

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 812**

51 Int. Cl.:

C08F 4/56 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2010 PCT/EP2010/051532**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2010 WO10094590**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2010 E 10702881 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2398833**

54 Título: **Sistema iniciador para la síntesis de cauchos de dieno de alto contenido de vinilo, un procedimiento para la preparación y su uso para la preparación de cauchos de dieno de alto contenido de vinilo**

30 Prioridad:

18.02.2009 DE 102009009531

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

04.08.2017

73 Titular/es:

**ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

STEINHAUSER, NORBERT

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 628 812 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

Sistema iniciador para la síntesis de cauchos de dieno de alto contenido de vinilo, un procedimiento para la preparación y su uso para la preparación de cauchos de dieno de alto contenido de vinilo

La presente invención se refiere a un sistema iniciador para la síntesis de cauchos de dieno de alto contenido de vinilo, a un procedimiento para la preparación y su uso para la preparación de homopolímeros de dieno y copolímeros de dieno con alto contenido de vinilo a altas temperaturas de polimerización. Los cauchos de dieno de alto contenido de vinilo preparados de este modo son particularmente adecuados para la producción de neumáticos.

En neumáticos se pretende como una propiedad importante una buena adherencia sobre superficie seca y mojada. A este respecto es muy difícil mejorar la propiedad antideslizante de un neumático sin empeorar al mismo tiempo la resistencia a la rodadura y la resistencia a desgaste. Una baja resistencia a la rodadura es importante para un bajo consumo de carburante y una alta resistencia a desgaste es el factor decisivo para una elevada vida útil del neumático.

La propiedad antideslizante en mojado y la resistencia a la rodadura de un neumático dependen en gran parte de las propiedades dinámicas-mecánicas de los cauchos que se usan para construir el neumático. Para reducir la resistencia a la rodadura se emplean para la banda de rodadura cauchos con una elevada elasticidad de rebote a temperaturas elevadas (de 60 °C a 100 °C). Por otro lado, para mejorar la capacidad antideslizante en mojado son ventajosos cauchos con un elevado factor de amortiguación a bajas temperaturas (0 °C) o baja elasticidad de rebote en el intervalo de 0 °C a 23 °C. Para cumplir con este perfil complejo de requisitos se emplean mezclas de distintos cauchos en la banda de rodadura. Habitualmente se usan mezclas de uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente elevada, tales como caucho de estireno-butadieno y uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente baja, tales como polibutadieno con un elevado contenido de 1,4-cis o un caucho de estireno-butadieno con un bajo contenido de estireno y reducido en vinilo o un polibutadieno preparado en solución con un contenido de 1,4-cis medio y de vinilo bajo.

Los polibutadienos con alto contenido de vinilo (diene unido en 1,2) se conocen por la bibliografía y son adecuados para la preparación de mezclas para neumáticos con resistencia a la rodadura reducida y buena capacidad antideslizante en mojado, tal como se describe por ejemplo en el documento US-A 4 224 197. La preparación de polibutadienos con alto contenido de vinilo se realiza preferentemente mediante polimerización en solución aniónica y requiere el uso de sustancias polares, tales como éteres o aminas como reguladores de la microestructura en la polimerización. Para llegar al intervalo interesante para una capacidad antideslizante en mojado mejorada de > 80 % de contenido de vinilo se tiene que llevar a cabo la polimerización con uso de los reguladores de microestructura conocidos a temperaturas relativamente bajas de por debajo de 80 °C. Así el documento US 4 224 197 para la síntesis de los polibutadienos descritos en el documento de patente con un contenido de vinilo de > 80 % hace referencia al documento US3 301 840. Las temperaturas descritas allí para la síntesis de los polibutadienos con contenidos en vinilo > 80 % se encuentran en 50 °C y por debajo, debiendo emplearse además grandes cantidades de reguladores de microestructura. Sin embargo, bajas temperaturas de polimerización son económicamente desventajosas, ya que la mezcla de reacción se tiene que refrigerar y/o el contenido de sólidos de la mezcla de reacción se tiene que reducir para que la temperatura no aumente demasiado durante la polimerización. Por el contrario, altas temperaturas de polimerización son ventajosas, ya que se puede prescindir completa o parcialmente de una refrigeración compleja y la polimerización se puede llevar a cabo con un mayor contenido de sólidos, lo que da como resultado una mayor productividad. Además, una elevada temperatura de polimerización durante la polimerización en solución aniónica favorece la separación del disolvente del caucho después de realizarse la polimerización. El uso adicional de alcóxidos de sodio o fenóxidos de sodio durante la polimerización de dieno aniónica aparte de los reguladores de microestructura conocidos puede conducir a un aumento del contenido de vinilo. Así, por ejemplo en el documento US5 654 384 se describe la polimerización aniónica de butadieno mediante el uso de tetrametiletildiamina como regulador de microestructura y *tert*-amilato de sodio como componente de alcóxido de sodio a una temperatura de polimerización de 75 °C. De este modo se han podido preparar polibutadienos con un contenido de vinilo del 82-83 % y una temperatura de transición vítrea de -27 °C a -28 °C. Sin embargo, para mejorar la capacidad antideslizante en mojado son de particular interés cauchos que presentan temperaturas de transición vítrea claramente mayores. El documento EP1 205 495 describe agentes de modificación para la polimerización aniónica de dienos conjugados con compuestos vinilaromáticos, representando los agentes de modificación aminoéteres especiales. Como iniciadores se mencionan compuestos de organolitio. Los agentes de modificación se pueden emplear junto con agentes de aleatorización o agentes de modificación conocidos, por ejemplo, sales de potasio de alcoholes. Los polímeros preparados según este procedimiento presentan un contenido insuficiente en vinilo y una temperatura de transición vítrea demasiado baja. Existía el objetivo de facilitar un nuevo sistema iniciador que fuese adecuado sobre todo para la polimerización de dieno aniónica, no presentase las desventajas del estado de la técnica y posibilitase preparar polibutadienos con un alto contenido de vinilo incluso a altas temperaturas de polimerización.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente, que un sistema iniciador, que comprende (A) al menos un compuesto de organolitio, (B) al menos un di(aminoalquil)éter y (C) al menos un alcóxido de sodio y/o fenóxido de sodio, no presenta las desventajas del estado de la técnica y sobre todo posibilita preparar homopolímeros de dieno y

copolímeros de dieno con alto contenido de vinilo a altas temperaturas de polimerización. Además, los homopolímeros de dieno y copolímeros de dieno preparados con el sistema iniciador de acuerdo con la invención presentan temperaturas de transición vítrea de más de -25 °C, la mayoría de las veces incluso de más de -20 °C, lo que conlleva ventajas en la capacidad antideslizante en mojado.

5 Por tanto, el objeto de la presente invención es un sistema iniciador para la polimerización aniónica que contiene (A) al menos un compuesto de organolitio, (B) al menos un di(aminoalquil)éter y (C) al menos un alcóxido de sodio y/o fenóxido de sodio.

10 En el caso del compuesto de organolitio (A) se trata de compuestos mono-, di- y/o polifuncionales. Como compuestos monofuncionales se prefieren compuestos de Fórmula (I)

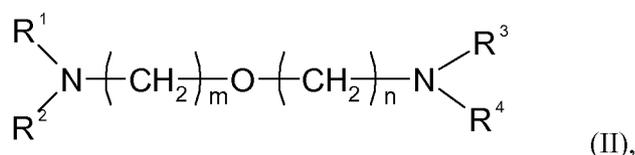


15 en la que R se refiere a un resto alquilo dado el caso sustituido con 1 a 32 átomos de C, a un resto cicloalquilo dado el caso sustituido con 3 a 32 átomos de C o un resto arilo dado el caso sustituido con 5 a 36 átomos de C que puede contener dado el caso uno o varios heteroátomos. Preferentemente, en el caso de los heteroátomos se trata de nitrógeno, oxígeno y/o silicio. Además, R se puede referir a un resto amina alifático, cicloalifático o aromático secundario.

20 Son ejemplos de tales compuestos de organolitio metil-litio, etil-litio, isopropil-litio, *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio, pentil-litio, *n*-hexil-litio, ciclohexil-litio, octil-litio, decil-litio, 2-(6-litio-*n*-hexoxi)tetrahidropirano, 3-(*terc*-butildimetilsiloxi)-1-propil-litio, fenil-litio, 4-butilfenil-litio, 1-naftil-litio, *p*-toluil-litio y/o amidas de litio de amina secundarias, tales como pirrolidida de litio, piperidida de litio, difenilamida de litio. En el caso de los compuestos de organolitio (A) se trata de
25 productos disponibles en el mercado o se pueden preparar mediante reacción de los correspondientes halogenuros con litio elemental (véase por ejemplo A. Streitwieser, C. H. Heathcock, Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1980, páginas 192-194) o mediante reacción de aminas secundarias con compuestos de organolitio (véase por ejemplo H. Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1988, páginas 185-186). Sin embargo, las amidas del litio se pueden preparar también *in situ* mediante reacción de un compuesto de
30 organolitio con amidas secundarias (*sec*).

Como compuestos de organolitio di- y polifuncionales son adecuados por ejemplo 1,4-dilitiobutano, 1,6-hexametilendiamida de dilitio, piperazida de dilitio. Preferentemente se emplean *n*-butil-litio y/o *sec*-butil-litio.

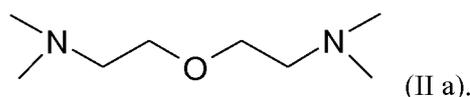
35 Como di(aminoalquil)éteres (B) se prefieren compuestos de Fórmula general (II)



en la que

40 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ son iguales o distintos y se refieren a restos alquilo con 1 a 12, preferentemente 1 a 4 átomos de C, restos cicloalquilo con 3 a 8, preferentemente 5 a 6 átomos de C, restos alquilo con 6 a 10, preferentemente 6 átomos de C y a restos aralquilo con 7 a 15, preferentemente 7 a 10 átomos de C,
m, n son iguales o distintos y se refieren a números enteros de 1 a 8, preferentemente 1 a 4.

Preferentemente en el caso del compuesto de Fórmula (II) se trata de bis-[2-(*N,N*-dimetilamino)etil]éter de la siguiente Fórmula (IIa)



45 Los di(aminoalquil)éteres (B) se pueden preparar según métodos conocidos por la bibliografía, tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A 297 296.

50 El alcóxido de sodio y/o fenóxido de sodio (C) presenta la Fórmula general (III)



en la que en el caso de R' se trata de un resto alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₃-C₁₈ o arilo C₆-C₁₈ lineal, ramificado, saturado o insaturado, dado el caso sustituido, que presenta dado el caso uno o varios heteroátomos. En el caso de los heteroátomos se trata preferentemente de oxígeno y/o nitrógeno.

- 5 Son ejemplos de los compuestos de Fórmula (III) metilato de sodio, etilato de sodio, *n*-propilato de sodio, *i*-propilato de sodio, *n*-butilato de sodio, *sec*-butilato de sodio, *terc*-butilato de sodio, *n*-pentilato de sodio, *i*-pentilato de sodio, hexilato de sodio, ciclohexilato de sodio, 2,4-dimetil-3-pentilato de sodio, octilato de sodio, 2-etilhexilato de sodio, decilato de sodio, 3,7-dimetil-3-octilato de sodio, mentolato de sodio, tetrahidrofurfurilato de sodio, fenilato de sodio, *p*-nonilfenilato de sodio y/o *p*-decilfenilato de sodio. Además se pueden emplear también alcóxidos de sodio y
10 fenóxidos de sodio de alcoholes polihidroxílicos. Son ejemplos de esto 1,6-hexdióxido de disodio y/o 2,2'-metileno-bis[6-(1,1-dimetiletil)-4-metil]fenóxido de disodio.

En el caso de los compuestos de Fórmula (III) se trata de productos disponibles en el mercado o se pueden preparar de forma conocida mediante reacción de los correspondientes alcoholes y fenoles con sodio.

- 15 El sistema iniciador de acuerdo con la invención contiene en una forma de realización de la invención respectivamente un representante de los componentes (A), (B) y (C). En otra forma de realización de la invención están presentes sin embargo también varios representantes de los componentes (A), (B) y (C).

- 20 De forma particularmente preferente, el sistema iniciador de acuerdo con la invención contiene como componente (A) *n*-butil-litio y/o *sec*-butil-litio, como componente (B) bis-[2-(*N,N*-dimetilamino)etil]éter de Fórmula (IIa) y como componente (C) 3,7-dimetil-3-octilato de sodio y/o mentolato de sodio.

- 25 Además, el sistema iniciador de acuerdo con la invención aparte de los componentes (A), (B) y (C) puede contener también los agentes de aleatorización conocidos por la bibliografía para aumentar la incorporación estadística de los comonomeros vinilaromáticos durante la copolimerización de dieno, tales como por ejemplo, alcóxidos de potasio, carboxilatos de potasio, amidas de potasio, sulfonatos de sodio.

- 30 En otra forma de realización de la invención, el sistema iniciador contiene también reguladores de microestructura adicionales, tales como por ejemplo dietiléter, di-*n*-propiléter, diisopropiléter, di-*n*-butiléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldi-*n*-butiléter, etilenglicoldi-*terc*-butiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicoldi-*n*-butiléter, dietilenglicoldi-*terc*-butiléter, 2-(2-etoxietoxi)-2-metilpropano, trietilenglicoldimetiléter, tetrahidrofurano, etiltetrahidrofuriléter, ditetrahidrofurilpropano, dioxano, trimetilamina, trietilamina, *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, *N*-metilmorfolina, *N*-etilmorfolina, 1,2-dipiperidinoetano, 1,2-dipirrolidinoetano y/o 1,2-dimorfolinoetano.

La relación molar del compuesto (B) al compuesto (A) asciende a de 0,01:1 a 100:1, preferentemente a de 0,05:1 a 10:1, de forma muy particularmente preferente de 0,1:1 a 3:1.

- 40 La relación molar del compuesto (C) al compuesto (B) asciende a de 0,005:1 a 100:1, preferentemente a de 0,025:1 a 20:1, de forma muy particularmente preferente de 0,15:1 a 2:1.

La relación molar del compuesto (C) al compuesto (A) asciende a de 0,02:1 a 50:1, preferentemente a de 0,1:1 a 10:1, de forma muy particularmente preferente de 0,2:1 a 2:1.

- 45 Además es sujeto de la invención la preparación del sistema iniciador de acuerdo con la invención, según lo cual los componentes (A) a (C) se mezclan en un orden discrecional. La mezcla de los componentes tiene lugar a este respecto preferentemente a temperatura ambiente.

- 50 También es objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de homopolímeros de dieno y copolímeros de dieno con un contenido de vinilo en relación al componente de dieno de > 60 %, preferentemente > 80 %, según lo cual los dienos y dado el caso, los comonomeros vinilaromáticos se hacen reaccionar con el sistema iniciador de acuerdo con la invención.

- 55 Preferentemente se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención a temperaturas de polimerización de > 60 °C, preferentemente > 75 °C. La indicación de la temperatura de polimerización comprende también gradientes de temperatura en el reactor de 20 - 160 °C. Pero también es posible iniciar por debajo de 0 °C, por ejemplo a - 20 °C.

- 60 En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden llevar a cabo por varias vías. En una forma de realización de la invención se disponen en primer lugar los dienos y dado el caso comonomeros vinilaromáticos y a continuación se añade el sistema iniciador.

- 65 En una forma de realización preferente de la invención se disponen en primer lugar los monómeros y/o comonomeros vinilaromáticos y a continuación se añaden los componentes individuales del sistema iniciador en un orden discrecional.

En una forma de realización preferente de la invención se disponen en primer lugar los componentes individuales (A) a (C) del sistema iniciador y a continuación se dosifican los dienos y dado el caso, comonómeros vinilaromáticos.

5 En una forma de realización preferente de la invención se disponen en primer lugar los componentes individuales del sistema iniciador, tales como por ejemplo (B) y/o (C) y a continuación se suministran los dienos y dado el caso, comonómeros vinilaromáticos y después el componente (A).

10 En otra forma de realización preferente se dosifican los componentes (A) a (C), como los dienos y dado el caso comonómeros vinilaromáticos, así como el disolvente de forma continua al reactor.

La adición de los componentes (B) y/o (C) sin embargo también se puede realizar constante después del inicio de la polimerización.

15 Como dienos se prefieren 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y/o 1,3-hexadieno. Se emplean de forma particularmente preferente 1,3-butadieno y/o isopreno.

20 Como comonómeros vinilaromáticos se pueden usar por ejemplo estireno, o-, m- y/o p-metilestireno, p-*terc*-butilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno, trivinilbenceno y/o divinilnaftaleno. De forma particularmente preferente se emplea estireno.

Se prefiere en particular la combinación de 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y/o 1,3-hexadieno como dienos y estireno, o-, m- y/o p-metilestireno, p-*terc*-butilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno, trivinilbenceno y/o divinilnaftaleno como comonómeros vinilaromáticos.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de homopolímeros de dieno y copolímeros de dieno tiene lugar preferentemente en un disolvente. Como disolventes para la polimerización aniónica se emplean preferentemente disolventes apróticos inertes, tales como por ejemplo hidrocarburos parafínicos, tales como pentanos, hexanos, heptanos, octanos, decanos isoméricos, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano o 1,4-dimetilciclohexano o hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno o propilbenceno. Estos disolventes se pueden usar en solitario o en combinación. Se prefieren ciclohexano y n-hexano. Es posible así mismo la mezcla con disolventes polares.

30 La cantidad de disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención asciende habitualmente a de 1000 a 100 g, preferentemente de 700 a 200 g, con respecto a 100 g de la cantidad total de monómero empleado. Pero también es posible polimerizar los monómeros empleados en ausencia de disolventes.

40 El tiempo de polimerización puede variar en amplios intervalos de algunos minutos a algunas horas. Habitualmente se lleva a cabo la polimerización dentro de un periodo de tiempo de aproximadamente 10 minutos a 8 horas, preferentemente de 30 minutos a 3 horas. Se pueden llevar a cabo tanto a presión normal como a presión aumentada (de 1 bar a 10 bar).

45 Después de realizar la polimerización se pueden llevar a cabo las reacciones de acoplamiento y/o funcionalización típicas para la polimerización de dieno aniónica en el extremo de cadena aniónico. Son ejemplos de reactivos de acoplamiento y/o funcionalización tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, glicidiléter, alcoxisilanos, ciclosiloxanos, aminobenzofenonas.

Los homopolímeros de dieno y copolímeros de dieno preparados con el sistema iniciador de acuerdo con la invención habitualmente tienen pesos molares medios (promedio número) de 10 000 a 2 000 000 g/mol.

50 Otro objetivo de la presente invención es el uso del sistema iniciador de acuerdo con la invención para la preparación de homopolímeros de dieno y/o copolímeros de dieno con un contenido de vinilo en relación al componente de dieno de > 60 %.

55 Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención sin tener a este respecto un efecto limitante.

Ejemplos

Ejemplo 1A: Síntesis de polibutadieno

60 En un reactor de acero de 2L secado y con superposición de nitrógeno se dispusieron con agitación: 850 g de hexano, 1,74 mmol (BDMAEE) de bis-[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter (B), 0,29 mmol (Na-DMO) de 3,7-dimetil-3-octilato de sodio (C) (como solución al 50 %-en hexano), 150 g de 1,3-butadieno, 0,58 mmol (BuLi) de n-butil-litio (A) (como solución a 23 % en hexano). Se calentó con agitación durante 60 minutos a 80 °C. Después se precipitó la solución de caucho en etanol y se estabilizó con 2,6-di-*terc*-butil-4-cresol (BHT). El caucho precipitado se separó del etanol y se secó durante 16 h al vacío a 60 °C.

Resultados de análisis:

- 5 Contenido de vinilo (espectroscopía de IR): 94 % en peso
 Temperatura de transición vítrea T_g (DSC): -5 °C
 Viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 95 unidades Mooney

Los ejemplos 1B a 1W se llevaron a cabo de forma correspondiente con los sistemas de iniciador, temperaturas de polimerización y relaciones de cantidades indicados en la tabla 1.

- 10 Los ejemplos 1A a 1I de acuerdo con la invención muestran que cuando el sistema iniciador de acuerdo con la invención se pueden preparar polibutadienos con un contenido de vinilo muy alto y una temperatura de transición vítrea muy elevada a elevadas temperaturas de polimerización. Con los sistemas comparativos de los ejemplos 1J a 1W no se puede lograr esto.

15 **Ejemplo 2A: Síntesis de un copolímero de estireno-butadieno**

- 20 En un reactor de acero de 2L secado y con superposición de nitrógeno se dispusieron con agitación: 850 g de hexano, 4,13 mmol (BDMAEE) de bis-[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter (B), 0,69 (Na-DMO) mmol de 3,7-dimetil-3-octilato de sodio (C) (como solución al 50 %-en hexano), 112 g de 1,3-butadieno, 38 g de estireno, 1,38 mmol (Bu-Li) de n-butil-litio (A) (como solución a 23 % en hexano). Se calentó con agitación durante 60 minutos a 80 °C. Después se precipitó la solución de caucho en etanol y se estabilizó con 2,6-di-*tert*-butil-4-cresol (BHT). El caucho precipitado se separó del etanol y se secó durante 16 h al vacío a 60 °C.

Resultados de análisis:

- 25 Contenido de vinilo (RMN de ¹H; reacción con la proporción de butadieno en el polímero): 87 % en peso
 Contenido de estireno (RMN de ¹H): 26 % en peso
 Temperatura de transición vítrea T_g (DSC): 9 °C
 Viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 72 unidades Mooney

- 30 Los ejemplos 2B a 2J se llevaron a cabo de forma correspondiente con los sistemas de iniciador, temperaturas de polimerización y relaciones de cantidades indicados en la tabla 2.

- 35 Los ejemplos 2A a 2E de acuerdo con la invención muestran que con el sistema iniciador de acuerdo con la invención se pueden preparar copolímeros de estireno-butadieno con un contenido de vinilo muy alto y una temperatura de transición vítrea muy elevada a elevadas temperaturas de polimerización. Con los sistemas comparativos de los ejemplos 2F a 2J no se puede lograr esto.

40

Tabla 1: Sistema iniciador, Condiciones de polimerización y propiedades de producto de los polibutadienos:

Ejemplo	Tip o	Regulador de microestructura (B)	Alcóxido de sodio (C)	BuLi (A) [mmol]	Relación (B):(A) [mol/mol]	Relación (B):(A) [mol/mol]	Temperatura de polimerización [°C]	Contenido en vinilo [% en peso]	Tg (DSC) [°C]	ML1+4 (100 °C) [ME]	Conversión [%]
1A	E	BDMAEE	Na-DMO	0,58	3:1	1:2	80	94	-5	95	97
1B	E	BDMAEE	Na-DMO	0,58	1:1	1:2	80	92	-6	83	>98
1C	E	BDMAEE	Na-DMO	0,75	1:1	1:2	80	93	-6	64	>98
1D	E	BDMAEE	Na-DMO	0,58	1:2	1:2	80	91	-11	67	>98
1E	E	BDMAEE	Na-DMO	0,58	1:1	1:1	80	93	-6	98	>98
1F	E	BDMAEE	Na-DMO	0,58	1:1	1:4	80	93	-9	60	97
1G	E	BDMAEE	Na-DMO	0,58	1:1	1:2	90	93	-7	97	>98
1H	E	BDMAEE	Na-DMO	0,58	1:1	1:2	100	93	-6	94	>98
1I	E	BDMAEE	Na-Menth.	0,58	3:1	1:2	80	93	-6	92	>98
U	V	BDMAEE	-	0,75	6:1	-	80	86	-20	46	92
1K	V	BDMAEE	-	0,58	3:1	-	80	84	-23	56	95
1L	V	BDMAEE	-	0,58	1:1	-	80	81	-28	39	94
1M	V	BDMAEE	-	0,58	1:1	-	100	68	-45	31	93
1N	V	-	Na-DMO	0,58	-	1:2	80	47	-64	73	>98
1O	V	BEE	Na-DMO	0,58	1:1	1:2	80	74	-36	68	>98
1P	V	BEE	Na-DMO	0,58	3:1	1:2	80	78	-31	62	>98
1Q	V	BEE	Na-DMO	0,58	3:1	1:2	100	74	-36	63	>98
1R	V	DTHFP	Na-DMO	0,58	1:1	1:2	80	69	-43	63	>98
1S	V	DTHFP	Na-DMO	0,58	3:1	1:2	80	71	-41	70	>98
1T	V	TMEDA	Na-DMO	0,58	1:1	1:2	80	76	-35	59	>98
1U	V	TMEDA	Na-DMO	0,58	3:1	1:2	80	82	-25	54	98
1V	V	TMEDA	Na-DMO	0,58	1:1	1:2	100	71	-41	64	>98
1W	V	TMEDA	Na-DMO	0,58	3:1	1:2	100	80	-28	54	>98

Con BDMAEE= bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter, DTHFP = 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, Na-DMO = 3,7-dimetil-3-octilato de sodio, BEE = 2-(2-etoxietoxi)-2-metilpropano, TMEDA = N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, Na-Menth. = mentolato de sodio, E = de acuerdo con la invención y V= comparación

Tabla 2: Condiciones de polimerización y propiedades de producto de los copolímeros de estireno-butadieno

Ejemplo	Tipo	Regulador de microestructura (B)	Alcóxido de sodio (C)	Relación (B):(A) [mol/mol]	Relación (B):(A) [mol/mol]	Temperatura de polimerización [°C]	Contenido en vinilo [% en peso]	Contenido en estireno [% en peso]	Tg(DSC) [°C]	ML1+4 (100 °C) [ME]	Conversión [%]
2A	E	BDMAEE	Na-DMO	3:1	1:2	80	87	26	9	72	>98
2B	E	BDMAEE	Na-DMO	1:1	1:2	80	88	26	8	42	>98
2C	E	BDMAEE	Na-Menth.	1:1	1:2	80	87	26	8	66	>98
2D	E	BDMAEE	Na-DMO	1:4	1:2	80	83	26	1	17	>98
2E	E	BDMAEE	Na-DMO	1:1	1:2	100	87	26	6	58	>98
2F	V	BDMAEE	-	3:1	-	80	72	27	-9	37	96
2G	V	BEE	Na-DMO	3:1	1:2	80	73	26	-10	21	>98
2H	V	DTHFP	Na-DMO	3:1	1:2	80	65	26	-18	37	>98
2I	V	TMEDA	Na-DMO	1:1	1:2	80	74	26	-7	19	>98
2J	V	TMEDA	Na-DMO	3:1	1:2	80	76	26	-5	33	>98

REIVINDICACIONES

1. Sistema iniciador para la polimerización aniónica que contiene

- 5 (A) al menos un compuesto de organolitio,
 (B) al menos un di(aminoalquil)éter y
 (C) al menos un alcóxido de sodio y/o un fenóxido de sodio.

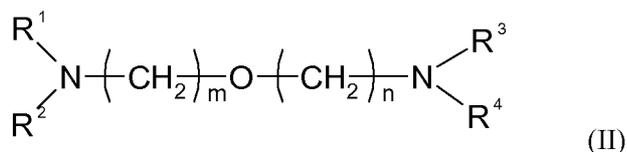
10 2. Sistema iniciador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto de organolitio (A) es un compuesto de Fórmula (I)



15 representando R un resto alquilo dado el caso sustituido con 1 a 32 átomos de C, un resto cicloalquilo dado el caso sustituido con 3 a 32 átomos de C o un resto arilo dado el caso sustituido con 5 a 36 átomos de C que dado el caso puede contener uno o varios heteroátomos o representa un resto amina alifático, cicloalifático o aromático secundario.

20 3. Sistema iniciador de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** en el caso del compuesto de organolitio se trata de *n*-butil-litio y/o de *sec*-butil-litio.

4. Sistema iniciador de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** en el caso de los di(aminoalquil)éteres (B) se trata de compuestos de Fórmula (II),



25

en los que

30 R¹, R², R³, R⁴ son iguales o distintos y representan restos alquilo con 1 a 12 átomos de C, restos cicloalquilo con 3 a 8 átomos de C, restos arilo con 6 a 10 átomos de C y restos alquilarilo con 7 a 15 átomos de C, m, n son iguales o distintos y representan números enteros de 1 a 8.

35 5. Sistema iniciador de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en el caso del alcóxido de sodio y/o del fenóxido de sodio (C) se trata de un compuesto de Fórmula (III)



40 en la que R' representa un resto alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₃-C₁₈ o arilo C₆-C₁₈ lineal, ramificado, saturado o insaturado, dado el caso sustituido, que presenta dado el caso uno o varios heteroátomos.

45 6. Sistema iniciador de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** en el caso de los compuestos de Fórmula (III) se trata de metilato de sodio, etilato de sodio, *n*-propilato de sodio, isopropilato de sodio, *n*-butilato de sodio, *sec*-butilato de sodio, *terc*-butilato de sodio, *n*-pentilato de sodio, *iso*-pentilato de sodio, hexilato de sodio, ciclohexilato de sodio, 2,4-dimetil-3-pentilato de sodio, octilato de sodio, 2-etilhexilato de sodio, decilato de sodio, 3,7-dimetil-3-octilato de sodio, mentolato de sodio, tetrahidrofurfurilato de sodio, fenilato de sodio, p-nonilfenilato de sodio y/o p-decilfenilato de sodio.

50 7. Sistema iniciador de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la relación molar del compuesto (B) al compuesto (A) asciende a de 0,01:1 a 100:1.

8. Sistema iniciador de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la relación molar del compuesto (C) al compuesto (B) asciende a de 0,005:1 a 100:1.

55 9. Sistema iniciador de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la relación molar del compuesto (C) al compuesto (A) asciende a de 0,02:1 a 50:1.

10. Procedimiento para la preparación del sistema iniciador de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** se mezclan los componentes (A) a (C).

60 11. Procedimiento para la preparación de homopolímeros de dieno y/o copolímeros de dieno con un contenido de

vinilo en relación al componente de dieno de > 60 %, **caracterizado por que** los dienos y dado el caso los comonómeros vinilaromáticos se hacen reaccionar con el sistema iniciador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.

5 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo a temperaturas de polimerización de > 60 °C.

10 13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado por que** o bien se disponen en primer lugar los dienos y dado el caso los comonómeros vinilaromáticos y a continuación se añaden el sistema iniciador o los componentes individuales del sistema iniciador en un orden discrecional o por que se dosifican de forma continua al reactor los componentes (A) a (C), los dienos y dado el caso los comonómeros vinilaromáticos, así como el disolvente.

15 14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** como dieno se emplean 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y/o 1,3-hexadieno y como comonómeros vinilaromáticos estireno, o-, m- y/o p-metilestireno, p-*terc*-butilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno, trivinilbenceno y/o divinilnaftaleno.

20 15. Uso del sistema iniciador de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 para la preparación de homopolímeros de dieno y/o copolímeros de dieno con un contenido de vinilo en relación al componente de dieno de > 60 %.