

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 887**

51 Int. Cl.:

C08F 110/10 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2016** E 16165673 (1)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** EP 3098246

54 Título: **Sistema de iniciación de polimerización y método para producir polibutenos muy reactivos**

30 Prioridad:

13.05.2015 US 201514710763

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

26.11.2019

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, RUDOLF y

EMERT, JACOB

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 732 887 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 polibutenos 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 C₄) de bajo peso molecular (peso molecular promedio en número (\bar{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 C₄ 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 BF₃ 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 BF₃ 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 BF₃ 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 C₄ de refinado I disponible comúnmente. La presencia de incluso cantidades pequeñas de flúor puede provocar problemas en los reactores de funcionalización posteriores debido a la liberación de HF, que requiere el uso de 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, 2529); 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 También 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 (CH_2Cl_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 AlCl_3 o FeCl_3 en CH_2Cl_2 a 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 CH_2Cl_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 ácidos de Brønsted que iniciara directamente la polimerización en medios apolares con 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.

Más tarde, 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 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 (MR^+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 parcialmente con un iniciador catiónico convencional (RX), que permite la formación de 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 carbocatión 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 del carbocatión creciente no sería suficientemente rápida 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. 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.

35 Recientemente, se observó que, aunque el sistema de polimerización anterior proporcionaba rendimientos excelentes de PIB muy reactivo, el rendimiento se podría incrementar adicionalmente seleccionando, como base de Lewis, un éter de dihidrocarbilo C_1 a C_8 , en donde uno o cada uno de los grupos hidrocarbilo de la base de Lewis que es un éter de dihidrocarbilo está sustituido con un grupo aceptor de electrones tal como un átomo de halógeno (Kumar, R.; Zheng, B; Huang, K-W; Emert, J., Faust, R., *Synthesis of Highly Reactive Polyisobutylene Catalyzed by EtAlCl_2 /Bis(2-chloro-ethyl) Ether Soluble Complex in Hexanes*, *Macromolecules* (2014), 47(6), 1959-1965; remítase también a la Publicación PG de EE. UU. 2014/0275453).

Ahora se ha descubierto que con tales catalizadores complejados, el H_2O , HCl y compuestos de fórmula ROH , en donde R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar un carbocatión estable y en donde el carbono que enlaza el grupo R al grupo hidroxilo es terciario o bencílico, también inician de forma eficaz la polimerización de IB y dan como resultado un producto PIB que tiene un contenido de olefina exo sustancialmente equivalente al obtenido con un iniciador de cloruro de terc-butilo, en donde el iniciador (H_2O , HCl o ROH) se introduce en la mezcla de reacción por separado y de forma posterior a la introducción del catalizador complejado.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere por lo general a un proceso para la preparación de polibuteno que tiene un contenido de exoolefina de al menos 50 %mol. y a un sistema de 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.

El proceso para la preparación de polibuteno que tiene un contenido de exoolefina de al menos 50 %mol. incluye 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 apolar, e iniciar la polimerización de dicho isobuteno o mezcla monomérica que contiene isobuteno con un iniciador, en donde dicho

catalizador de ácido de Lewis es un ácido de Lewis de fórmula MR^mY_n , 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 C_1 a C_8 , en donde uno o cada uno de dichos grupos éter hidrocarbilo se sustituye con un grupo aceptor de electrones; el iniciador es HCl, H_2O o un compuesto de fórmula ROH, en donde R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar un carbocatión estable y en donde el carbono que enlaza el grupo R al grupo hidroxilo es terciario o bencílico.

El sistema de 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. incluye 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^mY_n , 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 C_1 a C_8 , en donde uno o cada uno de dichos grupos éter hidrocarbilo se sustituye con un grupo aceptor de electrones; y dicho iniciador es HCl, H_2O o un compuesto de fórmula ROH, en donde R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar un carbocatión estable y en donde el carbono que enlaza el grupo R al grupo hidroxilo es terciario o bencílico, y en donde dicho iniciador se introduce en la mezcla de reacción por separado respecto del, y de forma posterior a la introducción del, complejo de catalizador.

Lo anterior será evidente a partir de la siguiente descripción más particular de realizaciones ilustrativas de la invención.

A continuación se expone una descripción de realizaciones ilustrativas de la invención.

Los catalizadores de ácido de Lewis útiles en la práctica de la presente invención se pueden representar mediante la fórmula general (MR^mY_n) , en donde M se selecciona de Al, Fe, Ga, Hf, Zr y W; preferiblemente, Al, Ga o Fe, más preferiblemente, Al o Fe; R" es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_8 , más preferiblemente, un grupo alquilo C_1 a 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 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_1 a C_8 . 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_1 a C_4 . 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. Preferiblemente, los grupos éter hidrocarbilo están sustituidos con un grupo aceptor de electrones en un átomo de carbono distinto al átomo de carbono adyacente al átomo de oxígeno del grupo éter. Los éteres dialquílicos clorados preferidos incluyen el éter etil 2-cloroetílico, éter bis(2-cloroetílico) y éter bis(2-clorometilético).

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 es HCL, H_2O o un compuesto de fórmula ROH, en donde R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar un carbocatión estable y en donde el carbono que enlaza el grupo R al grupo hidroxilo es terciario o bencílico. En una realización preferida de la invención, el iniciador es HCl. En otra realización preferida de la invención, el iniciador es un compuesto de fórmula ROH. En otra realización preferida más de la invención, el iniciador es H_2O .

El medio de polimerización debe ser sustancialmente o completamente un medio apolar, tal como una mezcla de hexanos o hidrocarburos C_4 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_4 que contiene isobutileno, tal como un corte C_4 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_4 convencionales adecuados para su uso como materias primas que tienen importancia industrial típicamente contendrán 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, 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 C₄ en cantidades menores, p. ej., típicamente, menos de 25 %, preferiblemente, menos de 10 % y, lo más preferiblemente, menos de 5 %, tal como propadieno, propileno y olefinas C₅. El corte C₄ se puede purificar por medios convencionales para retirar el agua, impurezas polares y dienos.

5 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 C₄ distintos de cortes C₄ convencionales, así como monómeros de olefina etilénicamente insaturados distintos de C₄ 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
10 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
15 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 1:0,5 a 1:2, preferiblemente, de 1:0,7 a 1:1,5, más preferiblemente, de 1:0,9 a 1:1,4, tal como de 1:1 a 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 1 mM a
20 200 mM, preferiblemente, de 5 mM a 100 mM y, más preferiblemente, de 10 mM a 50 mM, tal como de 10 mM a 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 1 mM a 200 mM, preferiblemente, de 5 mM a 100 mM y, más preferiblemente, de 10 mM a 50 mM, tal como de 10 mM a 30 mM.
30

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.

35 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 C₄ 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 C₃ a C₆, tales como propano, butano, pentano o isobutano y similares.
40

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 C₄ 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 mediante una línea separada de la línea de adición de complejo ácido de Lewis-base de Lewis. En el proceso de la presente invención, el iniciador se introduce preferiblemente en la mezcla de reacción (materia prima) por separado respecto del complejo de catalizador.
45

La temperatura de la mezcla de reacción en fase líquida se controla por medios convencionales para que sea típicamente de -30 °C a +50 °C, preferiblemente, de -10 °C a +30 °C, más preferiblemente, de 0 °C a +20 °C, tal como de 0 °C a +10 °C.
50

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

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. Preferiblemente, el reactor se construirá de modo que ninguna superficie que entre en contacto con el complejo de ácido de Lewis-base de Lewis esté construida de material que no sea acero inoxidable, ya que se cree que el contacto con acero inoxidable puede provocar la desactivación parcial del catalizador.

- 5 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 20 % hasta 100 %, preferiblemente, de 50 % a 100 % y, más preferiblemente, de 70 % a 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 400 Daltons a 4000 Daltons, preferiblemente, de 700 Daltons a 3000 Daltons, más preferiblemente, de 1000 Daltons a 2500 Daltons; una distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés), típicamente, de 1,1 a 4,0, preferiblemente, de 1,5 a 3,0, un contenido de exoolefina mayor que 50 %mol., preferiblemente, mayor que 60 %mol., más preferiblemente, mayor que 70 %mol., tal como de 80 %mol. a 95 %mol.; un contenido de olefina tetrasustituída menor que 20 %mol., tal como menor que 15 %mol., preferiblemente, menor que 10 %mol., más preferiblemente, menor que 5 %mol.; y un contenido de cloro menor que 10 %mol., tal como menor que 5 %mol., preferiblemente, menor que 2 %mol., más preferiblemente, menor que 1 %mol., sobre la base de los moles totales del polímero.

- 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 poliiisobutileno, a continuación, puede separarse al retirar por destilación los hidrocarburos C₄ restantes y oligómeros de bajo peso molecular. Preferiblemente, se retiran las cantidades residuales de catalizador, normalmente mediante lavado con agua o producto cáustico.

La presente invención se entenderá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Polimerización

- 25 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 iniciadas con H₂O o HCL y coiniciadas con la concentración adecuada de dicloruro de etil aluminio (EtAlCl₂ o "EADC") con una concentración de monómero de 1 M, a 0 °C. El iniciador se añadió a la mezcla de reacción después de la adición del complejo de catalizador. 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 NH₄OH. Las conversiones se determinaron mediante análisis gravimétrico.

Preparación del ácido de Lewis (complejos AL/éter)

- 35 Se prepararon complejos EADC·éter bis(2cloroetilico) (CEE) dialquilo a temperatura ambiente apenas antes de la polimerización del IB. En un compartimiento de manipulación se agregó la cantidad requerida de CEE a una solución de EADC en tolueno y se agitó para formar un complejo ácido de Lewis/CEE 1,0 M, a continuación se diluyó con hexanos para obtener una solución 0,5 M.

Caracterización

- 40 Se obtuvieron pesos moleculares promedio en número (\overline{M}_n) 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 Ultrastayragel GPC conectadas en el siguiente orden: 500, 10³, 10⁴, 10⁵ 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

- 50 Se registraron espectros de resonancia magnética nuclear de protones (¹H NMR) en un espectrómetro Bruker 500 MHz usando CDCl₃ como disolvente (Cambridge Isotope Laboratory, Inc.). El contenido de grupos terminales del poliiisobuteno (PIB) se determinó mediante ¹H NMR como se divulgó anteriormente (véase Kumar, R.; Dimitrov, P.; Bartelson, K.J.; Faust, R., *Macromolecules* 2012, 45, 8598-8603).

Resultados

Tabla 1- Polimerización de IB en hexanos a 0 °C iniciada mediante H₂O y coiniada mediante EADC•CEE. (IB) = 1,0 M, (H₂O) = 0,01 M y (EADC) = 0,01 M. Aplacada con MeOH.

N.º de anotación	Relación EADC:CEE	Tiempo (min)	Conv. ^a (%)	\overline{M}_n NMR g/mol	Exo ^b (%)	Endo+ Tri ^b (%)	Tetra ^b (%)
1	1:1	10	34	1800	77	12	11
2	1:1	20	56	1540	76	12	12
3	1:1	40	69	1400	74	13	13
4	1:1	60	86	1460	74	13	13
5	1:1,5	10	27	1800	80	7	13
6	1:1,5	20	47	1400	83	8	9
7	1:1,5	40	71	1000	81	8	11
8	1:1,5	60	78	1000	83	9	8

^aConversión gravimétrica. ^bDeterminada mediante espectroscopía ¹H NMR.

5 Tabla 2- Polimerización de IB en hexanos a 0 °C iniciada mediante HCl y coiniada mediante EADC•CEE. (IB) = 1,0 M, (HCl) = 0,01 M, (EADC) = 0,01 M y (CEE) = 0.01 M. Aplacada con MeOH.

N.º de anotación	Relación EADC:CEE	Tiempo (min)	Conv. ^a (%)	\overline{M}_n NMR g/mol	Exo ^b (%)	Endo+ Tri ^b (%)	Tetra ^b (%)
9	1:1	2	22	2500	64	15	21
10	1:1	5	25	2100	63	17	20
11	1:1	10	49	1800	67	18	15
12	1:1	20	83	1300	73	15	12
13	1:1	30	85	1400	72	17	11

^aConversión gravimétrica. ^bDeterminada mediante espectroscopía ¹H NMR.

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, en un medio de polimerización 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 HCl, H₂O o un compuesto de fórmula ROH, en donde R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar un carbocatión estable y en donde el carbono que enlaza el grupo R al grupo hidroxilo es terciario o bencílico.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicho medio de polimerización 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 20 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 anteriores, 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 la reivindicaciones anteriores, 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.
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo de manera continua.
7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho producto de polibuteno tiene un contenido de exoolefina de al menos 70 %mol.
8. Un sistema catalizador-iniciador para catalizar la polimerización de isobuteno o una mezcla monomérica que contiene isobuteno en un medio de polimerización 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 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 dicho iniciador es HCl, H₂O o un compuesto de fórmula ROH, en donde R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar un carbocatión estable y en donde el carbono que enlaza el grupo R al grupo hidroxilo es terciario o bencílico.
9. El sistema catalizador-iniciador según la reivindicación 8, en donde M es Al o Fe, y R" es un grupo alquilo C1 a C8.
10. El sistema catalizador-iniciador según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en donde m es 0 o 1.
11. El sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde Y es Cl o Br.
12. El sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde uno o cada uno de dichos grupos éter hidrocarbilo están: a) sustituidos con dicho grupo aceptor de electrones en un átomo de carbono distinto al átomo de carbono adyacente al átomo de oxígeno del grupo éter; y/o
- b) son grupos alquilo; y/o
- c) son grupos alquilo C1 a C4.
13. El sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde dicho grupo aceptor de electrones es un átomo de halógeno; y en cuyo caso opcionalmente en donde dicho grupo aceptor de electrones es un átomo de cloro.

14. El sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, 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.
- 5 15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o el sistema catalizador-iniciador según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en donde dicho iniciador se introduce en el medio de reacción por separado respecto del complejo de catalizador; y/o se introduce en el medio de reacción por separado respecto del, y de forma posterior a la introducción del, complejo de catalizador.