

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 726**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/10** (2006.01)

**C08F 4/00** (2006.01)

**C08F 4/12** (2006.01)

**C08F 4/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2014 E 14157689 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2778181**

54 Título: **Sistema de iniciación de polimerización y método para producir polímeros funcionales de olefina muy reactivos**

30 Prioridad:

**12.03.2013 US 201313796405**

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

**14.05.2019**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS (50.0%)**

**225 Franklin Street, 12th Floor**

**Boston, MA 02110, US y**

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FAUST, RUDOLPH y**

**EMERT, JACOB**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 712 726 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 de iniciación de polimerización y método para producir polímeros funcionales de olefina muy reactivos.

La invención se refiere a un método para producir polímeros de olefina muy reactivos en donde al menos 50 %mol. de las cadenas del polímero tienen enlaces dobles terminales y un nuevo sistema de iniciación de la polimerización para obtenerlos.

Antecedentes de la invención

La polimerización carbocatiónica de isobutileno (IB) es objeto de gran interés científico e industrial. Las propiedades únicas del poliisobutileno (PIB), un polímero químicamente estable, completamente saturado, lo convierten en un material deseable con aplicaciones que varían de dispositivos médicos a dispersantes/detergentes sin cenizas (sin metales) adecuados para su uso como aceite de motor y aditivos para combustible. Estos dispersantes/detergentes sin cenizas se pueden caracterizar como tensioactivos solubles en aceite con grupos terminales oligoamina derivados de PIB o polibutenos (copolímeros de IB con olefinas C<sub>4</sub>) de bajo peso molecular (peso molecular promedio en número ( $\overline{M}_n$ ) de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000) que tienen grupos terminales olefínicos.

Se han desarrollado dos métodos industriales principales para producir el homo o copolímeros de IB de bajo peso molecular con grupos terminales olefínicos. El método "convencional" usa una mezcla C<sub>4</sub> y un sistema catalizador basado en haluro de aluminio y produce polibutenos con alto contenido olefínico trisustituido. Debido a la baja reactividad de los grupos terminales olefínicos trisustituidos, los polibutenos se deben clorar para hacer reacción con el anhídrido maleico para proporcionar anhídrido polibutenilsuccínico, que posteriormente se hace reaccionar con oligoalquileniminas para proporcionar el dispersante/detergente sin cenizas de tipo polibutenilsuccinimida. El otro método emplea una corriente de alimentación de IB puro y un catalizador basado en un complejo de BF<sub>3</sub> con alcoholes o éteres en una reacción de polimerización llevada a cabo a baja temperatura, que proporciona PIB muy reactivo (HR PIB, por sus siglas en inglés) con alto contenido de grupos terminales exoolefínicos. A diferencia de las olefinas trisustituidas de polibutenos convencionales, las exoolefinas de PIB hacen reacción fácilmente con el anhídrido maleico en una reacción térmica "eno" para producir anhídrido succínico de PIB y posteriormente dispersantes sin cenizas de poliisobutenilsuccinimida. Debido a que el producto final no contiene cloro, el HR PIB es más deseable que los polibutenos convencionales. Sin embargo, el BF<sub>3</sub> es de difícil manipulación y el polímero puede contener flúor. Además, según se indicó anteriormente, este método requiere una corriente de alimentación de IB puro y baja temperatura (p. ej., -30 °C) y, por lo tanto, resulta en un producto más costoso.

El proceso comercial descrito anteriormente para producir el HR PIB se ha divulgado por medio de la patente estadounidense N.º 5.408.018 (y DE-A 2702604) concedida a Rath. Posteriormente se divulgó una variedad de mejoras para el proceso en las patentes estadounidenses núms. 6.407.186, 6.753.389 y 7.217.773 concedidas a Rath et al. y las patentes estadounidenses núms. 6.846.903, 6.939.943 y 7.038.008 concedidas a Wettling et al. También se describió anteriormente un proceso modificado donde se usaba un régimen de temperatura diferente y un tiempo de residencia bajo (p. ej., patentes estadounidenses núms. 6.562.913 y 6.683.138 concedidas a Baxter et al.). Todas estas descripciones describen polimerizaciones llevadas a cabo con un catalizador de BF<sub>3</sub> y un cocatalizador de alcohol o éter. Dichos procesos catalíticos pueden dejar flúor residual en el polímero, especialmente cuando se utiliza con la corriente mixta de C<sub>4</sub> de refinado I disponible comúnmente. La presencia de incluso cantidades pequeñas de flúor provoca problemas en los reactores de funcionalización posteriores debido a la liberación de HF y, por lo tanto, requiere un postratamiento de extracción de flúor costoso.

Por lo tanto, se han hecho muchos intentos para encontrar otros métodos para producir HR PIB. Por ejemplo, se obtuvo PIB con grupos terminales exoolefina casi cuantitativos al hacer reaccionar PIB terminado con *terc*-cloruro (PIB-Cl, por sus siglas en inglés) con bases fuertes tales como *terc*-butóxido de potasio y etóxidos de álcali en tetrahidrofurano (THF) a reflujo durante 20-24 h, (Kennedy, J.P.; Chang, V.S.C.; Smith, R.A.; Iván, B. *Polym. Bull.* 1979, 1, 575); aplacar PIB verde con metaliltrimetilsilano, (Nielsen, L.V.; Nielson, R.R.; Gao, B.; Kops, J.; Iván, B. *Polymer* 1997, 38, 2528.); aplacar PIB verde con una base impedida (p. ej., 2,5-dimetilpirrol o 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina), (Simison, K.L.; Stokes, C.D.; Harrison, J.J.; Storey, R.F. *Macromolecules* 2006, 39, 2481); aplacar PIB verde con un compuesto de alcoxisilano o de éter (Storey, R.F.; Kemp, L.L. publicación de solicitud de patente estadounidense, 2009/0318624 A1, 24 de diciembre de 2009); y hacer reaccionar PIB verde con un mono-sulfuro y posteriormente descomponer la sal de sulfonio resultante con una base (Morgan, D.L.; Stokes, C.D.; Meierhoefer, M.A.; Storey, R.F. *Macromolecules* 2009, 42, 2344). Sin embargo, todos los métodos mencionados anteriormente son costosos ya que implican la polimerización catiónica en verde a baja temperatura en un disolvente moderadamente polar y el empleo de reactivos costosos.

Una amplia descripción de catalizadores metálicos sin halógeno basados en óxidos de los Grupos V y VI de la Tabla periódica de elementos se describió en la patente estadounidense n.º 6.441.110 concedida a Sigwart et al., pero estos catalizadores eran heterogéneos y proporcionaban escasas conversiones monoméricas, con apenas cantidades modestas de exoolefinas. Otro sistema catalizador, basado en metales de los períodos 3º al 12º del

sistema periódico de elementos con ligandos de nitrilo y aniones de coordinación débil se describió en la patente estadounidense n.º 7.291.758 concedida a Bohnepoll et al. Estos catalizadores se usaron solo en una disolución de diclorometano polar; no en un medio completo de hidrocarburos, apolar.

5 Más recientemente, se divulgó que complejos de  $\text{AlCl}_3\text{-OBu}_2$  junto con una gama de iniciadores o agua agregada inician la polimerización de IB y en disolvente polar ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 80/20 v/v) proporcionan PIB con alto contenido de grupos terminales exoolefínicos hasta 95 % en un intervalo de temperaturas (-60 a -20 °C) (Vasilenko, I.V.; Frolov, A.N.; Kostjuk, S.V. *Macromolecules* 2010,43(13), 5503-5507). Independientemente, se divulgaron resultados similares con agua agregada como iniciador junto con complejos de éter de dialquil  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 10 temperaturas en el intervalo de -20 a 20 °C (Lui, Q.; Wu Y.; Zhang, Y.; Yan, P.F.; Xu, R.W. *Polymers* 2010, 51, 5960-5969). Sin embargo, debido a la necesidad del disolvente polar  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , el potencial comercial de este método es cuestionable. Se ha divulgado que  $\text{AlCl}_3\text{-OBu}_2$  produce PIB con enlaces vinilideno terminales en ausencia de disolvente y sin iniciador agregado, o con agua como iniciador agregado (USPG 2011/0201772A1 de König et al.). Sin embargo, no se halló ningún iniciador catiónico convencional tal como haluros de alquilo, ésteres, alcoholes y 15 ácidos de Brønsted que iniciara directamente la polimerización en medios apolares con  $\text{AlCl}_3$ . Por lo tanto, persiste la necesidad de un método sólido y económico para la preparación de PIB o polibuteno muy reactivo en un medio de hidrocarburo no polar.

Previamente, se halló que los iniciadores catiónicos convencionales usados junto con ciertas combinaciones de complejos de ácido de Lewis/base de Lewis inician la polimerización de IB en disolventes de hidrocarburo a 20 temperaturas de -30 °C a +50 °C y proporcionan rendimientos elevados de PIB muy reactivo. Más específicamente, se reconoció que se podría iniciar la polimerización de IB en disolventes de hidrocarburo a temperaturas de -30 °C a +50 °C y proporcionar rendimientos elevados de PIB muy reactivo con un sistema de catalizador-iniciador que comprende un catalizador de ácido de Lewis ( $\text{MR}^m\text{Y}_n$ ) que forma complejo con una base de Lewis (B) en un medio apolar.

La afinidad del ácido de Lewis por la base de Lewis fue tal que el ácido de Lewis puede interactuar al menos 25 parcialmente con un iniciador catiónico convencional (RX), que permite la formación de  $\text{R}^+$ , que inicia la polimerización catiónica del isobutileno. La base de Lewis inicialmente en complejo fue capaz de producir la desprotonación rápida de la creciente cadena de carbocación para formar una exoolefina antes de la isomerización de la cadena catiónica o la difusión de la base en la disolución libre. Si la base de Lewis no formase complejo con el ácido de Lewis, al menos inicialmente, la desprotonación de la carbocación creciente no sería suficientemente rápida 30 con respecto a la isomerización para proporcionar los rendimientos altos de exoolefina deseados. Si la interacción del ácido de Lewis y la base de Lewis fuese tan fuerte que evitase la interacción con un iniciador convencional, la polimerización sería ineficaz o no se produciría. El ácido de Lewis o el complejo de ácido de Lewis-base de Lewis debía, además, ser capaz de interactuar con un iniciador convencional en presencia o ausencia de agua agregada. Los catalizadores con los que la conversión monomérica es sustancialmente dependiente de agua agregada, incluso 35 en presencia de iniciadores convencionales, según se evidencia por la pérdida total de la conversión en presencia de una trampa de protones (p. ej., 2, 6-diterc-butilpiridina o "DTBP"), no fueron adecuados. En los sistemas mencionados anteriormente, las bases de Lewis adecuadas fueron nucleófilos que contenían oxígeno y/o azufre, tales como éteres, alcoholes, cetonas, aldehídos y ésteres, y nucleófilos que contenían azufre tales como tioéteres y tiocetonas.

40 Aunque se halló que el sistema de polimerización mencionado anteriormente proporciona rendimientos excelentes de PIB muy reactivo, un estudio adicional halló que el rendimiento se podría aumentar adicionalmente mediante la selección adecuada de la base de Lewis y el control de la relación entre el ácido de Lewis y la base de Lewis usados para formar el complejo.

Breve descripción de las figuras

45 La Figura 1 muestra gráficamente la variación de la conversión con tiempo para la polimerización de IB iniciada mediante los sistemas de  $t\text{-BuCl}/[\text{FeCl}_3\cdot\text{éter}]$  en hexanos a 0 °C.

Descripción detallada de la invención

Los catalizadores de ácido de Lewis útiles en la práctica de la presente invención se pueden representar mediante la fórmula general ( $\text{MR}^m\text{Y}_n$ ), en donde M se selecciona de Al, Fe, Ga, Hf, Zr y W; preferiblemente, Ga o Fe, más 50 preferiblemente, Fe;  $\text{R}^m$  es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente, un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , más preferiblemente, un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ ; m es 0 o un número entero de 1 a 5, preferiblemente 0 o 1, más preferiblemente, 0; Y es halógeno (F, Cl, Br), preferiblemente, Cl o Br, más preferiblemente, Cl, y n es un número entero de 1 a 6, preferiblemente, 3 a 5; con la condición de que  $m+n$  sea igual a la valencia de M. Según se usa en la presente memoria, el término "hidrocarbilo" significa un grupo químico de un compuesto que contiene átomos de 55 hidrógeno y carbono y que está unido al resto del compuesto directamente a través de un átomo de carbono. El grupo puede contener uno o más átomos distintos de carbono e hidrógeno ("heteroátomos"), siempre que no afecten esencialmente la naturaleza hidrocarbilo del grupo.

La base de Lewis (B) es éter de dihidrocarbilo, en donde cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>. Los grupos hidrocarbilo de las bases de Lewis mencionadas anteriormente son, preferiblemente, grupos alquilo. Los grupos hidrocarbilo del éter pueden ser ramificados, de cadena lineal o cíclicos. Cuando los grupos hidrocarbilo del éter son ramificados o de cadena lineal, los grupos hidrocarbilo son, preferiblemente, grupos alquilo, más preferiblemente, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Uno o cada uno de los grupos hidrocarbilo de la base de Lewis éter de dihidrocarbilo se sustituye con un grupo aceptor de electrones, particularmente, un átomo de halógeno, preferiblemente, cloro.

Un "iniciador" se define como un compuesto que puede iniciar la polimerización, en presencia o ausencia de agua agregada y en presencia de una trampa de protones. El iniciador de la presente invención (RX) comprende un grupo R hidrocarbilo en donde el carbono que enlaza el grupo R a X es terciario, bencílico o alílico, cuyo grupo hidrocarbilo puede formar una carbocación estable (p. ej., t-butilo<sup>+</sup>), y un grupo X, que es un halógeno.

El medio de polimerización debe ser sustancialmente o completamente un medio apolar, tal como una mezcla de hexanos o hidrocarburos C<sub>4</sub> saturados e insaturados.

En el proceso de polimerización de la presente invención, la materia prima puede ser isobutileno puro o una materia prima mixta de hidrocarbilo C<sub>4</sub> que contiene isobutileno, tal como un corte C<sub>4</sub> que resulta de la operación de craqueo térmica o catalítica de, por ejemplo, nafta. Por lo tanto, las materias primas adecuadas típicamente contendrán al menos 10 %, y hasta 100 % de isobutileno, en masa, sobre la base de la masa total de la alimentación. Además del isobutileno, los cortes C<sub>4</sub> convencionales adecuados para su uso como materias primas que tienen importancia industrial típicamente contendrán entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 50 % de buteno-1, entre aproximadamente 2 % y aproximadamente 40 % de buteno-2, entre aproximadamente 2 % y aproximadamente 60 % de iso-butano, entre aproximadamente 2 % y aproximadamente 20 % de n-butano, y hasta aproximadamente 0,5 % de butadieno, todos los porcentajes en masa, sobre la base de la masa total de la alimentación. Las materias primas que contienen isobutileno también pueden contener otros monómeros de olefina polimerizables distintos de C<sub>4</sub> en cantidades menores, p. ej., típicamente, menos de 25 %, preferiblemente, menos de aproximadamente 10 % y, lo más preferiblemente, menos de 5 %, tal como propadieno, propileno y olefinas C<sub>5</sub>. El corte C<sub>4</sub> se puede purificar por medios convencionales para retirar el agua, impurezas polares y dienos.

Se pretende que el término "polibuteno", según se emplea en la presente memoria, incluya no solo homopolímeros de isobutileno, sino también copolímeros de isobutileno y uno o más monómeros polimerizables C<sub>4</sub> distintos de cortes C<sub>4</sub> convencionales, así como monómeros de olefina etilénicamente insaturados distintos de C<sub>4</sub> que contiene 5 átomos de carbono, siempre que dichos copolímeros contengan, típicamente, al menos 50 % masa, preferiblemente, al menos 65 % masa y, lo más preferiblemente, al menos 80 % masa de unidades de isobutileno, sobre la base del peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_n$ ) del polímero.

Se puede formar un complejo con el ácido de Lewis y la base de Lewis, por ejemplo, al disolver el ácido de Lewis en un disolvente (p. ej., diclorometano o 1, 2-dicloroetano) para formar una disolución y después añadir la base de Lewis a la disolución, mientras se agita la disolución. El complejo se puede agregar al medio de polimerización con el disolvente; alternativamente, el disolvente se puede retirar antes de la adición del complejo al medio de polimerización.

La relación molar entre el ácido de Lewis y la base de Lewis en el complejo se mantendrá típicamente dentro de un intervalo de aproximadamente 1:0,5 a aproximadamente 1:2, preferiblemente, de aproximadamente 1:0,7 a aproximadamente 1:1,5, más preferiblemente, de aproximadamente 1:0,9 a aproximadamente 1:1,4, tal como de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,3.

La cantidad de complejo ácido de Lewis-base de Lewis empleada en el proceso de la presente invención se puede controlar, junto con la concentración del iniciador y el monómero, el tiempo y temperatura de reacción, para lograr el  $\bar{M}_n$  diana del producto polimérico de polibuteno, la conversión del buteno y el rendimiento del polibuteno. En virtud de lo expuesto anteriormente, el complejo ácido de Lewis-base de Lewis se emplea típicamente en una cantidad suficiente para poner en contacto el monómero de buteno en una mezcla de reacción en fase líquida a una concentración de milimoles de complejo ácido de Lewis-base de Lewis por litro de mezcla de reacción de aproximadamente 1 mM a aproximadamente 200 mM, preferiblemente, de aproximadamente 5 mM a aproximadamente 100 mM y, más preferiblemente, de aproximadamente 10 mM a aproximadamente 50 mM, tal como de aproximadamente 10 mM a aproximadamente 30 mM.

El iniciador se empleará típicamente en una cantidad suficiente para poner en contacto el monómero de buteno en una mezcla de reacción en fase líquida a una concentración de milimoles de iniciador por litro de medio, e independientemente de la cantidad de complejo ácido de Lewis-base de Lewis, de aproximadamente 1 mM a aproximadamente 200 mM, preferiblemente, de aproximadamente 5 mM a aproximadamente 100 mM y, más preferiblemente, de aproximadamente 10 mM a aproximadamente 50 mM, tal como de aproximadamente 10 mM a aproximadamente 30 mM.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en lotes, de manera semicontinua o continua. A escala industrial, la reacción de polimerización preferiblemente se lleva a cabo de manera continua. Se pueden usar reactores convencionales, tales como reactores tubulares, reactores de haz de tubos o reactores de bucle, o reactores de tubo o haz de tubos con circulación continua del material de reacción.

- 5 La reacción de polimerización se lleva a cabo en fase líquida para inducir la polimerización lineal o de tipo cadena, en oposición a la formación de anillos o ramificaciones. Por lo tanto, si se usa una alimentación que es gaseosa a temperatura ambiente, se prefiere controlar la presión de reacción y/o disolver la alimentación en un disolvente inerte o diluyente líquido, para mantener la alimentación en fase líquida. Los cortes  $C_4$  típicos que comprenden la alimentación son líquidos a presión y no requieren un disolvente ni diluyente. Los diluyentes típicos adecuados para su uso con el proceso incluyen alcanos  $C_3$  a  $C_6$ , tales como propano, butano, pentano, isobutano y similares.

- 10 El complejo ácido de Lewis-base de Lewis se introduce, típicamente, en el reactor como un líquido parcialmente o completamente disuelto en un disolvente, o como un sólido. La polimerización se lleva a cabo, preferiblemente, a presión suficiente para mantener la alimentación de  $C_4$  en estado líquido a la temperatura de reacción, o a presiones más altas. El iniciador se puede introducir en la alimentación de monómero o la mezcla de reacción en forma líquida junto con el complejo ácido de Lewis-base de Lewis o, preferiblemente, se introduce en la alimentación de monómero o la mezcla de reacción en forma líquida mediante una línea separada de la línea de adición de complejo ácido de Lewis-base de Lewis.

- 15 La temperatura de la mezcla de reacción en fase líquida se controla por medios convencionales para que sea típicamente de aproximadamente  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $+50\text{ }^\circ\text{C}$ , preferiblemente, de aproximadamente  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $+30\text{ }^\circ\text{C}$ , más preferiblemente, de  $0\text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $+20\text{ }^\circ\text{C}$ , tal como de  $0\text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $+10\text{ }^\circ\text{C}$ .

El tiempo de residencia del buteno para que polimerice puede ser de aproximadamente 5 segundos a varias horas, pero típicamente será de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 minutos, tal como 2 a aproximadamente 120 minutos, preferiblemente, de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 minutos.

- 25 Para garantizar la distribución uniforme del catalizador dentro del reactor, se puede generar un flujo turbulento del contenido del reactor al mezclar, o con álabes adecuados, tales como placas de álabes o álabes oscilantes, o al ajustar la dimensión de las secciones transversales del tubo del reactor de manera que se establezca la velocidad de flujo adecuada.

- 30 El proceso de la presente invención se lleva a cabo, típicamente, de tal manera que se obtiene una conversión de isobutileno en el intervalo de aproximadamente 20 % hasta aproximadamente 100 %, preferiblemente, de aproximadamente 50 % a aproximadamente 100 % y, más preferiblemente, de aproximadamente 70 % a aproximadamente 100 %. El uso combinado del control de la temperatura y la velocidad de alimentación del catalizador permite la formación de polibutenos que tienen un  $\overline{M}_n$  de aproximadamente 400 Daltons a aproximadamente 4000 Daltons, preferiblemente, de aproximadamente 700 Daltons a aproximadamente 3000 Daltons, más preferiblemente, de aproximadamente 1000 Daltons a aproximadamente 2500 Daltons; una distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés), típicamente, de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 4,0, preferiblemente, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,0, un contenido de exoolefina mayor que 50 %mol., preferiblemente, mayor que 60 %mol., más preferiblemente, mayor que 70 %mol., tal como de aproximadamente 80 %mol. a aproximadamente 95 %mol.; un contenido de olefina tetrasustituida menor que aproximadamente 20 %mol., tal como menor que aproximadamente 15 %mol., preferiblemente, menor que aproximadamente 10 %mol., más preferiblemente, menor que aproximadamente 5 %mol.; y un contenido de cloro menor que aproximadamente 10 %mol., tal como menor que aproximadamente 5 %mol., preferiblemente, menor que aproximadamente 2 %mol., más preferiblemente, menor que aproximadamente 1 %mol., sobre la base de los moles totales del polímero.

- 35 Después de que se obtiene el peso molecular diana del polímero, el producto polimérico se puede descargar del reactor y pasarse a un medio que desactiva el catalizador de polimerización y termina la polimerización. Dichos medios de desactivación adecuados incluyen agua, aminas, alcoholes y productos cáusticos. El producto de poliisobutileno, a continuación, puede separarse al retirar por destilación los hidrocarburos  $C_4$  restantes y oligómeros de bajo peso molecular. Preferiblemente, se retiran las cantidades residuales de catalizador, normalmente mediante lavado con agua o producto cáustico.

45 La presente invención se entenderá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos, que no se pretende ni se debe interpretar que indican todas las realizaciones posibles dentro del alcance de la invención.

## Ejemplos

### Polimerización

Se llevaron a cabo polimerizaciones en una atmósfera de nitrógeno seco en un compartimiento de manipulación MBraun 150-M (Innovative Technology Inc., Newburyport, Massachusetts), el isobuteno (IB) se condensó y distribuyó a los reactores de polimerización, tubos de cultivo con tapón de rosca (75 ml) a -30 °C. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en hexanos coiciadas con la concentración adecuada de FeCl<sub>3</sub> con una concentración de monómero de 1 M, a 0 °C. Después de un tiempo predeterminado, la polimerización se terminó mediante la adición de 0,2 mL de metanol. El polímero se recuperó y purificó mediante reprecipitación a partir de una disolución de NH<sub>4</sub>OH. Las conversiones se determinaron mediante análisis gravimétrico.

Preparación del ácido de Lewis (complejos AL/éter)

Se prepararon complejos FeCl<sub>3</sub>•éter de dialquilo a temperatura ambiente apenas antes de la polimerización del IB. En un compartimiento de manipulación se agregó DCM a FeCl<sub>3</sub>, que se había pesado y sellado previamente en un vial con tapón de rosca de 20 mL con un sello Teflon. A continuación, se agregó una cantidad equimolar del éter adecuado por goteo a través de una jeringa al vial sellado que contenía el ácido de Lewis mientras se agitaba para formar una disolución de complejo ácido de Lewis/éter 1,0 M.

Caracterización

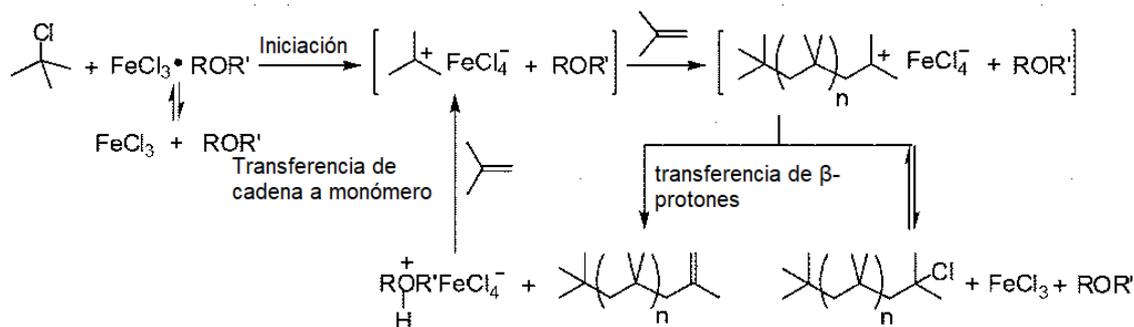
Se obtuvieron el peso molecular promedio en número ( $\overline{M}_n$ ) y las polidispersidades (PDI) de los polímeros a partir de cromatografía de exclusión por tamaño con calibración universal usando el automuestreador Waters 717 Plus, una bomba 515 HPLC, un refractómetro diferencial 2410, un detector 2487 UV-VIS, un detector de dispersión de luz láser multiángulo (MALLS, por sus siglas en inglés) MiniDawn (ángulos de medición de 44,7°, 90,0° y 135,4°) de Wyatt Technology Inc, detector de viscosidad ViscoStar de Wyatt Technology Inc. y cinco columnas Ultrastaygel GPC conectadas en el siguiente orden: 500, 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> y 100Å. El índice de refracción (RI, por sus siglas en inglés) fue el detector de concentración. Se usó tetrahidrofurano como el eluyente a una velocidad de flujo de 1,0 ml/min a temperatura ambiente. Los resultados se procesaron mediante el programa informático Astra 5.4 de Wyatt Technology Inc.

Resonancia magnética nuclear

Se registraron espectros de resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H NMR) en un espectrómetro Bruker 500 MHz usando CDCl<sub>3</sub> como disolvente (Cambridge Isotope Laboratory, Inc.). El contenido de grupos terminales del poliisobuteno (PIB) se determinó mediante <sup>1</sup>H NMR como se divulgó anteriormente (véase Kumar, R.; Dimitrov, P.; Bartelson, K.J.; Faust, R., *Macromolecules* 2012, 45, 8598-8603).

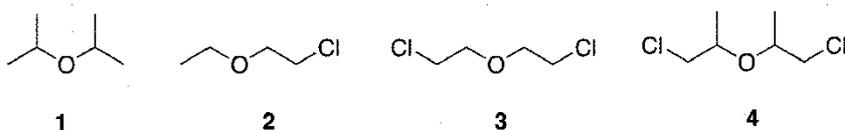
Resultados

Sin ánimo de estar ceñidos a ninguna teoría específica, se sugiere que un posible esquema de polimerización para la polimerización de IB con FeCl<sub>3</sub> es el que se muestra a continuación:



Dado que los efectos estéricos y electrónicos afectan la velocidad de ionización y transferencia de cadena (abstracción de β-protones y posterior transferencia de protones a IB), la velocidad de polimerización, el peso molecular y la exoolefina se ven afectados todos por la selección de los grupos R y R' de ROR'. Además, los efectos estéricos y electrónicos también pueden afectar la constante de equilibrio del ácido de Lewis y el éter.

La formación de complejos entre FeCl<sub>3</sub> y los éteres que se muestra a continuación se estudió en disoluciones de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1,0 M a temperatura ambiente usando espectroscopía ATR FT-IR. Estudios anteriores de la formación de complejos de FeCl<sub>3</sub> y éter de diisopropilo (éter 1) mediante ATR FT-IR indicaron que solo se formó un complejo 1:1, según se evidencia por la presencia de éter libre cuando se agregan cantidades excesivas del éter con respecto a FeCl<sub>3</sub> (véase Liu, Q.; Wu, Y.; Yan, P.; Zhang, Y.; Xu, R., *Macromolecules* 2011, 44, 1866-1875; véase también Kumar, R.; Dimitrov, P.; Bartelson, K. J.; Emert, J.; Faust, R., *Macromolecules* 2012, 45, 8598-8603).



De conformidad con los resultados divulgados anteriormente descritos *supra*, el complejo 1:1 de  $\text{FeCl}_3$  con éter de diisopropilo (éter 1) no exhibió ningún  $\text{FeCl}_3$  no disuelto, lo cual indica una formación de complejos completa. El complejo 1:1 de  $\text{FeCl}_3$  y éter de (2-cloroetil)etilo (éter 2) no exhibió  $\text{FeCl}_3$  no disuelto, mientras que el complejo correspondiente de  $\text{FeCl}_3$  y éter de bis-(2-cloroetilo) (éter 3) sí lo hizo. Después de aumentar la relación entre  $\text{FeCl}_3$ :éter 3 a 1:1,13, ya no se pudo detectar visualmente  $\text{FeCl}_3$  no disuelto en la disolución de complejo. El complejo 1:1 de  $\text{FeCl}_3$ :éter 4 exhibió un poco de  $\text{FeCl}_3$  no disuelto y tuvo un aspecto similar al del complejo 1:1 de  $\text{FeCl}_3$  y éter 3. El desplazamiento del IR distintivo del éter a longitudes de onda más bajas coincide con un evento de formación de complejo; la formación de complejos provoca el alargamiento del enlace C-O del éter, lo cual provoca el desplazamiento de longitud de onda observado.

Las observaciones anteriores se pueden interpretar todas en relación con diferentes equilibrios de formación de complejos con diferentes éteres. Los complejos que no exhiben  $\text{FeCl}_3$  no disuelto con una estequiometría de oxígeno 1:1 entre  $\text{FeCl}_3$  y el éter, es decir, los éteres 1 y 2, tienen claramente una constante de equilibrio que favorece la formación de complejos. En cambio, los complejos que exhiben  $\text{FeCl}_3$  disuelto; los complejos con los éteres 3 y 4, tiene una constante de equilibrio de complejo más baja. En los casos de los éteres 3 y 4, la constante de equilibrio de formación de complejos más baja se puede atribuir a efectos electrónicos, dado que la presencia de los dos átomos de cloro aceptores de electrones disminuye significativamente la densidad de electrones del oxígeno del éter.

Se llevaron a cabo estudios de solubilidad con los éteres 1, 2, 3 y 4 usando un experimento de centrifuga simple que simula condiciones de polimerización. Se preparó un complejo como una disolución 1,0 M en diclorometano (DCM) en un tubo de centrifuga de 30 mL. A continuación, la centrifuga se fijó a la temperatura adecuada (0 °C) y se agregó una cantidad adecuada de hexano al tubo de centrifuga, de manera que la concentración de complejo fuese 0,2 M. Se dejó que el tubo de centrifuga se equilibrase hasta alcanzar la temperatura adecuada en la centrifuga antes de girarlo a 3750 rpm durante 10 minutos. Una vez completa, se transfirió una alícuota de la disolución centrifugada a un matraz de fondo redondo, se retiraron el disolvente y el exceso de éter (si quedaba algo todavía) y se pesó el residuo. A partir de estos datos se calculó la cantidad de complejo disuelto en la disolución entera (véase la Tabla 1, que se muestra en la página 8).

Los complejos 1:1 de  $\text{FeCl}_3$  con éteres clorados 2 y 3 exhibieron solubilidad disminuida en comparación con el éter 1. La concentración más baja del complejo 1:1 de  $\text{FeCl}_3$ :éter 3 también se puede atribuir a la formación incompleta del complejo debido a la densidad de electrones reducida en el oxígeno de este éter específico. Este fenómeno fue más pronunciado en el caso del complejo 1:1 de  $\text{FeCl}_3$ :éter 4, con el cual la concentración de complejo en el sistema de reacción fue solo de 0,00044 M.

A continuación, los datos de solubilidad indicados anteriormente se correlacionaron con los resultados de polimerizaciones usando los diversos complejos (Tabla 2, que se muestra en la página 9).

Cuando la polimerización se coinció con complejos de  $\text{FeCl}_3$  preparados con el éter 2 o 3, que poseen un átomo(s) de cloro aceptor(es) de electrones, se obtuvo una mayor conversión (>60 %), pero un contenido de exoolefina ligeramente más bajo ( $\approx$ 60 %), en comparación con los obtenidos con  $\text{FeCl}_3$ :éter 1 (anotaciones 6 y 7 con respecto a la anotación 5). Se obtuvo una conversión más alta a pesar de la concentración de complejo soluble más baja cuando se usaron los éteres 2 y 3 en disolución en comparación con el éter 1. De manera similar, el complejo 1:1 de  $\text{FeCl}_3$ :éter 4 proporcionó una conversión monomérica más alta (pero con un contenido de exoolefina más bajo), incluso aunque la concentración de complejo soluble fuese extremadamente baja (anotación 8). Estos resultados contrastan con la ausencia de polimerización divulgada anteriormente con el éter de dietilo (véase Kumar, R.; Dimitrov, P.; Bartelson, K. J.; Emert, J.; Faust, R., *Macromolecules* 2012, 45, 8598-8603).

El efecto de la estequiometría de  $\text{FeCl}_3$ /estequiometría del éter y la concentración del complejo de  $\text{FeCl}_3$ :éter se muestran en las Tablas 3 y 4, respectivamente (Tablas 3 y 4, que se muestran en las páginas 9, 10 y 11).

Se halló que la conversión de polimerización disminuye en presencia de éter 1 en exceso (anotación 11), pero permanece esencialmente igual en presencia de  $\text{FeCl}_3$  en exceso (anotación 9). En cambio, con los complejos  $\text{FeCl}_3$ :éter 2 y  $\text{FeCl}_3$ :éter 3 no hubo cambio significativo en la conversión ni el contenido de exoolefina en el intervalo estudiado de relaciones  $\text{FeCl}_3$ :éter. (Anotaciones 12 a 21). Esto se puede atribuir a la presencia de átomos de cloro aceptores de electrones en los éteres 2 y 3.

Disminuir la concentración del complejo no tuvo un efecto significativo sobre el resultado de la polimerización, aunque se observó una ligera disminución en la conversión y un ligero aumento en el contenido de exoolefina (anotaciones 22 a 27). Estos resultados respaldan la solidez del sistema de catalizador/iniciación.

Se muestra una comparación de la cinética de la polimerización de IB iniciada mediante *t*-BuCl/FeCl<sub>3</sub>•éter en hexanos a 0 °C, en forma gráfica, en la Figura 1. Las conversiones de saturación se obtuvieron después de 20 minutos para los tres sistemas de FeCl<sub>3</sub>•éter y el contenido de exoolefina permaneció bastante constante a lo largo de las polimerizaciones.

- 5 El impacto de la trampa de protones 2, 6-diterc.-butilpiridina (DTBP) sobre la polimerización de IB iniciada mediante 2-cloro-2, 4, 4-trimetilpentano (TMPCI) o *t*-BuCl y coiniada mediante complejos de FeCl<sub>3</sub>•éter se muestra en la Tabla 5, que se muestra en las páginas 11 y 12.

Se halló anteriormente que en ausencia de iniciador y DTBP, el uso del sistema de FeCl<sub>3</sub>•éter 1 resultó en ≈29 % de conversión de IB (véase Kumar, R.; Dimitrov, P.; Bartelson, K. J.; Emert, J.; Faust, R., *Macromolecules* 2012, 45, 8598-8603). En cambio, en ausencia de iniciador y DTBP, el uso del complejo 1:1 de FeCl<sub>3</sub>•éter 2 y el complejo 1:1,35 de FeCl<sub>3</sub>•éter 3 resultó en 56 % y 86 % de conversión, respectivamente (anotaciones 32 y 37). Las tasas de polimerización sustancialmente más altas para ambos éteres 2 y 3, en comparación con el éter 1, y la tasa de polimerización más alta para el éter 3 en comparación con el éter 2 se pueden explicar por el hecho de que la nucleofilicidad de estos éteres aumentar en el orden éter 3 < éter 2 < éter 1. Por lo tanto, el éter se desplaza más fácilmente del complejo en el caso del éter 3, lo cual permite una ionización más rápida de *t*-BuCl.

En presencia de DTBP a 0,005 M, se alcanzó una conversión de 5 % y 36 % a los 20 minutos (anotaciones 33 y 38). A 0,01 M de DTBP, la polimerización estuvo ausente en el caso del éter 2, sin embargo, todavía se obtuvo 24 % de conversión con el éter 3 (anotaciones 34 y 39). Se señala que el resto éter no se observó en el espectro <sup>1</sup>H NMR del producto y, por lo tanto, el éter 3 no es un iniciador.

20 Los pesos moleculares fueron generalmente altos con el éter 3 opuesto al éter 2 debido al hecho de que el éter 3 es menos básico que el éter 2 y, por lo tanto, existe una disminución en la abstracción de protones del extremo de cadena creciente que, en consecuencia, conduce a un polímero con un peso molecular más alto. La adición de *t*-BuCl aumenta la conversión y, además, se obtuvo PIB con un contenido de exoolefina de ≈60 a 70 % (anotaciones 35 y 40). Las conversiones, los pesos moleculares y los contenidos de exoolefina fueron similares par *t*-BuCl y 25 TMPCI (anotación 35 con respecto a 42 y anotación 40 con respecto a 44).

Aunque se han proporcionado ciertas realizaciones representativas y detalles para ilustrar la invención, será evidente para el experto que se pueden hacer diversos cambios en el producto y el proceso a partir de los descritos en la presente memoria sin apartarse del alcance de la presente invención. Las reivindicaciones adjuntas definen el alcance de la invención

30 Todas las patentes, procedimientos de prueba, documentos de prioridad citados y otros documentos citados se incorporan completamente por referencia en la medida que dicho material se corresponda con la presente memoria descriptiva y para todas las jurisdicciones en las que se permita dicha incorporación por referencia.

Ciertas características de la presente invención se describen en términos de un conjunto de límites numéricos superiores y un conjunto de límites numéricos inferiores. La presente memoria descriptiva describe todos los intervalos formados mediante cualquier combinación de estos límites. Se entenderá que los límites superiores y los límites inferiores, así como los límites de intervalo y relación establecidos en la presente memoria se pueden combinar independientemente, y que todas las combinaciones de estos límites están dentro del alcance de la invención, a menos que se indique lo contrario. Además, la invención también se refiere a diversos grupos químicos que tienen una cantidad variable de átomos componentes en una cadena o anillo, p. ej., una repetición de átomos de 40 carbono expresada como C<sub>1-n</sub>; esta formulación específicamente incluye y describe cada número entero entre 1 y n y, si corresponde, los diversos isómeros.

Tabla 1- Datos de solubilidad para los complejos FeCl<sub>3</sub>•éter (preparados en DCM recientemente destilado) a 0,020 M en hexanos a 0 °C.

N.º de anotación	Éter	FeCl <sub>3</sub> :éter	Extensión de la formación de complejo (%) <sup>a</sup>	Concentración de complejo soluble <sup>b</sup>
1	1	1:1	100	0,0118 M
2	2	1:1	100	0,0091 M
3	3	1:1	64	0,0063 M
4	4	1:1	No se determinó	0,00044 M

<sup>a</sup>En función de los estudios de ATR FT-IR en DCM. <sup>b</sup>En función de los estudios de solubilidad en hexanos

Tabla 2- Polimerización de IB en hexanos a 0 °C durante 20 minutos iniciada mediante *t*-BuCl y coiniada mediante complejos FeCl<sub>3</sub>•éter (preparados en DCM recientemente destilado). (IB) = 1,0 M, (*t*-BuCl) = 0,02 M y (FeCl<sub>3</sub>•éter) = 0,02 M. Aplacada con MeOH

N.º de anotación	Complejo	FeCl <sub>3</sub> : Éter	Conv. <sup>c</sup> (%)	$\bar{M}_n$ NMR g/mol	$\bar{M}_n$ GPC g/mol	PDI	Exo <sup>d</sup> (%)	Endo + Tri <sup>d</sup> (%)	Tetra <sup>d</sup> (%)	PIB-Cl <sup>d</sup> (%)	Acoplado <sup>d</sup> (%)	[PIB] <sup>e</sup>
5 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •1	1:1	81	900	1100	2,8	78	9	6	6	1	0,053
6 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •2	1:1	87	400	600	3,0	68	9	8	0	15	0,139
7 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •3	1:1	93	500	800	2,8	62	16	17	1	5	0,106
8	FeCl <sub>3</sub> •4	1:1	85	400	700	2,3	54	22	23	0	2	0,118

<sup>c</sup>Conversión gravimétrica. <sup>d</sup>Determinada mediante espectroscopía <sup>1</sup>H NMR. <sup>e</sup>[PIB] = [IB] x 56,11 x (conv./ $\bar{M}_n$ NMR).

5 <sup>f</sup>Todos los valores se promediaron a partir de múltiples ejecuciones.

Tabla 3- Efecto de la relación FeCl<sub>3</sub>•éter sobre la polimerización de IB en hexanos a 0 °C iniciada mediante *t*-BuCl y coiniada mediante complejos FeCl<sub>3</sub>•éter (preparados en DCM recientemente destilado). (IB) = 1,0 M, (*t*-BuCl) = 0,02 M y (FeCl<sub>3</sub>•éter) = 0,02 M. Aplacada con MeOH

N.º de anotación	Complejo/ Relación	Tiempo (min)	Conv. <sup>c</sup> (%)	$\bar{M}_n$ NMR g/mol	$\bar{M}_n$ GPC g/mol	PDI	Exo <sup>d</sup> (%)	Endo + Tri <sup>d</sup> (%)	Tetra <sup>d</sup> (%)	PIB-Cl <sup>d</sup> (%)	Acoplado <sup>d</sup> (%)	[PIB] <sup>e</sup>
9	FeCl <sub>3</sub> •1 1:0,95	20	99	900	1000	3,1	72	13	13	0	3	0,062
10 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •1 1:1	20	81	900	1100	2,8	78	9	6	6	1	0,053
11	FeCl <sub>3</sub> •1 1:1,05	20	42	900	1300	3,2	67	11	13	9	1	0,026
12	FeCl <sub>3</sub> •2 1:0,95	20	87	300	500	3,3	68	9	8	0	15	0,151
13 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	20	87	400	600	3,0	68	9	8	0	15	0,139
14	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1,05	20	85	300	600	2,9	65	9	9	0	17	0,149
15 <sup>g</sup>	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1	20	93	500	800	2,8	62	16	17	1	5	0,106
16	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,1	10	92	500	700	2,8	64	15	15	2	4	0,099

N.º de anotación	Complejo/Relación	Tiempo (min)	Conv. <sup>c</sup> (%)	$\bar{M}_n$ NMR g/mol	$\bar{M}_n$ GPC g/mol	PDI	Exo <sup>d</sup> (%)	Endo+Tri <sup>d</sup> (%)	Tetra <sup>d</sup> (%)	PIB-Cl <sup>d</sup> (%)	Acoplado <sup>d</sup> (%)	[PIB] <sup>e</sup>
17	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,1	20	93	400	800	2,7	60	17	18	0	5	0,123
18	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,2	10	95	400	500	2,2	71	13	12	0	4	0,146
19	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,2	20	96	400	700	2,8	60	16	18	0	5	0,130
20 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,3	20	92	400	700	2,9	58	17	18	1	7	0,129
21	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,4	20	91	400	600	3,0	62	15	17	0	6	0,132

<sup>c</sup>Conversión gravimétrica. <sup>d</sup>Determinada mediante espectroscopía <sup>1</sup>H NMR. <sup>e</sup>[PIB] = [IB] x 56,11 x (conv./ $\bar{M}_n$ NMR).

<sup>f</sup>Todos los valores se promediaron a partir de múltiples ejecuciones.

Tabla 4- Efecto de la concentración del complejo de IB en hexanos a 0 °C iniciada mediante t-BuCl y coiciada mediante complejos FeCl<sub>3</sub>•éter (preparados en DCM recientemente destilado). (IB) = 1,0 M, (t-BuCl) = 0,02 M y (FeCl<sub>3</sub>•éter) = 0,02, 0,015 o 0,010 M. Aplicada con MeOH

5

N.º de anotación	Complejo/Relación	Complejo (M)/Tiempo (min)	Conv. <sup>c</sup> (%)	$\bar{M}_n$ NMR g/mol	$\bar{M}_n$ GPC g/mol	PDI	Exo <sup>d</sup> (%)	Endo+Tri <sup>d</sup> (%)	Tetra <sup>d</sup> (%)	PIB-Cl <sup>d</sup> (%)	Acoplado <sup>d</sup> (%)	[PIB] <sup>e</sup>
22	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	0,02/10	85	400	400	2,9	72	8	8	0	12	0,118
23 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	0,02/20	87	400	600	3,0	68	9	8	0	15	0,139
24	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	0,015/10	79	600	800	2,9	75	9	8	1	6	0,076
25	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	0,015/20	80	400	800	3,0	73	9	8	0	10	0,105
26	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	0,01/10	75	500	800	2,9	71	9	10	1	8	0,080
27	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	0,01/20	78	500	800	3,3	73	8	9	0	10	0,091

N.º de anotación	Complejo/Relación	Complejo (M)/Tiempo (min)	Conv. <sup>c</sup> (%)	$\bar{M}_n$ NMR g/mol	$\bar{M}_n$ GPC g/mol	PDI	Exo <sup>d</sup> (%)	Endo + Tri <sup>d</sup> (%)	Tetra <sup>d</sup> (%)	PIB-Cl <sup>d</sup> (%)	Acoplado <sup>d</sup> (%)	[PIB] <sup>e</sup>
28	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1	0,02/10	92	600	700	2,8	64	15	16	2	3	0,092
29 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1	0,02/20	93	500	800	2,8	62	16	17	1	5	0,106
30 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,3	0,02/10	92	400	700	2,9	58	17	18	1	7	0,129
31	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,3	0,02/20	90	600	900	3,8	61	14	18	2	5	0,088

<sup>c</sup>Conversión gravimétrica. <sup>d</sup>Determinada mediante espectroscopía <sup>1</sup>H NMR. <sup>e</sup>[PIB] = [IB] x 56,11 x (conv./ $\bar{M}_n$  NMR).

<sup>f</sup>Todos los valores se promediaron a partir de múltiples ejecuciones.

Tabla 5- Polimerización de IB en hexanos a 0 °C durante 20 minutos iniciada mediante TMPCl o *t*-BuCl y coiniada mediante complejos FeCl<sub>3</sub>•éter (preparados en DCM recientemente destilado). (IB) = 1,0 M, Iniciador = 0,02 M, DTBP = 0,005 M y FeCl<sub>3</sub>•éter = 0,02 M. Aplicada con MeOH

5

N.º de anotación	Complejo/Relación	Inic. (M)	DTBP (M)	Conv. <sup>c</sup> (%)	$\bar{M}_n$ NMR g/mol	$\bar{M}_n$ GPC g/mol	PDI	Exo <sup>d</sup> (%)	Endo + Tri <sup>d</sup> (%)	Tetra <sup>d</sup> (%)	PIB-Cl <sup>d</sup> (%)	Acoplado <sup>d</sup> (%)	[PIB] <sup>e</sup>
32	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	---	0	56	500	600	3,2	72	10	6	0	11	0,069
33	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	---	0,005	5	300	600	2,5	70	9	4	0	17	0,022
34	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	---	0,010	0	---	---	---	---	---	---	---	---	---
35	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	<i>t</i> -BuCl 0,02	0,005	43	300	400	2,3	65	8	7	0	20	0,100
36 <sup>f</sup>	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	<i>t</i> -BuCl 0,02	0	87	400	600	3,0	68	9	8	0	15	0,139
37	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,35	---	0	86	400	500	3,1	69	15	13	0	3	0,114
38	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,35	---	0,005	36	500	600	3,4	70	12	12	0	6	0,039

ES 2 712 726 T3

N.º de anotación	Complejo/Relación	Inic. (M)	DTBP (M)	Conv. <sup>c</sup> (%)	$\bar{M}_n$ NMR g/mol	$\bar{M}_n$ GPC g/mol	PDI	Exo <sup>d</sup> (%)	Endo + Tri <sup>d</sup> (%)	Tetra <sup>d</sup> (%)	PIB-Cl <sup>d</sup> (%)	Acoplado <sup>d</sup> (%)	[PIB] <sup>e</sup>
39	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,35	---	0,010	24	800	700	3,9	71	12	13	0	4	0,016
40	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,35	<i>t</i> -BuCl 0,02	0,005	68	500	600	4,0	65	11	12	6	5	0,074
41	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,35	<i>t</i> -BuCl 0,02	0	96	400	600	3,3	61	16	17	2	3	0,142
42	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	TMPCl 0,02	0,005	47	300	700	1,7	72	8	7	0	14	0,113
43	FeCl <sub>3</sub> •2 1:1	TMPCl 0,02	0	83	300	600	2,8	68	9	8	0	15	0,134
44	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,35	TMPCl 0,02	0,005	76	500	600	2,5	69	13	13	3	3	0,091
45	FeCl <sub>3</sub> •3 1:1,35	TMPCl 0,02	0	95	400	400	2,6	62	13	16	2	3	0,138

<sup>c</sup>Conversión gravimétrica. <sup>d</sup>Determinada mediante espectroscopía <sup>1</sup>H NMR. <sup>e</sup>[PIB] = [IB] x 56,11 x (conv./ $\bar{M}_n$ NMR).

<sup>f</sup>Todos los valores se promediaron a partir de múltiples ejecuciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de polibuteno que tiene un contenido de exoolefina de al menos 50 %mol., el proceso comprende poner en contacto isobuteno o una mezcla monomérica que contiene isobuteno, con un catalizador de ácido de Lewis formando complejo con una base de Lewis que contiene oxígeno y/o azufre, en un disolvente sustancialmente o completamente apolar, e iniciar la polimerización de dicho isobuteno o una mezcla monomérica que contiene isobuteno con un iniciador, en donde dicho catalizador de ácido de Lewis es un ácido de Lewis de fórmula  $MR^mYn$ , en donde M es un metal seleccionado de Al, Fe, Ga, Hf, Zr y W; R" es un grupo hidrocarbilo; Y es halógeno; m es 0 o un número entero de 1 a 5; y n es un número entero de 1 a 6, con la condición de que  $m+n$  sea igual a la valencia del metal M; dicha base de Lewis es éter de dihidrocarbilo, en donde cada grupo éter hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo C1 a C8, en donde uno o cada uno de dichos grupos éter hidrocarbilo se sustituye con un grupo aceptor de electrones; el iniciador es un compuesto de fórmula RX, en donde X es un haluro; R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar una carbocación estable, y en donde el carbono que enlaza el grupo R al grupo X es terciario, bencílico o alílico que excluye el proceso de un complejo de  $FeCl_3 \cdot$  éter de clorometil etilo 0,02 M agregado, en una relación molar 1:1, usada para polimerizar isobuteno en hexanos en presencia de 0,02 M de tBuCl a 0° durante 20 minutos, donde el isobuteno, los hexanos y el tBuCl se premezclan en un tubo de cultivo de 75 ml con tapón de rosca y septo, la polimerización se aplaca en  $NH_4OH$  acuoso en exceso.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicho medio apolar se selecciona de hidrocarburos C4 saturados, hidrocarburos C4 insaturados y mezclas de estos.
3. El proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho isobuteno o mezcla monomérica que contiene isobuteno se selecciona de isobuteno puro; un corte de refinería C4 que contiene entre 5 % y 50 % de buteno-1, entre 2 % y 40 % de buteno-2, entre 2 % y 60 % de iso-butano, entre 2 % y 20 % de n-butano, y hasta 0,5 % de butadieno, en donde todos los porcentajes son en masa, sobre la base de la masa total del corte de refinería C4; y mezclas de isobuteno puro y dicho corte de refinería C4.
4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho complejo se pone en contacto con dicho isobuteno o un monómero que contiene isobuteno a una concentración de milimoles de complejo ácido de Lewis-base de Lewis por litro de medio de 1 mM a 200 mM.
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo de manera continua.
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho producto de polibuteno tiene un contenido de exoolefina de al menos 70 %mol.
7. Un sistema catalizador-iniciador para catalizar la polimerización de isobuteno o una mezcla monomérica que contiene isobuteno en un disolvente sustancialmente o completamente apolar para proporcionar un producto de polibuteno que tiene un contenido de exoolefina de al menos 50 %mol., en donde dicho catalizador que comprende un catalizador de ácido de Lewis formando complejo con una base de Lewis, en donde dicho catalizador de ácido de Lewis es un ácido de Lewis de fórmula  $MR^mYn$ , en donde M es un metal seleccionado de Al, Fe, Ga, Hf, Zr y W; R" es un grupo hidrocarbilo; Y es halógeno; m es 0 o un número entero de 1 a 5; y n es un número entero de 1 a 6, con la condición de que  $m+n$  sea igual a la valencia del metal M; dicha base de Lewis es éter de dihidrocarbilo, en donde cada grupo éter hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo C1 a C8, en donde uno o cada uno de dichos grupos éter hidrocarbilo se sustituye con un grupo aceptor de electrones; y la polimerización se inicia a través de un iniciador de fórmula RX, en donde X es un haluro; R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar una carbocación estable, y en donde el carbono que enlaza el grupo R al grupo X es terciario, bencílico o alílico que excluye el sistema catalizador iniciador de 0,02 M de  $FeCl_3 \cdot$  éter de clorometil etilo agregado, en una relación molar 1:1, usada para polimerizar isobuteno en hexanos en presencia de 0,02 M de tBuCl a 0° durante 20 minutos, donde el isobuteno, los hexanos y el tBuCl se premezclan en un tubo de cultivo de 75 ml con tapón de rosca y septo, la polimerización se aplaca en  $NH_4OH$  acuoso en exceso.
8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o el sistema catalizador-iniciador según la reivindicación 7, en donde M es Ga o Fe, y R" es un grupo alquilo C1 a C8.
9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o el sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en donde m es 0 o 1.
10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o el sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde Y es Cl o Br.
11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o el sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde dichos grupos éter hidrocarbilo son grupos alquilo.

12. El proceso o sistema catalizador-iniciador según la reivindicación 11, en donde dichos grupos éter hidrocarbilo son grupos alquilo C1 a C4.
13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o el sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en donde dicho grupo aceptor de electrones es un átomo de halógeno.
- 5 14. El proceso o sistema catalizador-iniciador según la reivindicación 13, en donde dicho grupo aceptor de electrones es un átomo de cloro.
15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o el sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, en donde dicho ácido de Lewis y dicha base de Lewis forman un complejo al disolver el ácido de Lewis en disolvente para formar una disolución y después agregar dicha base de Lewis a dicha disolución.
- 10

Fig. 1

