

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 538**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2007 E 07255064 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 1939221**

54 Título: **Un método para producir cis-1,4 polidienos funcionalizados que tienen un alto contenido de enlaces cis-1,4 y una elevada funcionalidad**

30 Prioridad:

28.12.2006 US 877535 P

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

14.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUO, STEVEN;
KURAZUMI, JUNKO;
OZAWA, YOICHI;
TARTAMELLA, TIMOTHY L. y
SMALE, MARK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 654 538 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

Un método para producir cis-1,4 polidienos funcionalizados que tienen un alto contenido de enlaces cis-1,4 y una elevada funcionalidad

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a métodos para producir cis-1,4-polidienos que tienen una combinación de un alto contenido de enlaces cis-1,4 y un alto porcentaje de cadenas poliméricas reactivas. Los métodos emplean un sistema de catalizador particular basado en lantánidos. Los polidienos se pueden funcionalizar para producir polímeros que tengan un elevado grado de funcionalidad. Además, pueden emplearse determinados sistemas de catalizador basados en lantánidos para producir polímeros que tengan una distribución estrecha de pesos moleculares.

Antecedentes de la invención

Se pueden preparar polímeros funcionalizados mediante métodos de polimerización aniónica, p. ej., iniciando la polimerización de 1,3-butadieno con un iniciador funcionalizado y/o haciendo reaccionar un polímero aniónico en crecimiento con un agente de funcionalización. Los polímeros funcionalizados preparados por medio de métodos de polimerización aniónica pueden tener una elevada funcionalidad, dando como resultado polímeros que tienen una mayor afinidad hacia materiales de relleno de negro de carbono o sílice que los polímeros no funcionalizados. Por lo tanto, los vulcanizados de caucho preparados a partir de polímeros funcionalizados proporcionan una pérdida por histéresis menor que los preparados a partir de polímeros no funcionalizados. Desafortunadamente, los polímeros estereo-regulares tales como cis-1,4-polidienos, que se requieren a menudo para la fabricación de determinados componentes de neumáticos, no pueden obtenerse por medio de métodos de polimerización aniónica ya que estos métodos no proporcionan un control estricto de la microestructura del polímero tal como el contenido de enlaces cis-1,4 de un polímero de polidieno.

Los catalizadores de coordinación (conocidos también como catalizadores Ziegler-Natta), tales como catalizadores basados en lantánidos que comprenden un compuesto lantánido, un agente alquilante, y un compuesto que contiene halógeno, son a menudo muy estereo-selectivos. Estos catalizadores pueden producir polímeros de dieno conjugados que tienen elevado contenido de enlaces cis-1,4. Los cis-1,4-polidienos resultantes son especialmente adecuados para su uso como componentes de neumáticos tales como flancos y bandas de rodadura. Sin embargo, el uso de catalizadores de coordinación en la polimerización limita la capacidad de funcionalizar los polímeros resultantes debido a que los catalizadores de coordinación funcionan mediante mecanismos químicos bastante complejos que implican la interacción entre varios componentes de catalizador e implican a menudo reacciones de autoterminación. Como resultado de ello, resulta difícil preparar polímeros muy funcionalizados en condiciones ordinarias mediante el uso de catalizadores de coordinación.

Se conocen los cis-1,4-polidienos que se preparan mediante procesos de polimerización en disolución catalizados con catalizadores basados en lantánidos ya que muestran cierto grado de características de pseudo-crecimiento, de tal manera que algunas de las cadenas poliméricas poseen extremos de cadena reactivos. En consecuencia, estos cis-1,4-polidienos pueden reaccionar con determinados agentes de funcionalización, tales como aminocetonas, compuestos de heterocumuleno, compuestos heterocíclicos de tres miembros, haluros organometálicos, y determinados compuestos que contienen halógeno adicionales. Desafortunadamente, debido a las limitaciones anteriormente mencionadas asociadas a un catalizador de coordinación, los cis-1,4-polidienos funcionalizados resultantes generalmente tienen una funcionalidad menor en comparación con otros polímeros funcionalizados que se producen mediante métodos de polimerización aniónica. El documento WO2006/112450 divulga un método para producir un polímero de dieno conjugado modificado utilizando un compuesto de lantánido en un disolvente orgánico que se modifica posteriormente con un agente de funcionalización.

Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar un método para producir cis-1,4-polidienos funcionalizados que tengan una combinación de alto contenido de enlaces cis-1,4 y elevada funcionalidad.

Breve resumen de la invención

La presente invención proporciona un método para producir un cis-1,4-polidieno funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de: (1) preparar un polímero reactivo polimerizando un monómero de dieno conjugado con un catalizador basado en lantánido en presencia de menos de un 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de monómero, disolvente orgánico, y polímero resultante, donde el catalizador basado en lantánido es la combinación de o el producto de reacción de (a) un compuesto de lantánido, (b) un aluminóxano, (c) un compuesto de organoaluminio diferente de un aluminóxano, y (d) un compuesto que contiene halógeno; y (2) poner en contacto el polímero reactivo con un agente de funcionalización, donde la relación molar del aluminóxano con respecto al compuesto de lantánido (Al/Ln) es de 5:1 a 1000:1, la relación molar del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de lantánido (organo-Al/Ln) es de 1:1 a 200:1, y la relación molar del compuesto que contiene halógeno con respecto al compuesto de lantánido (halógeno/Ln) es de 2:1 a 6:1; para producir de este modo un polímero con un contenido de enlaces cis-1,4 mayor que o igual que un 99% y una funcionalidad mayor que o igual que un 80%, donde

la funcionalidad se define como el porcentaje de cadenas poliméricas que comprenden al menos un grupo funcional frente a las cadenas poliméricas totales en un producto polimérico.

Las realizaciones adicionales preferidas de la invención se muestran en las reivindicaciones 2 a 5 dependientes.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

5 La presente invención va destinada a un método para producir cis-1,4-polidienos que tienen ventajosamente un elevado porcentaje de cadenas poliméricas con extremos de cadena reactivos. Estos polidienos se producen generalmente mediante polimerización de un monómero de dieno conjugado con un sistema catalizador basado en lantánido en un sistema de polimerización en masa para formar los polímeros reactivos. El sistema de catalizador basado en lantánido incluye la combinación o el producto de reacción de (a) un compuesto de lantánido, (b) un
10 aluminóxano, (c) un compuesto de organoaluminio diferente de un aluminóxano, y (d) un compuesto que contiene halógeno. En una o más realizaciones, cuando el compuesto que contiene halógeno es un compuesto que contiene yodo, los cis-1,4-polidienos resultantes tienen ventajosamente una distribución estrecha de peso molecular. Además, los polímeros reactivos se hacen reaccionar con determinados agentes de funcionalización para formar polímeros funcionalizados que tienen una combinación de un alto contenido de enlaces cis-1,4 y una funcionalidad inesperadamente elevada. Los polímeros funcionalizados resultantes se pueden utilizar en la fabricación de componentes para neumáticos.

Los presentes inventores han encontrado de forma inesperada que los cis-1,4-polidienos funcionalizados que tienen una combinación de alto contenido de enlaces cis-1,4 y elevada funcionalidad se pueden producir mediante un método que comprende las etapas de: (1) preparar un polímero reactivo polimerizando un monómero de dieno conjugado con un catalizador basado en lantánido en presencia de menos de un 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de monómero, disolvente orgánico, y polímero resultante, donde el catalizador basado en lantánido es la combinación de o el producto de reacción de (a) un compuesto de lantánido, (b) un aluminóxano, (c) un compuesto de organoaluminio diferente de un aluminóxano, y (d) un compuesto que contiene halógeno; y (2) poner en contacto el polímero reactivo con un agente de funcionalización, donde la relación molar del aluminóxano con respecto al compuesto de lantánido (Al/Ln) es de 5:1 a 1000:1, la relación molar del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de lantánido (organo-Al/Ln) es de 1:1 a 200:1, y la relación molar del compuesto que contiene halógeno con respecto al compuesto de lantánido (halógeno/Ln) es de 2:1 a 6:1; para producir de este modo un polímero con un contenido de enlaces cis-1,4 mayor que o igual que un 99% y una funcionalidad mayor que o igual que un 80%, donde la funcionalidad se define como el porcentaje de cadenas poliméricas que comprenden al menos un grupo funcional frente a las cadenas poliméricas totales en un producto polimérico. En una o más realizaciones, se pueden emplear otros compuestos organometálicos, bases de Lewis, y/o modificadores de catalizadores además de los ingredientes (a)-(d). En una realización, se puede emplear un compuesto que contiene níquel como regulador del peso molecular tal y como se divulga en la patente US-6.699.813.

35 Se pueden usar diversos monómeros de dieno conjugados o sus mezclas en la práctica de la presente invención. Los ejemplos específicos de monómeros de dieno conjugados incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, y 2,4-hexadieno. En una o más realizaciones, se pueden emplear las mezclas de dos o más tipos de monómeros de dieno conjugados (p. ej., 1,3-butadieno e isopreno) para producir copolímeros.

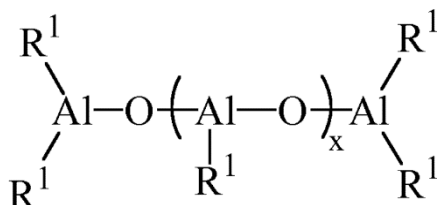
40 Diversos compuestos de lantánidos o mezclas de los mismos se pueden emplear como el ingrediente (a) del sistema catalizador. En una realización, los compuestos de lantánido pueden ser solubles en disolventes de hidrocarburos tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, o hidrocarburos cicloalifáticos. En otra realización, los compuestos de lantánido pueden ser insolubles en disolventes de hidrocarburos, pero se pueden suspender en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas. Adicionalmente, se puede emplear una base de Lewis tal como tetrahidrofurano, acetilacetona, piridina, o un alcohol como adyuvante para solubilizar los compuestos de lantánido.

Los compuestos de lantánido pueden incluir al menos un átomo de lantano, neodimio, cerio, praseodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y didimio. Preferentemente, estos compuestos incluyen neodimio, lantano, samario o didimio. El didimio puede incluir una mezcla comercial de elementos de las tierras raras obtenidos a partir de arena de monacita.

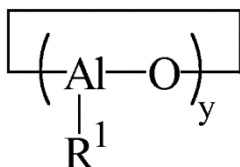
El átomo de lantánido de los compuestos de lantánido puede estar en diversos estados de oxidación, incluidos, aunque no de forma limitante, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Los compuestos de lantánidos adecuados incluyen, aunque de forma no limitante, carboxilatos de lantánido, organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido, organofosfinatos de lantánido, carbamatos de lantánido, ditiocarbamatos de lantánido, xantatos de lantánido, β -dicetonatos de lantánido, alcóxidos o arilóxidos de lantánido, haluros de lantánido, pseudo-haluros de lantánido, oxihaluro de lantánido y compuestos de organolantánido. Cuando se emplean haluros de lantánido, oxihaluros de lantánido, u otros compuestos de lantánido que contienen uno o más átomos de halógeno lábiles, el compuesto que contiene lantánido puede servir a la vez como el ingrediente (a) y el ingrediente (d) del sistema de catalizador.

Los compuestos de lantánido adecuados se describen en la patente US-7.094.849. En una realización, se usan compuestos de neodimio. En otra realización, se usan carboxilatos de neodimio. En otra realización más, se usan carboxilatos de neodimio tales como 2-etilhexanoato de neodimio y neodecanoato de neodimio (denominado también versatato de neodimio). En una realización adicional, se usan organofosfatos de neodimio.

- 5 Diversos aluminóxanos o mezclas de los mismos se pueden usar como ingrediente (b) del sistema de catalizador. Los aluminóxanos incluyen aluminóxanos lineales oligoméricos que se pueden representar mediante la fórmula general:



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



- 10 donde x es un número entero de 1 a 100, preferentemente de 10 a 50; y es un número entero de 2 a 100, preferentemente de 3 a 20; y donde cada R^1 , que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio por medio de un átomo de carbono. Preferentemente, cada R^1 es un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no de forma limitante, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquino. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos, tales como, aunque de forma no limitante, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, estaño, azufre y fósforo. Debería apreciarse que el número de moles del aluminóxano, tal y como se usa en la presente solicitud, hace referencia al número de moles de átomos de aluminio y no al número de moles de las moléculas de aluminóxano oligoméricas. La presente convención es de uso habitual en la técnica de catálisis que utiliza aluminóxanos.

- 20 Los aluminóxanos se pueden preparar haciendo reaccionar uno o más compuestos de trihidrocarbiloaluminio con agua. Esta reacción se puede llevar a cabo de acuerdo con métodos conocidos, tales como (1) un método en el que los compuestos de trihidrocarbiloaluminio se disuelven en un disolvente orgánico y a continuación se ponen en contacto con agua, (2) un método en el que los compuestos de trihidrocarbiloaluminio se hacen reaccionar con agua de cristalización presente, por ejemplo, en sales metálicas, o agua adsorbida en compuestos inorgánicos u orgánicos, y (3) un método en el que los compuestos de trihidrocarbiloaluminio se hacen reaccionar con agua en presencia del monómero o la disolución monomérica que se va a polimerizar.

- 30 Los compuestos de tipo aluminóxano adecuados incluyen metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, n-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 metilaluminóxano modificado se puede formar sustituyendo un 20-80% de los grupos metilo de metilaluminóxano por grupos hidrocarbilo C2 a C12, preferentemente por grupos isobutilo, utilizando técnicas conocidas por los expertos en la materia.

- 35 En una realización, el ingrediente (b) del sistema catalizador es metilaluminóxano (MAO). En otra realización, el ingrediente (b) de la composición catalizadora es metilaluminóxano modificado (MMAO).

- 40 Se pueden usar diversos compuestos de organoaluminio o mezclas de los mismos como ingrediente (c) del sistema de catalizador. El término "compuestos de organoaluminio" se refiere a cualquier compuesto de aluminio que contiene al menos un enlace aluminio-carbono. Cuando se emplea un compuesto de organoaluminio que contiene uno o más átomos de halógeno lábiles, el compuesto de organoaluminio puede servir a la vez como el ingrediente (c) e ingrediente (d) del sistema catalizador.

- 45 Los ejemplos no limitantes de compuestos de organoaluminio adecuados pueden representarse por medio de la fórmula general AlR_nX_{3-n} , donde cada R, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente que se une al átomo de aluminio mediante un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser igual 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. Preferentemente, cada R es un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no de forma limitante, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno

sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos, tales como, aunque de forma no limitante, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, estaño, azufre y fósforo.

5 Los ejemplos no limitantes de compuestos de organoaluminio representados por la fórmula general AlR_nX_{3-n} incluyen compuestos de trihidrocarbilaraluminio, hidruro de dihidrocarbilaraluminio, dihidruro de hidrocarbilaraluminio, carboxilato de dihidrocarbilaraluminio, bis(carboxilato) de hidrocarbilaraluminio, alcóxido de dihidrocarbilaraluminio, dialcóxido de hidrocarbilaraluminio, haluro de dihidrocarbilaraluminio, dihaluro de hidrocarbilaraluminio, arilóxido de dihidrocarbilaraluminio, y diarilóxido de hidrocarbilaraluminio. En una realización, el ingrediente (c) del sistema catalizador es un compuesto de trihidrocarbilaraluminio. En otra realización, el ingrediente (c) del sistema catalizador es un compuesto de hidruro de dihidrocarbilaraluminio. En otra realización más, el ingrediente (c) de la composición de catalizador es un compuesto de dihidruro de hidrocarbilaraluminio.

15 Los compuestos de trihidrocarbilaraluminio adecuados 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.

20 Los compuestos de hidruro de dihidrocarbilaraluminio adecuados incluyen hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio e hidruro de bencil-n-octilaluminio.

Los dihidruros de hidrocarbilaraluminio adecuados incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio.

30 Los compuestos de tipo cloruro de dihidrocarbilaraluminio adecuados 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.

Los dicloruros de hidrocarbilaraluminio adecuados incluyen dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.

40 Otros compuestos de tipo 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.

50 Se pueden emplear diversos compuestos que contienen halógeno, o mezclas de los mismos, que contienen uno o más átomos de halógeno lábiles como ingrediente (d) del sistema de catalizador. Los ejemplos de átomos de halógeno incluyen, aunque de forma no limitante, flúor, cloro, bromo y yodo. También se puede utilizar una combinación de dos o más átomos de halógeno. En una realización, los compuestos que contienen halógeno pueden ser solubles en disolventes de hidrocarburo. En otra realización, el compuesto que contiene halógeno puede ser insoluble en disolventes de hidrocarburo, pero puede suspenderse en el medio de polimerización para formar las especies catalíticamente activas.

55 Los tipos útiles de compuestos que contienen halógeno incluyen, aunque de forma no limitante, halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos y mezclas de los mismos. En una realización, el ingrediente (d) del sistema catalizador es un haluro orgánico. En otra realización, el ingrediente (d) del sistema catalizador es un haluro metálico. En otra realización más, el ingrediente (d) del sistema catalizador es un haluro organometálico.

Los halógenos elementales adecuados incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Los halógenos mixtos adecuados incluyen monocloruro de yodo, monobromuro de yodo, tricloruro de yodo, pentafluoruro de yodo, monofluoruro de yodo, y trifluoruro de yodo.

5 Los haluros de hidrógeno adecuados incluyen ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico.

10 Los haluros orgánicos adecuados incluyen cloruro de t-butilo, bromuros de t-butilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloro-difenilmetano, bromo-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, bromuro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, bromuro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetilclorosilano, cloruro de benzoílo, bromuro de benzoílo, cloruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloroformiato de metilo, bromoformiato de metilo, yodometano, diyodometano (denominado también yodoformo), tetrayodometano, 1-yodopropano, 2-yodopropano, 1,3-diyodopropano, yoduro de t-butilo, 2,2-dimetil-1-yodopropano (denominado también yoduro de neopentilo), yoduro de alilo, yodobenceno, yoduro de bencilo, yoduro de difenilmetilo, yoduro de trifenilmetilo, yoduro de bencilideno (denominado también yoduro de benzal), yoduro de trimetilsililo, yoduro de trietilsililo, yoduro de trifenilsililo, dimetildiyodosilano, dietildiyodosilano, difenildiyodosilano, metiltriyodosilano, etiltriyodosilano, feniltriyodosilano, yoduro de benzoílo, yoduro de propionilo y yodoformiato de metilo.

15 Los haluros inorgánicos adecuados incluyen tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclururo de fósforo, oxibromuro de fósforo, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, tetrafluoruro de silicio, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tricloruro de arsénico, tribromuro de arsénico, tetracloruro de selenio, tetrabromuro de selenio, tetracloruro de telurio, tetrabromuro de telurio, tetrayoduro de silicio, triyoduro de arsénico, tetrayoduro de telurio, triyoduro de boro, triyoduro de fósforo, oxiyoduro de fósforo y tetrayoduro de selenio.

20 Los haluros metálicos adecuados incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, trifluoruro de aluminio, tricloruro de galio, tribromuro de galio, trifluoruro de galio, tricloruro de indio, tribromuro de indio, trifluoruro de indio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, dicloruro de cinc, dibromuro de cinc, difluoruro de cinc, triyoduro de aluminio, triyoduro de galio, triyoduro de indio, tetrayoduro de titanio, diyoduro de cinc, tetrayoduro de germanio, tetrayoduro de estaño, diyoduro de estaño, triyoduro de antimonio, y diyoduro de magnesio.

25 Los haluros organometálicos adecuados incluyen cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, difluoruro de metilaluminio, difluoruro de etilaluminio, sesquiclururo de metilaluminio, sesquiclururo de etilaluminio, sesquiclururo de isobutilaluminio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de n-butilmagnesio, bromuro de n-butilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, cloruro de trimetilestaño, bromuro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, bromuro de trietilestaño, dicloruro de di-t-butilestaño, dibromuro de di-t-butilestaño, dicloruro de n-butilestaño, dibromuro de n-butilestaño, cloruro de tri-n-butilestaño, bromuro de tri-n-butilestaño, yoduro de metilmagnesio, yoduro de dimetilaluminio, yoduro de dietilaluminio, yoduro de di-n-butilaluminio, yoduro de diisobutilaluminio, yoduro de di-n-octilaluminio, diyoduro de metilaluminio, diyoduro de etilaluminio, diyoduro de n-butilaluminio, diyoduro de isobutilaluminio, sesquiyoduro de metilaluminio, sesquiyoduro de etilaluminio, sesquiyoduro de isobutilaluminio, yoduro de etilmagnesio, yoduro de n-butilmagnesio, yoduro de isobutilmagnesio, yoduro de fenilmagnesio, yoduro de bencilmagnesio, yoduro de trimetilestaño, yoduro de trietilestaño, yoduro de tri-n-butilestaño, diyoduro de di-n-butilestaño, y diyoduro de di-t-butilestaño.

30 En una o más realizaciones, se emplean compuestos que contienen yodo como el compuesto que contiene halógeno. Se han descubierto de forma ventajosa que el uso de compuestos que contienen yodo en el sistema de catalizador basado en lantánido empleado en la presente memoria produce polímeros que se caracterizan no solo por un alto contenido en cis y un elevado porcentaje de cadenas poliméricas reactivas, sino también se producen ventajosamente polímeros que se caracterizan por una distribución estrecha de peso molecular.

35 En la práctica de la presente invención, el catalizador basado en lantánido se puede emplear en un amplio intervalo de concentraciones de catalizador y relaciones de ingredientes de catalizador. Se cree que los ingredientes del catalizador (a)-(d) del sistema de catalizador basado en lantánido puede interaccionar para formar una especie activa del catalizador. Por lo tanto, la concentración óptima de uno cualquiera de los ingredientes de catalizador depende de las concentraciones de los otros ingredientes de catalizador.

40 La relación molar de aluminóxano con respecto al compuesto de lantánido (Al/Ln) es de 5:1 a 1000:1, en otra realización, de 10:1 a 700:1, y en otra realización más de 20:1 a 500:1, donde la relación molar se refiere a los moles de átomos de aluminio en el aluminóxano con respecto a los moles de átomos de lantánido en el compuesto de lantánido.

45 La relación molar de compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto lantánido (organo-Al/Ln) es de 1:1 a 200:1, en otra realización, de 2:1 a 100:1, y en otra realización más de 5:1 a 50:1.

La relación molar del compuesto que contiene halógeno con respecto al compuesto de lantánido (halógeno/Ln) se describe de la mejor manera como la relación de los moles de átomos de halógeno en el compuesto que contiene halógeno con respecto a los moles de átomos de lantánido en el compuesto de lantánido. La relación molar halógeno/Ln es de 2:1 a 6:1.

- 5 El catalizador basado en lantánido se forma mediante combinación o mezcla de los ingredientes de catalizador (a), (b), (c), y (d). Aunque se cree que a partir de esta combinación se forma una especie activa de catalizador, el grado de interacción o reacción entre los diversos ingredientes o componentes no se conoce con alto grado de certeza. Por lo tanto, se ha empleado la expresión “composición de catalizador” de modo que comprenda una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes formado mediante fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de los ingredientes o una combinación de los anteriores.

La composición de catalizador se puede formar utilizando uno de los siguientes métodos:

En una realización, la composición de catalizador se puede formar in situ añadiendo por separado los cuatro ingredientes de catalizador al monómero que se va a polimerizar de una manera escalonada o simultánea.

- 15 En otra realización, la composición de catalizador se puede preformar. Es decir, los cuatro ingredientes de catalizador se premezclan fuera del sistema de polimerización tanto en ausencia de monómero o, preferentemente, en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura adecuada, que es generalmente de -20°C a 80°C . Se han definido anteriormente los ejemplos específicos de monómeros de dieno conjugados. El monómero de dieno conjugado utilizado para preformar el catalizador puede ser el mismo o diferente del monómero que se va a polimerizar. La cantidad de monómero de dieno conjugado utilizada para preformar el catalizador puede variar de 1 a 500 moles, más preferentemente de 5 a 250 moles, e incluso más preferentemente de 10 a 100 moles por mol de compuesto de lantánido. La composición de catalizador preformada resultante se puede envejecer, si se desea, antes de añadirse al monómero que se va a polimerizar.

- 25 En otra realización más, la composición de catalizador se puede formar usando un procedimiento en dos etapas. La primera etapa implica hacer reaccionar el compuesto de lantánido con el aluminóxano y el compuesto de organoaluminio tanto en ausencia de cualquier monómero de dieno conjugado como, preferentemente, en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura adecuada, que es generalmente de -20°C a 80°C . La cantidad de monómero de dieno conjugado utilizada en esta primera etapa es generalmente la misma que la cantidad utilizada para preformar el catalizador que se describe en el párrafo anterior. En la segunda etapa, la mezcla preparada en la primera etapa y el compuesto que contiene halógeno, se introducen por etapas o de manera simultánea junto al monómero que se vaya a polimerizar.

- 35 El catalizador basado en lantánido presenta una elevada actividad de polimerización de dienos conjugados. Aunque una realización preferida de la presente invención se dirige a la polimerización de 1,3-butadieno para dar lugar a cis-1,4-polibutadieno, el proceso de la presente invención puede utilizarse también para la polimerización de otros dienos conjugados para dar lugar a cis-1,4-polidienos. Adicionalmente, el proceso de la presente invención se puede utilizar también en la copolimerización de dos o más dienos conjugados para dar lugar a copolímeros que tienen una microestructura cis-1,4. Se han mostrado anteriormente los ejemplos específicos de dienos conjugados.

- 40 La polimerización de dienos conjugados según la presente invención se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición de catalizador de lantánido. La introducción de la composición de catalizador, el monómero de dieno conjugado, y cualquier disolvente (si se emplea) forma una mezcla de polimerización en la que se forma el producto polimérico. El producto polimérico puede denominarse polímero reactivo o polímero en pseudo-crecimiento. La concentración total de catalizador a emplear en la mezcla de polimerización puede depender de la interacción de diversos factores, tales como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseadas, el peso molecular deseado y muchos otros factores. Por consiguiente, no se puede emplear definitivamente una concentración total específica de catalizador, excepto para decir que se pueden utilizar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes de catalizador. Generalmente, la cantidad de compuesto de lantánido utilizada puede variar de 0,001 a 1 mmol, en otras realizaciones de 0,005 a 0,5 mmol, y en otras realizaciones de 0,01 a 0,2 mmol por cada 100 g de monómero de dieno conjugado.

- 55 El sistema de polimerización empleado puede considerarse generalmente un sistema de polimerización en masa que no incluye sustancialmente disolvente o que incluye una cantidad mínima de disolvente. Los expertos en la materia apreciarán las ventajas de los procesos de polimerización en masa (es decir, procesos en los que el monómero actúa como disolvente) y, por lo tanto, el sistema de polimerización incluye menos disolvente que afecte negativamente a las ventajas deseadas al llevar a cabo la polimerización en masa. El contenido de disolvente de la mezcla de polimerización es menor de un 20% en peso, en otras realizaciones menor de un 10% en peso, y en otras realizaciones más menor de un 5% en peso, basado en el peso total del monómero, disolvente orgánico, y polímero resultante. En otra realización, la mezcla de polimerización está sustancialmente exenta de disolvente, lo que significa la ausencia de la cantidad de disolvente que, de lo contrario, tendría un efecto apreciable en el proceso de

polimerización. Se puede decir también que los sistemas de polimerización que están sustancialmente exentos de disolvente no incluyen prácticamente disolvente. En realizaciones específicas, la mezcla de polimerización está exenta de disolvente.

5 La expresión disolvente o diluyente orgánico se usa en la presente memoria de forma convencional; es decir, se refiere a compuestos orgánicos que no polimerizan o entran en la estructura del polímero objeto de producción. De forma típica, estos disolventes orgánicos son inertes para la composición catalizadora utilizada para catalizar la polimerización. Los disolventes orgánicos a modo de ejemplo son hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, e hidrocarburos cicloalifáticos. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y fracciones ligeras del petróleo. Y los ejemplos no limitantes de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano. Se pueden utilizar también mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores. Por motivos medioambientales, se prefieren en gran medida hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. Los disolventes de hidrocarburo con bajo punto de ebullición se separan de forma típica del polímero una vez terminada la polimerización.

10 Otros ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición de alto peso molecular, tales como aceite parafínico, aceite aromático u otros aceites hidrocarbonados habitualmente utilizados para aumentar con aceite el tamaño de los polímeros. Puesto que estos hidrocarburos son no volátiles, de forma típica no requieren separación y pueden permanecer incorporados en el polímero. Las características de rendimiento del polímero generalmente no se ven afectadas de manera apreciable cuando el contenido de hidrocarburos de peso molecular elevado es menor de un 5% en peso del polímero.

20 En una realización, una pequeña cantidad de un disolvente orgánico, que puede ser de punto de ebullición bajo o alto, puede emplearse como un vehículo ya sea para disolver o suspender los ingredientes de catalizador para facilitar el suministro de los ingredientes de catalizador al sistema de polimerización. En otra realización, se puede usar el monómero de dieno conjugado como el vehículo de catalizador. En otra realización adicional, se pueden usar los ingredientes de catalizador en su estado puro sin ningún disolvente.

25 La polimerización se puede llevar a cabo en un reactor tanque agitado convencional si la conversión se va a limitar a una cantidad de menos de un 50% a un 60%. Si se desea una conversión mayor, entonces, debido a la presencia de un cemento muy viscoso, es preferible emplear un reactor alargado en el que el cemento bajo polimerización es impulsado para moverse por medio de un pistón, o sustancialmente por medio del pistón. Por ejemplo, para este fin son adecuados los extrusores en los que el cemento se inyecta mediante un husillo único autolimpiador o un agitador de doble husillo. Se describen ejemplos de procesos de polimerización en masa útiles en el documento U.S. N°. Publicación °2005/0197474A1.

30 En una, o más realizaciones, se pueden combinar todos los ingredientes utilizados para la polimerización en un único recipiente (p. ej., un reactor de tanque agitado convencional), y todas las etapas del proceso de polimerización se pueden llevar a cabo dentro de dicho recipiente. En otras realizaciones, se pueden combinar previamente dos o más ingredientes en un recipiente y posteriormente transferir a otro recipiente en el que se puede llevar a cabo la polimerización del monómero (o al menos una parte mayoritaria del mismo). Por ejemplo, tal como se conoce en la técnica, puede resultar ventajoso combinar ciertos ingredientes de catalizador en ausencia o presencia de un monómero y permitir que envejezcan antes de iniciar la polimerización. Las técnicas de este tipo se divulgan en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.699.813; 6.897.270 y 7.094.849.

35 La polimerización se puede llevar a cabo como un proceso discontinuo, proceso continuo o proceso semicontinuo. En el proceso semicontinuo, el monómero se introduce de forma intermitente según sea necesario para sustituir el monómero ya polimerizado. En cualquier caso, la polimerización se lleva a cabo preferentemente en condiciones anaerobias. La temperatura de polimerización puede variar. Sin embargo, debido a la solubilidad limitada de cis-1,4-polibutadieno en monómeros de 1,3-butadieno a temperaturas elevadas, es preferible emplear una temperatura de polimerización relativamente baja a fin de mantener la masa de polimerización en un sistema homogéneo de fase individual, que permita controlar rigurosamente el peso molecular del polímero y proporcionar un producto polimérico uniforme. Por lo tanto, la temperatura de polimerización está preferentemente dentro de un intervalo de 0°C a 50°C, más preferentemente de 5°C a 45°C, e incluso más preferentemente de 10°C a 40°C. El calor de polimerización se puede retirar mediante enfriamiento externo con una camisa de reactor controlada térmicamente, enfriamiento interno por evaporación y condensación del monómero mediante el uso de un condensador de reflujo conectado al reactor, o una combinación de los dos métodos. Las presiones a las que se puede llevar a cabo la polimerización son preferentemente las que garantizan que la mayor parte del monómero esté en la fase líquida.

40 La polimerización puede llevarse a cabo a cualquier conversión deseada antes de que finalice la polimerización. Sin embargo, es preferible evitar la alta viscosidad del cemento resultante de las altas conversiones, así como la posible separación del polímero como una fase sólida del monómero a altas conversiones debido a la solubilidad limitada de, por ejemplo, cis-1,4-polibutadieno, en el monómero. En consecuencia, en una realización, la conversión está dentro del intervalo de un 5% a un 60%. En otra realización, la conversión es de un 10% a un 40%. En otra

realización más, la conversión es de un 15% a un 30%. El monómero sin reaccionar se puede reciclar posteriormente de nuevo al proceso.

De manera ventajosa, los cis-1,4-polidienos producidos mediante el proceso de polimerización de la presente invención poseen un grado mejorado de características de pseudo-crecimiento, de tal manera que un porcentaje elevado de cadenas poliméricas en estos polímeros tienen extremos de cadena reactivos en comparación con los polímeros producidos mediante métodos de polimerización convencionales, donde el porcentaje se refiere al número de cadenas poliméricas que tienen extremos de cadena reactivos frente al número total de cadenas poliméricas. En una o más realizaciones, el porcentaje de cadenas poliméricas que tienen extremos de cadena reactivos es al menos un 75%, en otras realizaciones al menos un 80%, en otras realizaciones al menos un 85%, en otras realizaciones al menos un 90%, y en otras realizaciones al menos un 95%. Este porcentaje mayor de cadenas poliméricas que tienen extremos de cadena reactivos permite la introducción de una funcionalidad más elevada en los polímeros.

Una vez que se consigue la conversión de un monómero deseado, se introduce un agente de funcionalización en la mezcla de polimerización para reaccionar con cualquier cadena polimérica reactiva a fin de proporcionar un polímero funcionalizado. En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se introduce antes de poner en contacto la mezcla de polimerización con un agente de inactivación o un antioxidante. En otras realizaciones, se puede introducir el agente de funcionalización después de haber inactivado parcialmente la mezcla de polimerización con un agente de inactivación.

En una o más realizaciones, los agentes de funcionalización incluyen compuestos o reactivos que pueden reaccionar con un polímero reactivo producido mediante la presente invención y proporcionar de ese modo al polímero un grupo funcional distinto de una cadena que se propaga que no ha reaccionado con el agente de funcionalización. El grupo funcional puede ser reactivo o interactivo con respecto a otras cadenas poliméricas (de propagación o no propagación) o con otros constituyentes tales como cargas de refuerzo (p. ej., negro de carbono) que se pueden combinar con el polímero. En una o más realizaciones, la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo continúa como una adición o reacción de sustitución.

En una o más realizaciones, los agentes de funcionalización incluyen compuestos que añaden o imparten un heteroátomo a la cadena polimérica. En realizaciones específicas, los agentes de funcionalización incluyen los compuestos que proporcionan un grupo funcional a la cadena polimérica para formar un polímero funcionalizado que reduce la pérdida de histéresis a 50°C de un producto de vulcanizado con relleno de negro de carbono preparado a partir del polímero funcionalizado en comparación con productos de vulcanizado con relleno de negro de carbono preparados a partir de polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción en la pérdida de histéresis es de al menos un 5%, en otras realizaciones al menos un 10% y en otras realizaciones al menos un 15%.

Los agentes de funcionalización útiles pueden incluir compuestos que simplemente proporcionan un grupo funcional al final de una cadena polimérica sin unir dos o más cadenas poliméricas, así como compuestos que pueden acoplar o unir dos o más cadenas poliméricas mediante un enlace funcional para formar una sola macromolécula. Este último tipo de agentes de funcionalización se pueden denominar también agentes de acoplamiento.

En una o más realizaciones, los agentes de funcionalización adecuados incluyen los compuestos que contienen grupos que pueden reaccionar con polímeros en pseudo-crecimiento (p. ej., los producidos de acuerdo con la presente invención). Los agentes de funcionalización a modo de ejemplo incluyen cetonas, quinonas, aldehídos, amidas, ésteres, isocianatos, isotiocianatos, epóxidos, iminas, aminocetonas, aminotiocetonas y anhídridos de ácido. Se describen ejemplos de estos compuestos en las patentes de Estados Unidos 4.906.706, 4.990.573, 5.064.910, 5.567.784, 5.844.050, 6.838.526, 6.977.281 y 6.992.147; publicaciones de patente de Estados Unidos n.º 2006/0004131 A1, n.º 2006/0025539 A1, n.º 2006/0030677 A1 y n.º 2004/0147694 A1; solicitudes de Patente Japonesa n.º 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A. Otros ejemplos de agentes de funcionalización incluyen compuestos de azina como se describe en el documento con n.º de serie US-11/640.711, compuestos de hidrobencamida como se describe en el documento con n.º de serie US-11/710.713, compuestos de nitro como se describe en el documento con n.º de serie US-11/710.845 y compuestos de tipo oxima protegidos como se describe en el documento con n.º de serie US-60/875.484.

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

La cantidad de agente de funcionalización introducida en la mezcla de polimerización puede depender de diversos factores que incluyen el tipo y cantidad de catalizador usado para iniciar la polimerización, el tipo de agente de funcionalización, el nivel deseado de funcionalidad y muchos otros factores. En una o más realizaciones, la cantidad de agente de funcionalización puede estar dentro del intervalo de 1 a 200 moles, en

otras realizaciones, de 5 a 150 moles, y en otras realizaciones de 10 a 100 moles por mol de compuesto lantánido.

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

10 En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se puede introducir en la mezcla de polimerización después de alcanzar una conversión deseada de monómero pero antes de la adición de un agente de inactivación que contiene un átomo de hidrógeno prótico. En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se añade a la mezcla de polimerización después de una conversión de monómero de al menos un 5%, en otras realizaciones al menos un 10%, en otras realizaciones al menos un 20%, en otras realizaciones al menos un 50% y en otras realizaciones al menos un 80%. En estas u otras realizaciones, el agente de funcionalización se añade a la mezcla de polimerización antes de una conversión de monómero de un 90%, en otras realizaciones antes de un 70% de conversión de monómero, en otras realizaciones antes de un 50% de conversión de monómero, en otras realizaciones antes de un 20% de conversión de monómero y en otras realizaciones antes de un 15%. En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se añade tras finalizar, o finalizar sustancialmente la conversión monomérica. En realizaciones particulares, se puede introducir un agente de funcionalización en la mezcla de polimerización inmediatamente antes de, junto con, o después de la introducción de una base de Lewis como se divulga en la patente de Estados Unidos en trámite con n.º de serie 11/890.590, presentada el 7 de agosto de 2007.

20 En una o más realizaciones, se puede introducir el agente de funcionalización en la mezcla de polimerización en una ubicación (p. ej., en un recipiente) donde se ha llevado a cabo la polimerización (o al menos una parte de la misma). En otras realizaciones, el agente de funcionalización puede introducirse en la mezcla de polimerización en una ubicación que es distinta de donde ha ocurrido la polimerización (o al menos una parte de la misma). Por ejemplo, el agente de funcionalización se puede introducir en la mezcla de polimerización en recipientes aguas abajo incluidos reactores o tanques aguas abajo, reactores o mezcladores en línea, extrusores o desvolatilizadores.

30 Después de la reacción de funcionalización, se puede añadir un agente de inactivación a la mezcla de polimerización para inactivar cualquier cadena polimérica reactiva residual y el catalizador o los componentes de catalizador. El agente de inactivación puede ser un compuesto prótico, lo que incluye, aunque no de forma limitante, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua o una mezcla de los mismos. En realizaciones particulares, el agente de inactivación incluye un compuesto polihidroxilado como se divulga en la patente de Estados Unidos en tramitación con la presente con n.º de serie 11/890.591, presentada el 7 de agosto de 2007. Se puede añadir un antioxidante como el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol junto con, antes o después de la adición del agente de inactivación. La cantidad del antioxidante empleado puede estar en el intervalo de un 0,2% a un 1% en peso del producto polimérico. El agente de inactivación y el antioxidante se pueden añadir como materiales puros o, si fuese necesario, se pueden disolver en un disolvente de hidrocarburo o un monómero de dieno conjugado antes de añadirse a la mezcla de polimerización.

40 Cuando se ha inactivado la mezcla de polimerización, el cis-1,4-polidieno funcionalizado se puede recuperar de la mezcla de polimerización utilizando cualquier procedimiento convencional de eliminación de disolvente y secado que se conozca en la técnica. Por ejemplo, el polímero se puede recuperar de forma más apropiada haciendo pasar el cemento polimérico a través de un aparato de husillo caliente y adyacente (extrusor de eliminación de disolvente), en el que las sustancias volátiles se retiran mediante evaporación a temperaturas dentro del intervalo de 100°C a 170°C y a presión atmosférica o subatmosférica. Este tratamiento sirve para retirar el monómero que no ha reaccionado, el disolvente de bajo punto de ebullición introducido con el catalizador, así como el agente de inactivación tal como agua que se introduce en exceso con respecto a la cantidad necesaria para la desactivación del catalizador. De forma alternativa, el polímero también se puede recuperar sometiendo el cemento polimérico a una eliminación de disolvente mediante vapor, seguida de un secado de los grumos poliméricos resultantes en un túnel de aire caliente. En cualquier caso, el monómero que no ha reaccionado se aísla y recircula de nuevo al proceso. En una realización, el contenido de las sustancias volátiles en el polímero seco está por debajo de un 1%, y en otra realización, este contenido está por debajo de un 0,5%.

50 De manera ventajosa, los polímeros producidos de acuerdo con una o más realizaciones de la presente invención presentan un contenido mayor de enlaces cis-1,4 que el que puede conseguirse por métodos de polimerización convencionales. Los polímeros tienen un contenido de enlaces cis-1,4 de un 99% o superior.

55 Los polímeros producidos según una o más realizaciones de la presente invención presentan también una mayor funcionalidad que la que se puede conseguir mediante métodos de polimerización convencionales. La funcionalidad se calcula a partir del número de cadenas poliméricas que contienen un grupo funcional frente al número total de cadenas poliméricas del producto polimérico. Los polímeros tienen una funcionalidad de un 80% o superior. En una realización adicional, los polímeros tienen una funcionalidad de un 85% o superior. En otras realizaciones, los polímeros tienen una funcionalidad de al menos un 90%, o en otras realizaciones al menos un 95%.

Debido a su mayor funcionalidad, los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención muestran una afinidad mayor hacia el negro de carbono o los materiales de relleno de sílice que los polímeros producidos por métodos de polimerización convencionales. Por consiguiente, presentan mejores propiedades de tracción, mayor resistencia a la abrasión, menor pérdida de histéresis, y excelente resistencia a la fatiga en compuestos de caucho.

El polímero producido de acuerdo con una o más realizaciones de la presente invención, particularmente aquellas realizaciones que emplean un compuesto que contiene yodo en el sistema catalizador, presentan además una distribución de peso molecular más estrecha que la que se puede conseguir utilizando otros sistemas de catalizador en sistemas de polimerización en masa o en solución. La distribución de peso molecular se determina mediante el peso molecular medio expresado en peso (M_w) dividido entre el peso molecular medio expresado en número (M_n). M_w y M_n se pueden determinar utilizando el análisis GPC convencional calibrado con patrones de poliestireno y las constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. En una realización, el producto polimérico tiene una distribución de peso molecular de menos de 1,8, en otras realizaciones menos de 1,6, en otras realizaciones menos de 1,5, en otras realizaciones menos de 1,4, y en otras realizaciones menos de 1,3.

Las características anteriormente mencionadas de los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención los convierten en ventajosos para numerosos usos. Por ejemplo, el cis-1,4-polibutadieno funcionalizado es especialmente útil en la fabricación de diversos componentes de neumático incluyendo, aunque no de forma limitante, bandas de rodadura, flancos, sub-bandas de rodadura, y materiales de relleno. El cis-1,4 polibutadieno funcionalizado se puede utilizar en su totalidad o como parte del componente elastomérico de una banda para neumático o composición de caucho útil para preparar un neumático o componente del mismo. Cuando el cis-1,4-polibutadieno funcionalizado se usa junto con otros cauchos para formar el componente elastomérico de una banda para neumático, estos otros cauchos pueden ser caucho natural, cauchos sintéticos, y mezclas de los mismos. Los ejemplos de caucho sintético incluyen poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno), polibutadieno con un bajo contenido en enlaces cis-1,4, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) y mezclas de los mismos. El cis-1,4-polibutadieno se puede utilizar también en la fabricación de tubos de goma, cinturones, suelas para calzado, juntas para ventanas, y otros productos industriales.

Las composiciones de caucho pueden incluir materiales de relleno, tales como materiales de relleno inorgánicos y orgánicos. Los materiales de relleno orgánicos negro de carbono y almidón. Los materiales de relleno inorgánicos pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y mezclas de los mismos.

Se pueden utilizar muchos agentes de curado de caucho (también llamados agentes de vulcanizado), incluidos sistemas de curado basados en azufre o en peróxido. Los agentes de curado se describen en *Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, Volumen 20, páginas. 365-468, (3ª ed. 1982), particularmente *Vulcanization Agents and Auxiliary Materials*, páginas 390-402, y A.Y. Coran, *Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, (2ª ed. 1989). Los agentes de vulcanizado se pueden utilizar solos o combinados.

Otros ingredientes que se pueden utilizar incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de vulcanizado prematuro, coadyuvantes de procesado, óxido de cinc, resinas adherentes, resinas de refuerzo, ácidos grasos tales como ácido esteárico, agentes de peptización y uno o más cauchos adicionales.

Dichas composiciones de caucho son útiles para formar componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, sub-bandas de rodadura, flancos negros, capas de refuerzo, materiales de relleno de talón y similares. En realizaciones particulares, los polímeros funcionales se emplean en formulaciones de bandas de rodadura y flancos. En una o más realizaciones, estas formulaciones de banda de rodadura pueden incluir de un 10% a un 100% en peso, en otras realizaciones de un 35% a un 90% en peso, y en otras realizaciones de un 50% a un 80% en peso del polímero funcionalizado basado en el peso total del caucho dentro de la formulación.

En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable se puede preparar formando un lote maestro inicial que incluye el componente de caucho y el material de relleno (incluyendo el componente de caucho de forma opcional el polímero funcionalizado de la presente invención). El presente lote maestro 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 el vulcanizado prematuro (también conocido como *acorchado*), puede suceder que este lote maestro inicial no contenga agentes de vulcanizado. Una vez procesado el lote maestro inicial, los agentes de vulcanizado se pueden introducir y mezclar con el lote maestro inicial a temperaturas bajas en una etapa final de mezcla, que preferentemente no inicia el proceso de vulcanizado. De forma opcional, entre la etapa de mezcla del lote maestro inicial y la etapa final de mezcla, se pueden emplear etapas de mezcla adicionales, a veces conocidas como de remoliendas. Durante dichas etapas de remolienda se pueden añadir diversos ingredientes, incluido el polímero funcionalizado de la presente invención. Las técnicas de formación de compuestos de caucho y los aditivos empleados en las mismas se conocen generalmente como se describen en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, in *Rubber Technology* (2ª Ed. 1973).

Las condiciones de mezcla y los procedimientos aplicables a las formulaciones para neumáticos rellenos de sílice también se conocen bien y se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022 y en la patente europea N.º 890.606. En una o más realizaciones, si se emplea sílice como material de relleno (sola o en combinación con

otros materiales de relleno), se puede añadir un agente de acoplamiento y/o de apantallamiento a la formulación de caucho durante la mezcla. Se divulgan agentes de acoplamiento y de apantallamiento útiles en las patentes de Estados Unidos 3.842.111, 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.674.932, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, 6.608.145, 6.667.362, 6.579.949, 6.590.017, 6.525.118, 6.342.552 y 6.683.135. En una realización, el lote maestro 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 para neumático de acuerdo con técnicas comunes de fabricación de neumáticos, incluidas técnicas convencionales de conformación, moldeo y curado de caucho. De forma típica, el vulcanizado se lleva a cabo calentando la composición vulcanizable en un molde; p. ej., se puede calentar de 140 a 180°C. Las composiciones de caucho curado o reticulado pueden denominarse vulcanizados, que contienen generalmente redes poliméricas tridimensionales termoendurecidas. El resto de ingredientes, por ejemplo, los coadyuvantes de procesado y los materiales de relleno se pueden dispersar de manera uniforme por toda la red vulcanizada. Los neumáticos se pueden fabricar como se comenta en las patentes de Estados Unidos 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y 5.971.046.

Los siguientes ejemplos se prepararon y sometieron a ensayo para demostrar la práctica de la presente invención. No obstante, dichos ejemplos no se deben contemplar como limitantes del ámbito de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

Ejemplos

En los ejemplos siguientes, se determinaron las viscosidades de Mooney (ML_{1+4}) de las muestras de polímeros a 100°C utilizando un viscosímetro Monsanto Mooney con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto, y cuatro minutos de tiempo de operación. Se determinaron el peso molecular medio expresado en número (M_n) y el peso molecular medio expresado en peso (M_w) y las distribuciones de peso molecular (M_w/M_n) de las muestras de polímero mediante cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y las constantes de Mark-Houwink para los polímeros en cuestión. El instrumento GPC se equipó con un detector de índice de refracción (IR) diferencial y un detector de absorción ultravioleta (UV). Se utilizó la relación UV/IR de GPC, que es la relación de la señal del detector UV con respecto a la señal del detector IR, para calcular el% de funcionalidad de las muestras del polímero haciendo referencia a la relación UV/IR de GPC de cis-1,4-polibutadieno funcionalizado con respecto a la relación UV/IR de una muestra de polibutadieno funcionalizado que se produce utilizando la polimerización aniónica y tiene el mismo M_n . Se determinaron los contenidos de enlaces cis-1,4, trans-1,4, y 1,2 de las muestras de polímero mediante espectroscopia infrarroja.

Ejemplo 1

En el presente experimento, se preparó un cis-1,4-polibutadieno funcionalizado polimerizando monómeros de 1,3-butadieno en masa con un sistema catalizador que comprende versatato de neodimio (en lo sucesivo NdV), metilaluminoxano (en lo sucesivo MAO), hidruro de diisobutilaluminio (en lo sucesivo DIBAH), y cloruro de dietilaluminio (en lo sucesivo DEAC), seguido de tratamiento del polímero reactivo resultante con 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (en lo sucesivo DEAB).

El reactor de polimerización fue un reactor de acero inoxidable de 3,8 litros (un galón) equipado con un agitador mecánico (eje y palas) capaz de mezclar cemento polimérico de alta viscosidad. La parte superior del reactor se conectó a un sistema de condensador de reflujo para el transporte, condensación y reciclado del vapor de 1,3-butadieno desarrollado dentro del reactor durante toda la polimerización. El reactor también se equipó con una camisa de refrigeración que contenía agua fría. El calor de polimerización se disipó parcialmente mediante enfriamiento interno a través del uso de un sistema de condensador de reflujo, y parcialmente mediante enfriamiento externo a través de la transferencia de calor a la camisa de refrigeración.

El reactor se purgó minuciosamente con una corriente de nitrógeno seco, que se sustituyó por vapor de 1,3-butadieno mediante la carga de 65 g de monómero de 1,3-butadieno seco en el reactor, calentando el reactor a 65°C, y después purgando el vapor de 1,3-butadieno desde la parte superior del sistema de condensador de reflujo hasta que no quedó líquido de 1,3-butadieno restante en el reactor. El agua de enfriamiento se aplicó al condensador de reflujo y la camisa del reactor y se introdujeron 1302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor. Después que el monómero se termostató a 13°C, se inició la polimerización mediante la introducción en el reactor de un catalizador preconformado que se había preparado mezclando 1,81 ml de MAO 4,32 M en tolueno, 0,58 ml de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 0,83 ml de NdV 0,0944 M en hexano, 3,12 ml de DIBAH 1,0 M en hexano, y 0,31 ml de DEAC 1,0 M en hexano y se permitió el envejecimiento de la mezcla durante 15 minutos. Después de 1,2 minutos desde el comienzo de la polimerización, se añadieron 6,40 ml de DEAB 1,22 M en tolueno a la mezcla de polimerización y se agitó durante 8 minutos. A continuación, se inactivó la mezcla de polimerización mediante la adición de 1,7 ml de isopropanol en 1360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se coaguló con 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor para dar 81,4 g de cis-1,4-polibutadieno funcionalizado con DEAB. En la Tabla I se resumen las propiedades del polímero.

Tabla I

Ejemplo n.º	1	2	3	4	5
ML ₁₊₄	39,4	41,1	35,5	38,6	37,0
M _n (kg/mol)	115,6	126,8	150,2	135,5	124,9
M _w (kg/mol)	351,8	347,4	337,9	347,5	226,3
M _w /M _n	3,04	2,74	2,25	2,56	1,81
Relación UV/IR	1,24	1,10	0,53	0,58	0,81
Funcionalidad DEAB (%)	99,4	96,9	52,5	51,8	61,7
% cis-1,4	99,36	99,33	98,62	98,91	94,95
% trans-1,4	0,43	0,45	1,15	0,85	4,56
% 1,2	0,21	0,22	0,23	0,24	0,49

Ejemplo 2

5 En el Ejemplo 2, se preparó un cis-1,4-polibutadieno funcionalizado con DEAB polimerizando en masa monómeros de 1,3-butadieno con el mismo procedimiento y el mismo sistema catalizador que se utilizó en el Ejemplo 1 excepto que se añadió DEAB después de 1,5 minutos desde el comienzo de la polimerización. El rendimiento del polímero fue de 111,6 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla I.

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

10 En el presente experimento, se preparó un cis-1,4-polibutadieno funcionalizado con DEAB polimerizando en masa monómeros de 1,3-butadieno con un sistema catalizador que comprendía versatato de neodimio (NdV), triisobutilaluminio (TIBA) y cloruro de dietilaluminio (DEAC), seguido de tratamiento del polímero reactivo resultante con DEAB.

15 Se emplearon el mismo reactor y el mismo procedimiento de preparación de reactor que se utilizó en el Ejemplo 1. Tras introducir 1302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor y termostatar el monómero a 13°C, se introdujeron 29,1 ml de TIBA 0,68 M en hexano en el reactor, seguido de la adición de 4,58 ml de NdV 0,054 M. Después, se sometió la mezcla a envejecimiento en el interior del reactor durante 15 minutos, se inició la polimerización introduciendo 5,30 ml de DEAC 0,14 M en hexano en el reactor. Tras 76 minutos desde el comienzo de la polimerización, se añadieron 10,1 ml de DEAB 1,22 M en tolueno a la mezcla de polimerización y se agitó durante 8 minutos. A continuación, se inactivó la mezcla de polimerización mediante la adición de 4,56 ml de isopropanol en 1360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se coaguló con 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor para dar 248,9 g de cis-1,4-polibutadieno funcionalizado con DEAB. En la Tabla I se resumen las propiedades del polímero resultante.

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

25 En este experimento, se preparó un cis-1,4-polibutadieno funcionalizado con DEAB polimerizando en masa monómeros de 1,3-butadieno con un sistema catalizador que comprendía versatato de neodimio (NdV), triisobutilaluminio (TIBA), hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) y cloruro de dietilaluminio (DEAC), seguido de tratamiento del polímero reactivo resultante con DEAB.

30 Se emplearon el mismo reactor y el mismo procedimiento de preparación del reactor que se utilizó en el Ejemplo 1. Tras introducir 1302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor y termostatar el monómero a 13°C, se introdujeron 10,91 ml de TIBA 0,68 M en hexano y 2,47 ml de DIBAH 1,0 M en hexano en el reactor, seguido de la adición de 4,58 ml de NdV 0,054 M. Después, la mezcla en el interior del reactor se sometió a envejecimiento durante 15 minutos, se inició la polimerización introduciendo 5,30 ml de DEAC 0,14 M en hexano en el reactor. Transcurridos 80 minutos desde el comienzo de la polimerización, se añadieron 10,1 ml de DEAB 1,22 M en tolueno a la mezcla de polimerización y se agitó durante 8 minutos. A continuación, se inactivó la mezcla de polimerización mediante la adición de 2,40 ml de isopropanol en 1360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se coaguló con 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor para dar 180,2 g de cis-1,4-polibutadieno funcionalizado con DEAB. En la Tabla I se resumen las propiedades del polímero resultante.

40 Una comparación de los resultados obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 con los obtenidos en los Ejemplos 3 y 4 (Ejemplos comparativos) indica que la polimerización en masa de 1,3-butadieno con el sistema catalizador que comprende NdV, MAO, DIBAH, y DEAC proporciona cis-1,4-polibutadieno modificado con DEAB que tiene un

contenido mayor de enlaces cis-1,4 y una mayor funcionalidad que la que se puede conseguir mediante la polimerización en masa de 1,3-butadieno con otros sistemas catalizadores.

Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)

5 En el Ejemplo 5, se preparó un cis-1,4-polibutadieno funcionalizado con DEAB mediante polimerización de monómeros de 1,3-butadieno en disolución con el mismo sistema catalizador que se utilizó en los Ejemplos 1 y 2, seguido de tratamiento del polímero reactivo resultante con DEAB.

10 A un reactor de acero inoxidable de 7,6 litros (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1592 g de hexano y 2873 g de butadieno al 22,1% en peso en hexano. Se inició la polimerización introduciendo en el reactor un catalizador preconformado que se había preparado mezclando 6,98 ml de MAO 4,32 M en tolueno, 1,47 g de 1,3-butadieno al 22,1% en peso en hexano, 0,56 ml de NdV 0,537 M en ciclohexano, 6,33 ml de DIBAH 1,0 M en hexano, y 1,21 ml de DEAC 1,0 M en hexano y permitiendo el envejecimiento de la mezcla durante 15 minutos. La temperatura de la camisa del reactor se fijó a continuación a 65°C. Sesenta y cinco minutos después de añadir el catalizador se enfrió la mezcla de polimerización hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se transfirieron 429 g del cemento polimérico reactivo resultante a una botella purgada con nitrógeno, seguido de la adición de 3,41 ml de DEAB 0,502 M en tolueno. La botella se agitó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. La mezcla resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor para dar 54,9 g de cis-1,4-polibutadieno modificado con DEAB. En la Tabla 1 se resumen las propiedades del polímero resultante.

20 Una comparación de los resultados obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 con los obtenidos en el Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo) indica que la polimerización volumétrica de 1,3-butadieno con el sistema catalizador que comprende NdV, MAO, DIBAH, y DEAC proporciona cis-1,4-polibutadieno modificado con DEAB que tiene un contenido mayor de enlaces cis-1,4 y una mayor funcionalidad que la que se puede conseguir mediante la polimerización en disolución de 1,3-butadieno con el mismo sistema catalizador.

Ejemplo 6

25 En el presente experimento, se preparó cis-1,4-polibutadieno mediante polimerización en masa de monómeros de 1,3-butadieno con un sistema catalizador que comprendía neodimio NdV, MAO, DIBAH y yoduro de trimetilsililo (TMSI). Se emplearon el mismo reactor y el mismo procedimiento que se utilizó en el Ejemplo 1. Tras introducir 1302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor y termostatar el monómero a 10°C, se inició la polimerización cargando en el reactor un catalizador preconformado que se había preparado mezclando 6,5 ml de 1,3-butadieno al 19,2% en peso en hexano, 1,44 ml de NdV 0,054 M en hexano, 5,20 ml de MAO 1,50 M en tolueno, 2,50 ml de DIBAH 1,0 M en hexano, y 3,12 ml de TMSI 0,050 M en hexano y se permitió el envejecimiento de la mezcla durante 15 minutos. Transcurridos 5 minutos desde su comienzo, se terminó la polimerización mediante la adición de 4,6 ml de isopropanol en 1360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se coaguló con 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor. El rendimiento del polímero fue de 161,4 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla II.

Tabla II

Ejemplo n.º	6	7	8	9	10	11
ML ₁₊₄	26,2	26,4	18,6	51,1	52,5	56,2
M _n (kg/mol)	171,7	153,3	136,7	188,2	140,1	194,2
M _w (kg/mol)	228,4	253,7	222,0	259,4	402,9	265,8
M _w /M _n	1,33	1,65	1,62	1,38	2,88	1,37
% cis-1,4	98,98	98,72	98,57	98,99	99,42	98,70
% trans-1,4	0,83	1,11	1,23	0,83	0,41	1,00
% 1,2	0,19	0,17	0,20	0,18	0,18	0,30

Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo)

40 Se utilizó el mismo procedimiento que el utilizado en el Ejemplo 6 excepto que se empleó bromuro de trimetilsililo (TMSBr) en lugar de TMSI. Transcurridos 2,3 minutos desde su comienzo, se terminó la polimerización mediante la adición de 4,6 ml de isopropanol en 1360 g de hexano, y el cemento polimérico resultante se coaguló con 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor. El rendimiento del polímero fue de 159,1 g. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla II.

45

Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo)

Se utilizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 6 excepto que se empleó cloruro de trimetilsililo (TMSCI) en vez de TMSI. Transcurridos 2,50 minutos desde su comienzo, se terminó la polimerización mediante la adición de 4,6 ml de isopropanol en 1360 g de hexano, y el cemento polimérico resultante se coaguló con 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla II.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 6 con los obtenidos en los Ejemplos 7 y 8 (Ejemplos comparativos) indica que el uso de TMSI en vez de TMSBr o TMSCI tiene como resultado la formación de cis-1,4-polibutadieno que tiene una distribución de peso molecular más estrecha y un contenido mayor de enlaces cis-1,4. Además, se observó que los experimentos de polimerización en masa llevados a cabo con catalizadores que comprenden TMSBr o TMSCI dieron como resultado viscosidades de cemento polimérico más viscosas debido a la distribución de pesos moleculares más amplia del polímero resultante, y por lo tanto, el reactor se obstruyó con relativa facilidad debido a la acumulación de material polimérico insoluble sobre la pared del reactor y sobre el eje y sobre las palas del agitador. Por el contrario, los experimentos de polimerización en masa llevados a cabo con el catalizador que comprendía TMSI dieron como resultado viscosidades de cemento polimérico la obstrucción del reactor fue mínima.

Ejemplo 9

Se utilizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 6 excepto que se empleó yoduro de dietilaluminio (DEAI) en vez de TMSI. Tras introducir 1302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor y termostatar el monómero a 10°C, se inició la polimerización introduciendo en el reactor un catalizador preconformado que se había preparado mezclando 6,5 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 1,44 ml de NdV 0,054 M en hexano, 5,20 ml de MAO 1,5 M en tolueno, 2,26 ml de DIBAH 1,0 M en hexano, y 3,12 ml de DEAI al 0,05 M en hexano y se permitió el envejecimiento de la mezcla durante 15 minutos. Transcurridos 10,5 minutos desde su comienzo, se terminó la polimerización mediante la adición de 4,6 ml de isopropanol en 1360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se coaguló con 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor. El rendimiento del polímero fue de 167,1 g. Se resumen las propiedades del polímero resultante en la Tabla II.

Ejemplo 10 (Ejemplo comparativo)

Se utilizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 9 excepto que se empleó DEAC en vez de DEAL. Después se introdujeron 1302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor y el monómero se termostató a 10°C, se inició la polimerización introduciendo en el reactor un catalizador preconformado que se había preparado mezclando 6,5 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 1,44 ml de NdV 0,054 M en hexano, 5,20 ml de MAO 1,5 M en tolueno, 3,11 ml de DIBAH 1,0 M en hexano, y 0,31 ml de DEAC 1,0 M en hexano y se permitió el envejecimiento de la mezcla durante 15 minutos. Transcurridos 3,6 minutos desde su comienzo, se terminó la polimerización mediante la adición de 1,7 ml de isopropanol en 1360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se coaguló con 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla II.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 9 con los obtenidos en el Ejemplo 10 (Ejemplo comparativo) indica que el uso de DEAI en vez de DEAC tiene como resultado la formación de cis-1,4-polibutadieno que tiene una distribución más estrecha de peso molecular.

Además, se observó en general que los experimentos de polimerización en masa llevados a cabo con los catalizadores que comprenden un compuesto que contiene bromo o cloro dieron como resultado un cemento polimérico más viscoso debido a la distribución de peso molecular más amplia del polímero resultante, y por lo tanto, el reactor se obstruyó con relativa facilidad debido a la acumulación de material polimérico insoluble sobre la pared del reactor y sobre el eje y las palas del agitador. Por el contrario, los experimentos de polimerización en masa llevados a cabo con los catalizadores que comprendían un compuesto que contenía yodo dieron como resultado un cemento polimérico menos viscoso debido a la distribución de peso molecular más estrecha del polímero resultante y, por tanto, se redujo la obstrucción del reactor.

Ejemplo 11

Se utilizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 9 excepto que la polimerización se llevó a cabo a una temperatura mayor de 32°C. A continuación, se introdujeron 1302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor y el monómero se termostató a 32°C, se inició la polimerización introduciendo en el reactor un catalizador preconformado que se había preparado mezclando 6,5 g de 1,3-butadieno al 19,2% en peso en hexano, 1,44 ml de NdV 0,054 M en hexano, 5,20 ml de MAO 1,5 M en tolueno y 1,95 ml de DIBAH 1,0 M en hexano y 3,12 ml de DEAI 0,05 M en hexano y se permitió el envejecimiento de la mezcla durante 15 minutos. Transcurridos 3,6 minutos desde su comienzo, se terminó la polimerización mediante la adición de 1,7 ml de isopropanol en 1360 g de hexano. El cemento polimérico resultante se coaguló con 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y a continuación, se secó en un secador de tambor. El rendimiento del polímero fue de 164,0 g. Se resumen las propiedades del polímero resultante en la Tabla II.

Ejemplo 12 (Ejemplo comparativo)

- 5 Se utilizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 11 excepto que se empleó DEAC en vez de DEAI. Tras introducir 1302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor y termostatar el monómero a 32°C, se inició la polimerización introduciendo en el reactor un catalizador preconformado que se había preparado mezclando 6,5 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 1,44 ml de NdV 0,054 M en hexano, 5,20 ml de MAO 1,5 M en tolueno, 3,11 ml de DIBAH 1,0 M en hexano y 0,31 ml de DEAC 1,0 M en hexano y permitiendo el envejecimiento de la mezcla durante 15 minutos. Se encontró que la reacción de polimerización era excesivamente rápida, y la temperatura aumentó de forma rápida. En menos de dos minutos, el reactor se obstruyó con el polímero gelificado insoluble. En este momento, a fin de evitar una reacción descontrolada, se terminó la polimerización mediante la adición de 1,7 ml de isopropanol disuelto en 1360 g de hexano. Después, la mezcla de polimerización se descargó del reactor, la inspección visual del interior del reactor reveló que se había producido una importante obstrucción del reactor. Específicamente, la pared del reactor así como el eje y las palas del agitador se revistieron con nódulos de polímero gelificado insoluble. Debido a la obstrucción, el reactor se tuvo que abrir para la limpieza.
- 10
- 15 Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 11 con los obtenidos en el Ejemplo 12 (Ejemplo comparativo) indica que el uso de DEAI en vez de DEAC reduce el riesgo de una reacción de polimerización descontrolada.
- La presente invención no está limitada a las realizaciones ilustrativas expuestas en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1.- Un método para producir un cis-1,4-polidieno funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:

(1) preparar un polímero reactivo polimerizando un monómero de dieno conjugado con un catalizador basado en lantánido en presencia de menos de un 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de monómero, disolvente orgánico, y polímero resultante, donde el catalizador basado en lantánido es la combinación o el producto de reacción de (a) un compuesto de lantánido, (b) un aluminóxano, (c) un compuesto de organoaluminio diferente de un aluminóxano, y (d) un compuesto que contiene halógeno; y

(2) poner en contacto el polímero reactivo con un agente de funcionalización, donde la relación molar del aluminóxano con respecto al compuesto de lantánido (Al/Ln) es de 5:1 a 1000:1, la relación molar del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de lantánido (organo-Al/Ln) es de 1:1 a 200:1, y la relación molar del compuesto que contiene halógeno con respecto al compuesto de lantánido (halógeno/Ln) es de 2:1 a 6:1; para producir de este modo un polímero con un contenido de enlaces cis-1,4 mayor o igual que un 99% y una funcionalidad mayor que o igual que un 80%, donde la funcionalidad se define como el porcentaje de cadenas poliméricas que comprenden al menos un grupo funcional frente a las cadenas poliméricas totales en un producto polimérico..

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de preparación de un polímero reactivo tiene lugar en presencia de menos de un 5% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total del monómero, disolvente orgánico y polímero resultante.

3.- Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto que contiene halógeno es un compuesto que contiene yodo.

4.- Un método según la reivindicación 3, en el que el compuesto que contiene yodo se escoge entre el grupo que consiste en yodo elemental, monocloruro de yodo, monobromuro de yodo, tricloruro de yodo, pentafluoruro de yodo, monofluoruro de yodo, trifluoruro de yodo, ácido yodhídrico, yodometano, diyodometano, triyodometano (denominado también yodoformo), tetrayodometano, 1-yodopropano, 2-yodopropano, 1,3-diyodopropano, yoduro de t-butilo, 2,2-dimetil-1-yodopropano (denominado también yoduro de neopentilo), yoduro de alilo, yodobenceno, yoduro de bencilo, yoduro de difenilmetilo, yoduro de trifenilmetilo, yoduro de bencilideno (denominado también yoduro de benzal), yoduro de trimetilsililo, yoduro de trietilsililo, yoduro de trifenilsililo, dimetildiyodosilano, dietildiyodosilano, difenildiyodosilano, metiltriyodosilano, etiltriyodosilano, feniltriyodosilano, yoduro de benzoilo, yoduro de propionilo, yodoformiato de metilo, tetrayoduro de silicio, triyoduro de arsénico, tetrayoduro de telurio, triyoduro de boro, triyoduro de fósforo, oxiyoduro de fósforo, tetrayoduro de selenio, difluoruro de cinc, triyoduro de aluminio, triyoduro de galio, triyoduro de indio, tetrayoduro de titanio, diyoduro de cinc, tetrayoduro de germanio, tetrayoduro de estaño, diyoduro de estaño, triyoduro de antimonio, diyoduro de magnesio, yoduro de metilmagnesio, yoduro de dimetilaluminio, yoduro de dietilaluminio, yoduro de di-n-butilaluminio, yoduro de diisobutilaluminio, yoduro de di-n-octilaluminio, diyoduro de metilaluminio, diyoduro de etilaluminio, diyoduro de n-butilaluminio, diyoduro de isobutilaluminio, sesquiyoduro de metilaluminio, sesquiyoduro de etilaluminio, sesquiyoduro de isobutilaluminio, yoduro de etilmagnesio, yoduro de n-butilmagnesio, yoduro de isobutilmagnesio, yoduro de fenilmagnesio, yoduro de bencilmagnesio, yoduro de trimetilestaño, yoduro de trietilestaño, yoduro de tri-n-butilestaño, diyoduro de di-n-butilestaño, diyoduro de di-t-butilestaño, y mezclas de los mismos.

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente de funcionalización es un compuesto escogido entre el grupo que consiste en cetonas, quinonas, aldehídos, amidas, ésteres, isocianatos, isotiocianatos, epóxidos, iminas, aminocetonas, aminotiocetonas, anhídridos ácidos, haluros metálicos, haluros metaloides, complejos éster-carboxilato metálicos, alcoxisilanos, alcoxiestannanos, y mezclas de los mismos.