catalizador. La cantidad de  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  utilizada se modificó en los Ejemplos 11-15 para modificar la relación molar de Cl/Ni. Los ingredientes del catalizador se añadieron a la solución monomérica de 1,3-butadieno en botellas en el siguiente orden: (1) TIBA, (2)  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ , (3) NiOB y (4)  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ .

20 La carga monomérica, las cantidades de los ingredientes del catalizador y las propiedades del cis-1,4-polibutadieno resultante en los Ejemplos 10-15 se resumen en la Tabla II.

Tabla II

Ejemplo n.º	10 (control)	11	12	13	14	15
Hexanos (g)	99	99	99	99	99	99
21,4% 1,3-Bd/hexanos (g)	234	234	234	234	234	234
TIBA (mmol)	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69
$\text{Et}_2\text{AlCl}$ (mmol)	0	0,0026	0,0039	0,0065	0,0097	0,014
NiOB (mmol)	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ (mmol)	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
relación molar Ni/Al/F	1:23:84	1:23:84	1:23:84	1:23:84	1:23:84	1:23:84
relación molar Cl/Ni	0:1	0,087:1	0,13:1	0,22:1	0,32:1	0,47:1
Rendimiento de polimerización (%) al cabo de 70 min. a 67 °C	93,5	92,6	91,6	90,2	86,4	77,0
Viscosidad Mooney ( $\text{ML}_{1+4}$ )	39,0	34,0	33,8	32,7	32,8	35,5
$M_n$	82.600	82.600	82.300	83.400	84.800	89.700
$M_w$	287.600	254.200	255.400	248.800	253.700	271.000
$M_w/M_n$	3,48	3,08	3,10	2,98	2,99	3,02
cantidad de enlaces cis-1,4 (%)	96,0	96,3	96,3	96,4	96,6	96,7
cantidad de enlaces trans-1,4 (%)	1,5	1,3	1,3	1,3	1,2	1,1
cantidad de enlaces 1,2 (%)	2,5	2,4	2,4	2,3	2,2	2,2

25 La comparación de los resultados obtenidos en los Ejemplos 2-7 frente al Ejemplo 1 (control) y en los Ejemplos 11-13 frente al 10 (control) indica que incluyendo una pequeña cantidad de compuesto que contiene cloro ( $\text{SnCl}_4$  o  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) en el sistema catalizador basado en níquel se puede reducir de forma eficaz la distribución de peso molecular del cis-1,4-polibutadieno sin alterar de forma negativa la actividad del catalizador y la microestructura polimérica como, por ejemplo, la cantidad de enlaces cis-1,4. Los datos de las Tablas I y II muestran también que a altas concentraciones de cloro, se puede lograr la ventaja de la reducción de peso molecular frente a una menor conversión de polímero.

El experto en la técnica entenderá como evidentes diversas modificaciones y cambios que no se apartan del ámbito de la presente invención. La presente invención no queda limitada a las realizaciones ilustrativas expuestas en la presente memoria.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición catalizadora que es la combinación de o el producto de reacción de ingredientes que comprenden:
- (a) un compuesto que contiene níquel;
- 5 (b) un agente alquilante;
- (c) un compuesto que contiene flúor; y
- (d) de forma opcional un compuesto que contiene cloro, con la característica de que los ingredientes incluyen un átomo de cloro, y la relación molar de dicho átomo de cloro a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (Cl/Ni) es de 0,01:1 a 0,5:1, en donde dicho compuesto que contiene cloro se selecciona del grupo que consiste
- 10 en cloro elemental, cloruros de halógeno, cloruro de hidrógeno, cloruros orgánicos, cloruros inorgánicos, cloruros metálicos, cloruros organometálicos y mezclas de los mismos y en donde dichos cloruros orgánicos consisten en cloruro de terc-butilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetilclorosilano, cloruro de benzoilo, cloruro de propionilo y cloroformato de metilo.
- 15 2. La composición de la reivindicación 1, en la que está presente el compuesto que contiene cloro y la relación molar de dicho agente alquilante a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (agente alquilante/Ni) es de 1:1 a 200:1, donde la relación molar de los átomos de flúor en dicho compuesto que contiene flúor a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (F/Ni) es de 2:1 a 500:1, y donde la relación molar de los átomos de cloro en dicho compuesto que contiene cloro a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (Cl/Ni) es de 0,01:1 a 0,5:1.
- 20 3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la relación molar de dicho agente alquilante a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (agente alquilante/Ni) es de 2:1 a 100:1, donde la relación molar de los átomos de flúor en dicho compuesto que contiene flúor a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (F/Ni) es de 5:1 a 200:1, y donde la relación molar de los átomos de cloro en dicho compuesto que contiene cloro a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (Cl/Ni) es de 0,02:1 a 0,3:1.
- 25 4. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde dicho compuesto que contiene níquel se selecciona del grupo que consiste en carboxilatos de níquel, carboxilato boratos de níquel, organofosfatos de níquel, organofosfonatos de níquel, organofosfinatos de níquel, carbamatos de níquel, ditiocarbamatos de níquel, xantatos de níquel,  $\beta$ -dicetonatos de níquel, alcóxidos o arilóxidos de níquel, haluros de níquel, pseudo-haluros de níquel, oxihaluros de níquel y compuestos de organoníquel.
- 30 5. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde el agente alquilante es un compuesto de organoaluminio.
6. La composición de la reivindicación 5, donde dicho compuesto de organoaluminio incluye los representados por la fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ , donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser el mismo o diferente, es un átomo de hidrógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y donde n es un número entero de 1 a 3.
- 35 7. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde dicho compuesto que contiene flúor se selecciona del grupo que consiste en flúor elemental, fluoruros de halógeno, fluoruro de hidrógeno, fluoruros orgánicos, fluoruros inorgánicos, fluoruros metálicos, fluoruros organometálicos y mezclas de los mismos.
- 40 8. La composición de la reivindicación 7, donde dicho compuesto que contiene flúor incluye un complejo con un éter, alcohol, agua, aldehído, cetona, éster, nitrilo o combinaciones de los mismos.
9. La composición de la reivindicación 2, que comprende además monómero de dieno conjugado.
- 45 10. La composición de la reivindicación 2, donde los ingredientes comprenden neodecanoato borato de Ni(II), triisobutilaluminio, complejo de trifluoruro de boro/n-hexanol y tetracloruro de estaño.
11. La composición catalizadora de la reivindicación 1, donde la relación molar de dicho agente alquilante a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (agente alquilante/Ni) es de 1:1 a 200:1, donde la relación molar de los átomos de flúor en dicho compuesto que contiene flúor a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (F/Ni) es de 2:1 a 500:1, y donde la relación molar de los átomos de cloro en dicho compuesto que contiene cloro a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (Cl/Ni) es de
- 50 0,02:1 a 0,3:1.
12. Un proceso de formación de un polímero de dieno conjugado que comprende la etapa de:

polimerizar un monómero de dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición catalizadora formada combinando:

(a) un compuesto que contiene níquel;

(b) un agente alquilante;

5 (c) un compuesto que contiene flúor; y

(d) un compuesto que contiene cloro, en donde la relación molar de dicho agente alquilante a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (agente alquilante/Ni) es de 1:1 a 200:1, donde la relación molar de los átomos de flúor en dicho compuesto que contiene flúor a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (F/Ni) es de 2:1 a 500:1, y donde la relación molar de los átomos de cloro en dicho en donde el compuesto que contiene cloro a los átomos de níquel en dicho compuesto que contiene níquel (Cl/Ni) es de 0,01:1 a 0,5:1; en donde el compuesto que contiene cloro se selecciona del grupo que consiste en cloro elemental, cloruros de halógeno, cloruro de hidrógeno, cloruros orgánicos, cloruros inorgánicos, cloruros metálicos, cloruros organometálicos y mezclas de los mismos, y en donde los cloruros orgánicos consisten en cloruro de terc-butilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetildiclorosilano, cloruro de benzoílo, cloruro de propionilo y cloroformato de metilo.

10

15

13. El proceso de la reivindicación 12, donde el polímero se caracteriza por una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) inferior a 3,5.

14. El proceso de la reivindicación 12, donde el polímero se caracteriza por una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) inferior a 3,0.