

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 074**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/10** (2006.01)  
**C08F 4/26** (2006.01)  
**C08F 4/14** (2006.01)  
**C08F 4/12** (2006.01)  
**C08F 4/16** (2006.01)  
**C08F 4/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2014 E 14187668 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 2860206**

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

30 Prioridad:

**11.10.2013 US 201314052490**

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

**10.01.2020**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS (50.0%)  
225 Franklin Street  
Boston, MA 02110, US y  
INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FAUST, RUDOLF;  
KUMAR, RAJEEV y  
EMERT, JACOB**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 737 074 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.

Antecedentes de la invención

5 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 ( $\bar{M}_n$ ) de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000) que tienen grupos terminales olefínicos.

15 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.

20 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.

35 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 monosulfuro 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.

40 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.

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 clorado ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  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 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). 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  $\text{AlCl}_3$ . 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 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 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 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 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.

Aunque se encontró que el sistema de polimerización anterior proporciona excelentes rendimientos de PIB altamente reactivo en disolvente hidrocarbonado apolar, los complejos de ácido de Lewis-base de Lewis del sistema de polimerización anterior se prepararon ellos mismos en disolvente de diclorometano (DCM). Sin embargo, la necesidad continua del uso de disolventes alifáticos polares clorados, tales como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , es indeseable desde un punto de vista comercial (medioambiental). Por lo tanto, continúa una necesidad de un método sólido y económico para la preparación de PIB altamente reactivo o polibuteno que, de ninguna manera necesita el uso de disolvente de alcano halogenado.

#### Resumen de la invención

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.

#### Descripción detallada de la invención

Una descripción de realizaciones de ejemplo de la invención continúa.

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, Al, Ga o Fe, más preferiblemente, Al o 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, con la condición que, cuando M sea Al, m sea 1, y  $\text{R}^m$  es preferiblemente un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ , más preferiblemente un grupo metilo o etilo; 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) se selecciona de nucleófilos que contienen oxígeno y/o azufre, tales como éteres, alcoholes, cetonas, aldehídos y ésteres, y nucleófilos que contienen azufre tales como tioéteres y tiocetonas. Ejemplos específicos de bases de Lewis adecuadas incluyen dihidrocarbiloéteres acíclicos, en los que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, éteres cíclicos que tienen un grupo cíclico de 5 a 7 miembros, dihidrocarbilo cetonas, en las que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alcoholes alifáticos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, aldehídos alifáticos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, ésteres alifáticos acíclicos en los que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, ésteres alifáticos cíclicos que tienen un grupo cíclico de 5 a 7 miembros, sulfuros de dihidrocarbilo, en los que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de compuestos de hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y dihidrocarbilo tiocarbonilo, en los que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>. Los grupos hidrocarbilo de las bases de Lewis anteriores son preferiblemente grupos alquilo y son más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Los grupos hidrocarbilo y grupos alifáticos cíclicos de las bases de Lewis anteriores pueden cada uno sustituirse independientemente con un heteroátomo o un resto que contiene heteroátomo y puede además sustituirse con otros grupos sustituyentes que no interfieren significativamente con la capacidad de dichos compuestos para funcionar como una base de Lewis (p.ej., grupos “alquilo inferior” C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>).

En una realización preferida, la base de Lewis (B) es éter de dihidrocarbilo o cetona 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 del éter de dihidrocarbilo o cetona 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 de polimerización 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.

El ácido de Lewis y la base de Lewis pueden complejarse, por ejemplo, disolviendo el ácido de Lewis en un disolvente seleccionado de compuestos alifáticos no halogenados, apolares, líquidos, y compuestos aromáticos líquidos, tales como benceno, clorobenceno, tolueno y xileno, para formar una disolución y después añadiendo la base de Lewis a la disolución, mientras la disolución se agita. 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. Preferiblemente, el disolvente es un compuesto aromático no halogenado, y es más preferiblemente xileno o tolueno, lo más preferiblemente tolueno. Cuando el ácido de Lewis y la base de Lewis se complejan en xileno o tolueno, es preferible disolver la base de Lewis en el disolvente de xileno o tolueno para formar una disolución, y después añadir el ácido de Lewis a la disolución de base de Lewis, mientras la disolución se

agita. Cuando el complejo se va a formar en un disolvente alifático no halogenado, apolar, líquido, el ácido de Lewis debe tener al menos un sustituyente hidrocarbilo ("m" ≥ 1), para asegurar la solubilidad.

5 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 1:1,7, más preferiblemente, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,7, tal como aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,5.

10 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  $\overline{M}_n$  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 0,2 mM a aproximadamente 200 mM, tal como 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 aproximadamente 10 mM a aproximadamente 30 mM.

15 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 aproximadamente 10 mM a aproximadamente 30 mM.

20 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.

25 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 y isobutano.

30 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.

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

40 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.

45 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.

50 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 %, tal como 80 % a 100 %, 90 % a 100 % o 95 % 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

55

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.

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<sub>4</sub> restantes y oligómeros de bajo peso molecular. Preferiblemente, se retiran las cantidades residuales de catalizador, normalmente mediante lavado con agua o producto cáustico.

En una realización comercialmente preferida (desde un punto de vista de rendimiento, impacto medioambiental y coste), el ácido de Lewis es R'AlCl<sub>2</sub>, en el que R' es hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, específicamente, MeAlCl<sub>2</sub>, EtAlCl<sub>2</sub>, iso-BuAlCl<sub>2</sub> o n-BuAlCl<sub>2</sub>, la base de Lewis es un dihidrocarbiloéter clorado o una dihidrocarbiloetona clorada, el disolvente es tolueno, y el complejo se forma disolviendo la base de Lewis en el disolvente para formar una disolución y después añadiendo el ácido de Lewis a la disolución de base de Lewis en una cantidad tal que la relación molar de ácido de Lewis a base de Lewis en el complejo es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,5.

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

## 25 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 coinizadas con el ácido de Lewis adecuado 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 de complejos de ácido de Lewis/base de Lewis (AL/BL)

35 Los complejos de FeCl<sub>3</sub>·i-Pr<sub>2</sub>O se prepararon a temperatura ambiente justo antes de la polimerización de IB. En el compartimiento de manipulación, se añadió disolvente seco al polvo de FeCl<sub>3</sub>, que era solo parcialmente soluble. Una cantidad calculada de i-Pr<sub>2</sub>O se añadió entonces en gotas por medio de una jeringa, mientras se agitaba, para formar una disolución de complejo de FeCl<sub>3</sub>·i-Pr<sub>2</sub>O 1,0 M.

### Caracterización

40 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

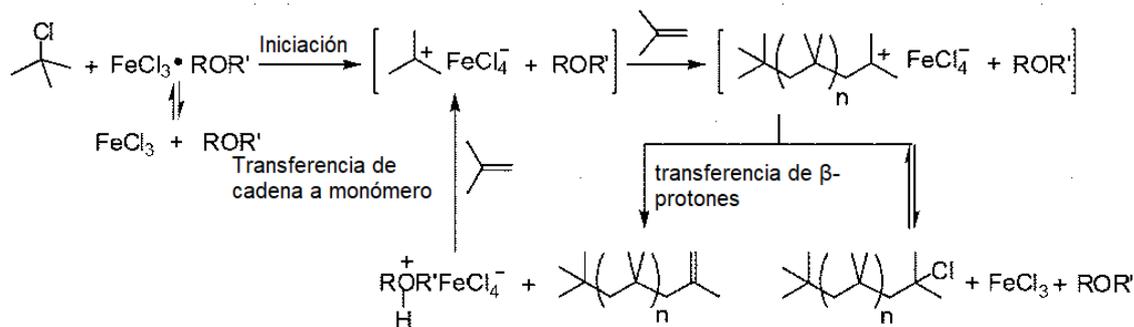
50 Se registraron espectros de resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H NMR) en un espectrómetro Bruker 500 MHz usando CDCl<sub>3</sub> como disolvente (Cambridge Isotope Laboratory, Inc.). El contenido de grupos terminales del poliisobuteno (PIB) se determinó mediante <sup>1</sup>H NMR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

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los estudios FTIR se realizaron *in situ* usando un instrumento Mettler Toledo ReactIR 4000 con sonda DiComp acoplada a un detector MCT con un conducto K6. Se obtuvieron los espectros entre 650 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  a una resolución de números de onda de 8  $\text{cm}^{-1}$ .

5 Resultados

Sin ánimo de estar ceñidos a ninguna teoría específica, se sugiere que un posible esquema de polimerización para la polimerización de IB con  $\text{FeCl}_3$  es el que se muestra a continuación:



10 La polimerización catiónica anterior necesita un disolvente que no reaccione con el ácido de Lewis o el catión. Por lo tanto, dichas polimerizaciones catiónicas emplean hidrocarburos o hidrocarburos clorados como disolventes (aunque también se han usado nitrocompuestos). La polimerización de IB se investigó con complejos de  $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$  preparados en diferentes disolventes. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 – Polimerización de IB en hexanos a 0°C durante 30 minutos iniciada por *t*-BuCl y co-iniciada por  $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$ . (IB) = 1,0 M, (*t*-BuCl) = 0,02 M y ( $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$ ) = 0,02 M. Desactivada con MeOH

Entrada núm.	Disolvente para la preparación de complejo	Conv. <sup>a</sup> (%)	M <sub>n</sub> RMN g/mol	M <sub>n</sub> GPC g/mol	PDI	Exo <sup>b</sup> (%)	Endo + Tri <sup>b</sup> (%)	Tetra <sup>b</sup> (%)	PIB-Cl <sup>b</sup> (%)	Acoplado <sup>b</sup> (%)
1	DCM	58	900	1000	3,5	72	14	14	0	0
2	Benceno	58	700	800	3,0	79	11	10	0	0
3	Clorobenceno	61	800	900	3,3	74	14	11	0	0
4	Tolueno	42	900	800	3,1	75	13	12	0	0
5	o-Xileno	23	500	---	---	84	10	0	0	6
6	Nitrobenceno	0	---	---	---	---	---	---	---	---
7	Acetonitrilo	0	---	---	---	---	---	---	---	---
8	Hexanos	0	---	---	---	---	---	---	---	---

<sup>a</sup>Conversión gravimétrica. <sup>b</sup>Determinado por espectroscopia <sup>1</sup>H RMN.

15 La entrada 1 (en la que el disolvente es DCM) es un ejemplo comparativo. Como se muestra, cuando el complejo se preparó en DCM, se obtuvo el 58% de conversión después de 30 minutos. Conversiones similares se obtuvieron también cuando el complejo se preparó en benceno y clorobenceno. La conversión disminuyó, sin embargo, a 42% cuando el complejo se preparó en tolueno y a 23% cuando el complejo se preparó en o-xileno. La polimerización no se dio cuando el complejo se preparó en nitrobenceno, acetonitrilo o hexanos. Para entender estas diferencias, la solubilidad del complejo se midió en los diferentes disolventes.

20

Los estudios de solubilidad se realizaron usando complejos de  $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$  preparados en diferentes disolventes usando un sencillo experimento en centrífuga simulando las condiciones de polimerización. Los complejos de  $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$  se prepararon como una disolución 1,0 M en varios disolventes en un tubo de centrífuga de 30 mL. El tubo de centrífuga se dejó equilibrar a la temperatura apropiada en la centrífuga antes de que se girase a 3750 rpm

25

durante 10 minutos. La masa de complejo soluble se midió por análisis gravimétrico tomando una alícuota de la disolución clara. La solubilidad del complejo en los disolventes probados se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2 – Datos de solubilidad para complejos de  $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$  1M (preparados en diferentes disolventes) a temperatura ambiente.

Entrada núm.	Disolvente	% de solubilidad
9	DCM	59
10	Tolueno	66
11	Benceno	67
12	Clorobenceno	67
13	Hexanos	0
14	Nitrobenceno	100
15	Acetonitrilo	100

5

La entrada 9 (en la que el disolvente es DCM) es un ejemplo comparativo. Como se muestra en la Tabla 2, aproximadamente el 60 a 70% del complejo era soluble en DCM, benceno, tolueno y clorobenceno. En nitrobenceno y acetonitrilo el complejo era completamente soluble, mientras que en hexanos, el complejo era insoluble. Lo anterior demuestra que la solubilidad del complejo en el disolvente no es el único factor que determina la conversión. La polimerización estaba ausente cuando el complejo se preparó en hexanos, en que el complejo era insoluble. Sin embargo, la polimerización estaba también ausente cuando el complejo estaba hecho en acetonitrilo y nitrobenceno, en los que el complejo era completamente soluble. La solubilidad del complejo de  $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$  en tolueno es similar a la solubilidad en benceno, clorobenceno y DCM, pero la conversión era menor.

10

Para entender mejor los efectos de la selección del disolvente en la polimerización se estudió la formación del complejo entre  $\text{FeCl}_3$  e  $i\text{-Pr}_2\text{O}$  en diferentes disolventes a temperatura ambiente usando espectroscopia ATR FTIR. Se presentó anteriormente que  $\text{FeCl}_3$  e  $i\text{-Pr}_2\text{O}$  forman un complejo 1:1 en DCM (Lui, Q.; Wu Y.X.; Yan, P.F.; Zhang, Y.; Xu, R.W. *Macromolecules* 2011, 44, 1866-1875). Tras mezclar cantidades equivalentes de  $\text{FeCl}_3$  e  $i\text{-Pr}_2\text{O}$  en tolueno, la desaparición de un pico a  $1010\text{ cm}^{-1}$  indicó la formación de un complejo molar 1:1. De forma similar, el pico característico para el tramo C-O-C de  $i\text{-Pr}_2\text{O}$  a  $1010\text{ cm}^{-1}$  estaba ausente cuando el complejo se preparó en benceno. Con xileno, sin embargo, la formación de complejo entre  $\text{FeCl}_3$  e  $i\text{-Pr}_2\text{O}$  fue diferente (en comparación con los complejos formados en benceno y tolueno), sugiriendo que hay alguna interacción entre xileno y  $\text{FeCl}_3$ .

15

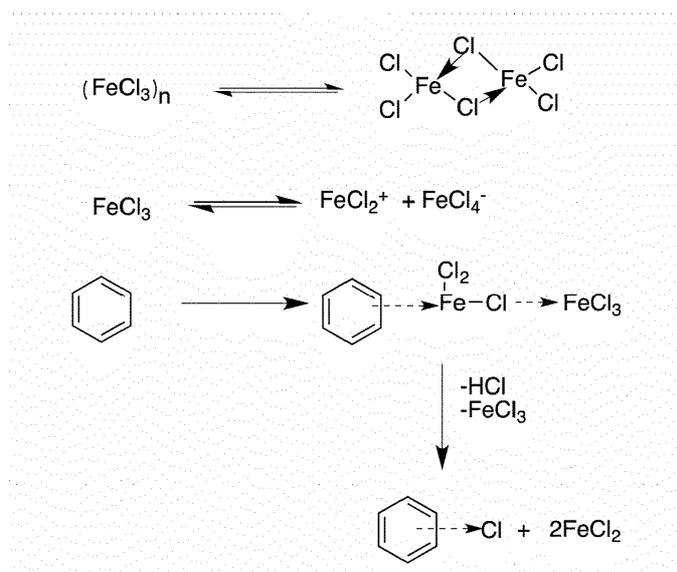
20

Los espectros ATR FTIR se realizaron también para estudiar la interacción entre  $\text{FeCl}_3$  y nitrobenceno. Un pico puntiagudo a  $1300\text{ cm}^{-1}$  podría deberse al tramo N-O, que cambia tras la interacción con  $\text{FeCl}_3$ . Sin embargo, cuando el espectro del complejo de  $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$  se tomó usando nitrobenceno como disolvente, la presencia de un pico del tramo C-O se observó a  $1010\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de  $i\text{-Pr}_2\text{O}$  no complejado en nitrobenceno. Se presentó anteriormente que  $\text{FeCl}_3$  y nitrometano forman un complejo 1:1 (Olah, G.A., Kuhn, S.J., Flood, S.H., Hardie, B.A., Aromatic substitution XIV, Ferric chloride catalyzed bromination of benzene and alkylbenzenes with bromide in nitromethane solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 86:1039-1044 (1964)). Una complejación similar entre  $\text{FeCl}_3$  y nitrobenceno o acetonitrilo puede explicar la falta de polimerización.

25

La diferencia en las conversiones obtenidas con tolueno y xileno respecto a las obtenidas con benceno y clorobenceno puede deberse a una reacción secundaria que implica la cloración del anillo aromático por  $\text{FeCl}_3$ . Se presentó anteriormente que el  $\text{FeCl}_3$  anhidro podría usarse como un agente de cloración aromática (Kovacic P, Wu, C., Stewart R.W. Reaction of Ferric Chloride with Alkylbenzenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1917-1923 (1960)). El mecanismo propuesto por Kovacic et al. es como sigue:

30



El *o*- y *p*-xileno altamente nucleófilo reaccionó fácilmente a 25 a 50°C y produjo alquitranes que contenían trazas de xileno clorado. Se obtuvo un producto tipo alquitrán similar a 0°C. El tolueno a 50 a 60°C proporcionó predominantemente el producto *orto-para* sustituido. La reactividad de clorobenceno fue menor, y la cloración de benceno fue muy lenta, incluso a temperatura de reflujo. En base a estos resultados, se puede concluir que la baja conversión con *o*-xileno es debida al consumo de FeCl<sub>3</sub> en la reacción de cloración, dando por resultado un exceso de éter libre. El exceso de éter libre se encontró anteriormente que impedía la polimerización (Kumar, R. Dimitrov, P. Bartelson, K.J., Emert, J., Faust, R., Polymerization of Isobutylene by GaCl<sub>3</sub> or FeCl<sub>3</sub>/Ether Complexes in Non Polar Solvents, *Macromolecules*, 45, 8598-8603 (2012)). Esta reacción secundaria fue más lenta con tolueno e intrascendente con benceno y clorobenceno ya que el uso de estos disolventes dio como resultado conversiones similares a las obtenidas cuando el complejo se preparó en DCM.

Para evitar la reacción secundaria anterior, el método para formar el complejo se modificó añadiendo una cantidad equivalente de FeCl<sub>3</sub> a *i*-Pr<sub>2</sub>O disuelto en tolueno. Usando este método, el FeCl<sub>3</sub> forma rápidamente un complejo con *i*-Pr<sub>2</sub>O, disminuyendo la acidez de Lewis y reduciendo el nivel de reacción secundaria con el tolueno. Usando este método modificado, se formó un complejo de FeCl<sub>3</sub>·*i*-Pr<sub>2</sub>O, cuyo complejo se usó después en una polimerización de IB que dio por resultado una conversión del 63%; una tasa de conversión similar a la observada con DCM, benceno y clorobenceno (véase la Tabla 3).

Tabla 3 – Polimerización de IB en hexanos a 0°C durante 30 minutos iniciada por t-BuCl y coiciada por complejo de FeCl<sub>3</sub>·*i*-Pr<sub>2</sub>O. (IB) = 1,0 M, (t-BuCl) = 0,02 M y (FeCl<sub>3</sub>·*i*-Pr<sub>2</sub>O) = 0,02 M. Desactivada con MeOH

Método 1: FeCl<sub>3</sub> añadido a la mezcla de disolvente (tolueno) e *i*-Pr<sub>2</sub>O.

Método 2: FeCl<sub>3</sub> + Tolueno + *i*-Pr<sub>2</sub>O.

Entrada núm.	Método	Conv. <sup>c</sup> (%)	M <sub>n</sub> RMN g/mol	M <sub>n</sub> 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> (%)
16	1	63	900	900	3,5	68	13	14	4	0
17	2	42	900	800	3,1	75	13	12	0	0

<sup>c</sup>Conversión gravimétrica. <sup>d</sup>Determinado por espectroscopia <sup>1</sup>H RMN.

20

Una reacción de polimerización se realizó usando un complejo de EtAlCl<sub>2</sub>-bis(2-cloroetil)éter preparado en tolueno, en la que el complejo se preparó añadiendo el bis-(2-cloroetil)éter al tolueno para formar una disolución, y después añadiendo el EtAlCl<sub>2</sub> a la disolución bis-(2-cloroetil)éter en una cantidad tal que el exceso molar de bis-(2-cloroetil)éter en el complejo (una relación molar de EtAlCl<sub>2</sub> al bis-(2-cloroetil)éter de 1:1,5). Los datos de conversión se muestran en la Tabla 4.

25

Tabla 4 – Polimerización de IB en hexanos a 0°C durante 20 minutos iniciada por t-BuCl y coiniada por complejo de EtAlCl<sub>2</sub>-bis-(2-cloroetil)éter (LA/LB = 1:1,5). (IB) = 1,0 M, (t-BuCl) = 0,02 M y (EtAlCl<sub>2</sub>-bis-(2-cloroetil)éter) = 0,02 M. Desactivada con MeOH

Entrada núm.	Conv. <sup>c</sup> (%)	M <sub>n</sub> RMN g/mol	M <sub>n</sub> GPC g/mol	PDI	Exo <sup>d</sup> (%)	Endo Tri <sup>d</sup> (%) +	Tetra <sup>d</sup> (%)	PIB-Cl <sup>d</sup> (%)	Acoplada <sup>d</sup> (%)
18	100	900	1000	2,9	85	7	4	3	1

<sup>c</sup>Conversión gravimétrica. <sup>d</sup>Determinado por espectroscopia <sup>1</sup>H RMN.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de polibuteno que tiene un contenido de exo-olefina de al menos 50% en moles, cuyo proceso comprende complejar un catalizador de ácido de Lewis con una base de Lewis que contiene oxígeno y/o azufre, en un disolvente, poner en contacto isobuteno o una mezcla de monómero que contiene isobuteno, con el complejo resultante de ácido de Lewis/base de Lewis, en un medio de polimerización sustancialmente o completamente apolar, e iniciar la polimerización de dicho isobuteno o una mezcla de monómero que contiene isobuteno con un iniciador, en el que dicho catalizador de ácido de Lewis es un ácido de Lewis de la fórmula  $MR''_mY_n$ , en la que 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 con la condición de que cuando M es Al, m es 1; y n es un número entero de 1 a 6, con la condición de que m+n es igual a la valencia del metal M; y el iniciador es un compuesto de la fórmula RX, en el que X es un haluro; R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar un carbocatión estable, y, en el que el grupo de unión del carbono R al grupo X es terciario, bencílico o alílico; y en el que dicho ácido de Lewis y dicha base de Lewis están complejados en un disolvente seleccionado de disolventes alifáticos no halogenados, apolares, líquidos, y disolventes aromáticos líquidos.
2. Un sistema catalizador-iniciador para catalizar la polimerización de isobuteno o una mezcla de monómero que contiene isobuteno en un medio de polimerización sustancialmente o completamente apolar para proporcionar un producto de polibuteno que tiene un contenido de exo-olefina de al menos 50% en moles, en el que dicho catalizador comprende un catalizador de ácido de Lewis complejado con una base de Lewis que contiene oxígeno y/o azufre en un disolvente seleccionado de disolventes alifáticos no halogenados, apolares, líquidos, y disolventes aromáticos líquidos, en el que dicho catalizador de ácido de Lewis es un ácido de Lewis de la fórmula  $MR''_mY_n$ , en el que 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 con la condición de que, cuando M es Al m es 1; y n es un número entero de 1 a 6, con la condición de que m+n es igual a la valencia del metal M; y en el que dicho iniciador es un compuesto de la fórmula RX, en el que X es un haluro; R es un grupo hidrocarbilo capaz de formar un carbocatión estable, en el que el grupo de unión del carbono R al grupo X es terciario, bencílico o alílico.
3. El proceso según la reivindicación 1, o el catalizador según la reivindicación 2, en donde M es:
- Al, Ga o Fe, y R'' es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_8$ ; o
  - Al o Fe.
4. El proceso o catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde Y es Cl o Br.
5. El proceso o catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha base de Lewis:
- se selecciona de dihidrocarbiléteres acíclicos, en los que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{12}$ , éteres cíclicos básicos que tienen un grupo cíclico de 5 a 7 miembros, dihidrocarbiletetonas, en las que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{12}$ , alcoholes alifáticos  $C_1$  a  $C_{12}$ , aldehídos alifáticos  $C_1$  a  $C_{12}$ , ésteres de hidrocarbilo alifático acíclico, en los que el grupo hidrocarbilo se selecciona de hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{12}$ , ésteres alifáticos cíclicos que tienen un grupo cíclico de 5 a 7 miembros, sulfuros de dialquilo, en los que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{12}$ , compuestos de dihidrocarbilo tiocarbonilo básicos, en los que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{12}$ , o mezclas de los mismos;
- y en cuyo caso opcionalmente en los que dichos grupos hidrocarbilo de dichas bases de Lewis son grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$  de cadena lineal o ramificada;
- se selecciona de dialquiléteres acíclicos, en los que cada grupo alquilo se selecciona independientemente de alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , éteres cíclicos que tienen un grupo cíclico de 5 a 7 miembros, dialquiltetonas básicas, en las que cada grupo alquilo se selecciona independientemente de alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , alcoholes alifáticos  $C_1$  a  $C_4$ , aldehídos alifáticos  $C_1$  a  $C_4$ , ésteres alifáticos de hidrocarbilo acíclicos, en los que el grupo hidrocarbilo se selecciona de alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , ésteres alifáticos cíclicos que tienen un grupo cíclico de 5 a 7 miembros, sulfuros de dialquilo, en los que cada grupo alquilo se selecciona independientemente de alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , compuestos de dialquil-tiocarbonilo, en los que cada grupo alquilo se selecciona independientemente de alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , o mezclas de los mismos;
- y en cuyo caso opcionalmente, en el que dichos grupos hidrocarbilo de dichas bases de Lewis son grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$  de cadena lineal o ramificada;
- un dihidrocarbiléter o dihidrocarbiletona, en los que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_8$ , en los que uno o cada uno de dichos grupos hidrocarbilo de dicho dihidrocarbiléter o dihidrocarbiletona está sustituido con un grupo aceptor de electrones;
- y en cuyo caso opcionalmente, en el que dicho átomo de halógeno es cloro.

6. El proceso o el catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho ácido de Lewis y base de Lewis forman un complejo al disolver el ácido de Lewis en dicho disolvente para formar una disolución y después agregar dicha base de Lewis a dicha disolución.
7. El proceso o catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho disolvente es:
- 5 a) un disolvente alifático no halogenado, apolar, líquido, y  $m \geq 1$ ; o
- b) un disolvente aromático líquido seleccionado de benceno, clorobenceno, tolueno o xileno;
- c) tolueno o xileno,
- y en cuyo caso opcionalmente dicho ácido de Lewis y dicha base de Lewis se complejan disolviendo la base de Lewis en dicho disolvente para formar una disolución, y después añadiendo dicho ácido de Lewis a dicha disolución;
- 10 o
- d) se selecciona de benceno y tolueno y dicho ácido de Lewis y dicha base de Lewis se complejan disolviendo la base de Lewis en dicho disolvente para formar una disolución, y después añadiendo dicho ácido de Lewis a dicha disolución.
8. El proceso o el catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho medio de polimerización apolar se selecciona de hidrocarburos  $C_4$  saturados, hidrocarburos  $C_4$  insaturados o mezclas de estos.
- 15 9. El proceso o el catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
- dicho isobuteno o mezcla monomérica que contiene isobuteno se selecciona de isobuteno puro; un corte de refinería  $C_4$  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  $C_4$ ; y mezclas de isobuteno puro y dicho corte de refinería  $C_4$ .
- 20 10. El proceso o el catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, 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 0,2 mM a 200 mM.
11. El proceso o catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho ácido de Lewis se selecciona de  $MeAlCl_2$ ,  $EtAlCl_2$ , iso-BuAlCl<sub>2</sub> o n-BuAlCl<sub>2</sub>; dicha base de Lewis es un dihidrocarbiléter, en el que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_8$ , y en el que uno o cada uno de dichos grupos hidrocarbilo de dicho dihidrocarbiléter está sustituido con cloro; dicho disolvente se selecciona de benceno o tolueno y dicho ácido de Lewis y dicha base de Lewis se compleja disolviendo la base de Lewis en dicho disolvente para formar una disolución, y después añadiendo dicho ácido de Lewis a dicha disolución en una cantidad tal que la relación molar de ácido de Lewis a base de Lewis en el complejo es de 1:1 a 1:1,7.
- 25 30 12. El proceso o catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho ácido de Lewis se selecciona de  $MeAlCl_2$ ,  $EtAlCl_2$ , iso-BuAlCl<sub>2</sub> o n-BuAlCl<sub>2</sub>; dicha base de Lewis es una dihidrocarbiletona, en la que cada grupo hidrocarbilo se selecciona independientemente de hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_8$ , y en el que uno o cada uno de dichos grupos hidrocarbilo de dicha dihidrocarbiletona está sustituido con cloro; dicho disolvente se selecciona de benceno o tolueno y dicho ácido de Lewis y dicha base de Lewis se compleja disolviendo la base de Lewis en dicho disolvente para formar una disolución, y después añadiendo dicho ácido de Lewis a dicha disolución en una cantidad tal que la relación molar de ácido de Lewis a base de Lewis en el complejo es de 1:1 a 1:1,7.
- 35 13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo de manera continua.
- 40 14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho producto de polibuteno tiene un contenido de exoolefina de al menos 70 %mol.