



**INPI**  
Assinado  
Digitalmente

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

**CARTA PATENTE Nº PI 0801008-0**

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 0801008-0

**(22) Data do Depósito:** 10/04/2008

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 25/11/2008

**(51) Classificação Internacional:** B01J 31/04; C08F 136/04; C08F 4/26; C08F 136/06; C08F 4/70; C08F 4/42; C08F 4/06.

**(52) Classificação CPC:** B01J 31/04; C08F 136/04; C08F 4/26; C08F 136/06; C08F 4/7095; C08F 4/42; C08F 4/06.

**(30) Prioridade Unionista:** US 60/922,666 de 10/04/2007.

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO CATALISADORA À BASE DE NÍQUEL

**(73) Titular:** BRIDGESTONE CORPORATION, Sociedade Japonesa. Endereço: 10-1, Kyobashi, 1-chome, Chuo-ku, Tóquio 1048340, JAPÃO(JP)

**(72) Inventor:** JASON T. POULTON; DAVE M. ROGGMAN; SHIGEAKI MATSUO; ZENQUAN QIN.

**Prazo de Validade:** 10 (dez) anos contados a partir de 02/01/2019, observadas as condições legais

**Expedida em:** 02/01/2019

Assinado digitalmente por:  
**Liane Elizabeth Caldeira Lage**  
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

## COMPOSIÇÃO CATALISADORA À BASE DE NÍQUEL

45

### CAMPO DA INVENÇÃO

Uma ou mais modalidades da presente invenção se referem às composições catalisadoras à base de níquel e aos  
5 métodos para produção de polidienos catalisados com níquel.

### HISTÓRICO DA INVENÇÃO

Sistemas catalisadores à base de níquel incluindo um composto contendo níquel, um composto de organoalumínio e um composto contendo flúor podem ser empregados para  
10 polimerização de 1,3-butadieno, de modo a formar cis-1,4-polibutadieno. Os compostos contendo flúor podem incluir trifluoreto de boro e complexos de trifluoreto de boro com álcoois monohídricos, fenóis, água, ácidos minerais, cetonas, ésteres, éteres e nitrilas. Foi sugerido na  
15 técnica anterior, que as combinações dos compostos de alquilalumínio, tais como aquelas contendo grupos alquila C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> podem ser empregadas para produzir cis-1,4-polibutadieno com microgel reduzido. Também foi sugerido que os polímeros com fluxo resfriado reduzido podem ser  
20 obtidos por adição do sistema catalisador na presença de uma pequena quantidade de monômero.

Uma vez que é desejável a produção de cis-1,4-polibutadieno com peso molecular baixo, foram realizados esforços no sentido de controlar o peso molecular dos  
25 polímeros resultantes produzidos com catalisadores à base de níquel. Por exemplo, as polimerizações podem ser conduzidas na presença de diolefinas não conjugadas ou olefinas, tais como, 1-buteno, isobutileno, cis e trans-2-buteno e aleno. Em outros exemplos, a redução de peso  
30 molecular foi obtida por condução da polimerização na presença de fenóis halogenados ou difenilamina para-estirenada.

46

Também, a distribuição do peso molecular de polibutadienos sintetizados com níquel foi controlada por condução da polimerização na presença de aldeídos halogenados e/ou compostos de quinona. Em outros exemplos, a distribuição de peso molecular foi controlada por condução da polimerização na presença de ácidos carboxílicos.

Adicionalmente, o grau de ramificação dos *cis*-1,4-polibutadienos sintetizados com níquel foi controlado por condução da polimerização na presença de compostos de dialquil zinco.

Embora vários avanços tenham sido feitos na produção de *cis*-1,4-polibutadieno fabricado com sistemas catalisadores à base de níquel, e o fato desses sistemas à base de níquel serem vantajosamente empregados em várias aplicações comerciais, ainda permanece a necessidade de aperfeiçoamentos. Por exemplo, permanece o desejo de controlar gelatinização, controle da ramificação, controle de peso molecular e rendimento aperfeiçoado, além de tempos de reação.

#### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

Uma ou mais modalidades da presente invenção fornecem um processo para formação de polímero de dieno conjugado, o processo compreendendo a etapa de polimerização do monômero de dieno conjugado, na presença de uma quantidade cataliticamente eficaz de uma composição catalisadora formada por combinação de (a) um composto contendo níquel, (b) um agente alquilante, (c) um composto contendo flúor, (d) um ácido carboxílico e (e) um álcool.

Outras modalidades fornecem uma composição catalisadora que é a combinação ou do produto de reação dos ingredientes compreendendo (a) um composto contendo níquel,

(b) um agente alquilante, (c) um composto contendo flúor, (d) um ácido carboxílico e (e) um álcool.

V7

**DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES ILUSTRATIVAS**

A composição catalisadora de uma ou mais modalidades da presente invenção inclui a combinação ou produto de reação de ingredientes incluindo (a) um composto contendo níquel, (b) um agente alquilante, (c) um composto contendo flúor, (d) um ácido carboxílico e (e) um álcool. Em determinadas modalidades, essas composições catalisadoras são isentas ou substancialmente isentas de outros constituintes, tais como bases de Lewis ou ácidos de Lewis.

Vários compostos contendo níquel ou misturas dos mesmos podem ser empregados. Em uma ou mais modalidades, esses compostos contendo níquel podem ser solúveis em solventes de hidrocarboneto, tais como hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos ou hidrocarbonetos cicloalifáticos. Em outras modalidades, também podem ser úteis os compostos contendo níquel insolúveis em hidrocarbonato, que podem ser suspensos no meio de polimerização para formar espécies cataliticamente ativas.

O átomo de níquel nos compostos contendo níquel pode estar em vários estados de oxidação incluindo, porém não limitado aos estados de oxidação 0, +2, +3 e +4. Os compostos contendo níquel incluem, porém não estão limitados aos carboxilatos de níquel, boratos carboxilato de níquel, organofosfatos de níquel, organofosfonatos de níquel, organofosfinatos de níquel, carbamatos de níquel, ditiocarbamatos de níquel, xantatos de níquel,  $\beta$ -dicetonatos de níquel, alcóxidos ou arilóxidos de níquel, haletos de níquel, pseudo-haletos de níquel, oxialetos de níquel e compostos de organoníquel.

48

Carboxilatos de níquel podem incluir formato de níquel, acetato de níquel, acrilato de níquel, metacrilato de níquel, valerato de níquel, gluconato de níquel, citrato de níquel, fumarato de níquel, lactato de níquel, maleato de níquel, oxalato de níquel, 2-etilhexanoato de níquel, neodecanoato de níquel, naftenato de níquel, estearato de níquel, oleato de níquel, benzoato de níquel e picolinato de níquel.

Boratos carboxilato de níquel podem incluir compostos definidos pelas fórmulas  $(\text{RCOONiO})_3\text{B}$  ou  $(\text{RCOONiO})_2\text{B(OR)}$ , onde cada R, que podem ser os mesmos ou diferentes, é um átomo de hidrogênio ou um grupo orgânico monovalente. Em uma modalidade, cada R pode ser um grupo hidrocarbila, tal como, porém não limitado a alquila, cicloalquila, cicloalquila substituída, alquenila, cicloalquenila, cicloalquenila substituída, arila, arila substituída, aralquila, alcarila, alila e grupos alquinila, com cada grupo preferivelmente contendo a partir de 1 átomo de carbono ou o número mínimo apropriado de átomos de carbono para formar o grupo, até cerca de 20 átomos de carbono. Esses grupos hidrocarbila podem conter heteroátomos, tais como, porém não limitados aos átomos de nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre e fósforo. Borato carboxilato de níquel pode incluir aqueles revelados na Patente US número 4.522.988, que é incorporada aqui como referência. Exemplos específicos de borato carboxilato de níquel incluem neodecanoato borato de níquel (II), hexanoato borato de níquel (II), naftenato borato de níquel (II), estearato borato de níquel (II), octoato borato de níquel (II), 2-etilhexanoato borato de níquel (II) e misturas dos mesmos.

49

Organofosfatos de níquel podem incluir dibutil  
fosfato de níquel, dipentil fosfato de níquel, dihexil  
fosfato de níquel, diheptil fosfato de níquel, dioctil  
fosfato de níquel, bis(1-metilheptil) fosfato de níquel,  
5 bis(2-etilhexil) fosfato de níquel, didecil fosfato de  
níquel, didodecil fosfato de níquel, dioctadecil fosfato de  
níquel, dioleil fosfato de níquel, difenil fosfato de  
níquel, bis(p-nonilfenil) fosfato de níquel, butil (2-  
etilhexil) fosfato de níquel, (1-metilheptil) (2-etilhexil)  
10 fosfato de níquel e (2-etilhexil) (p-nonilfenil) fosfato de  
níquel.

Organofosfonatos de níquel podem incluir butil  
fosfonato de níquel, pentil fosfonato de níquel, hexil  
fosfonato de níquel, heptil fosfonato de níquel, octil  
15 fosfonato de níquel, (1-metileptil) fosfonato de níquel,  
(2-etilhexil) fosfonato de níquel, decil fosfonato de  
níquel, dodecil fosfonato de níquel, octadecil fosfonato de  
níquel, oleil fosfonato de níquel, fenil fosfonato de  
níquel, (p-nonilfenil) fosfonato de níquel, butil  
20 butilfosfonato de níquel, pentil pentilfosfonato de níquel,  
hexil hexilfosfonato de níquel, heptil heptilfosfonato de  
níquel, octil octilfosfonato de níquel, (1-metilheptil)(1-  
metilheptil)fosfonato de níquel, (2-etilhexil) (2-  
etilhexil)fosfonato de níquel, decil decilfosfonato de  
25 níquel, dodecil dodecilfosfonato de níquel, octadecil  
octadecilfosfonato de níquel, oleil oleilfosfonato de  
níquel, fenil fenilfosfonato de níquel, (p-nonilfenil) (p-  
nonilfenil)fosfonato de níquel, butil (2-  
etilhexil)fosfonato de níquel, (2-etilhexil) butilfosfonato  
30 de níquel, (1-metilheptil) (2-etilhexil)fosfonato de  
níquel, (2-etilhexil) (1-metilheptil)fosfonato de níquel,  
(2-etilhexil) (p-nonilfenil)fosfonato de níquel e (p-  
nonilfenil) (2-etilhexil)fosfonato de níquel.

Organofosfinatos de níquel podem incluir  
butilfosfinato de níquel, pentilfosfinato de níquel,  
hexilfosfinato de níquel, heptilfosfinato de níquel,  
octilfosfinato de níquel, (1-metilheptil)fosfinato de  
5 níquel, (2-etilhexil)fosfinato de níquel, decilfosfinato de  
níquel, dodecilfosfinato de níquel, octadecilfosfinato de  
níquel, oleilfosfinato de níquel, fenilfosfinato de níquel,  
(p-nonilfenil)fosfinato de níquel, dibutilfosfinato de  
níquel, dipentilfosfinato de níquel, dihexilfosfinato de  
10 níquel, diheptilfosfinato de níquel, dioctilfosfinato de  
níquel, bis(1-metilheptil)fosfinato de níquel,  
bis(2-etilhexil)fosfinato de níquel, didecilfosfinato de  
níquel, didodecilfosfinato de níquel, dioctadecilfosfinato  
de níquel, dioleilfosfinato de níquel, difenilfosfinato de  
15 níquel, bis(p-nonilfenil)fosfinato de níquel, butil(2-  
etilhexil)fosfinato de níquel, (1-metilheptil)(2-  
etilhexil)fosfinato de níquel e (2-etilhexil)(p-  
nonilfenil)fosfinato de níquel.

Carbamatos de níquel podem incluir  
20 dimetilcarbamato de níquel, dietilcarbamato de níquel,  
diisopropilcarbamato de níquel, dibutilcarbamato de níquel  
e dibenzilcarbamato de níquel.

Ditiocarbamatos de níquel podem incluir  
dimetilditiocarbamato de níquel, dietilditiocarbamato de  
25 níquel, diisopropilditiocarbamato de níquel,  
dibutilditiocarbamato de níquel e dibenzilditiocarbamato de  
níquel.

Xantatos de níquel incluem metilxantato de  
níquel, etilxantato de níquel, isopropilxantato de níquel,  
30 butilxantato de níquel e benzilxantato de níquel.

$\beta$ -dicetonatos de níquel podem incluir  
acetilacetato de níquel, trifluoracetilacetato de  
níquel, hexafluoracetilacetato de níquel,

benzoilacetato de níquel e 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de níquel.

Alcóxidos ou arilóxidos de níquel podem incluir metóxido de níquel, etóxido de níquel, isopropóxido de níquel, 2-etilhexóxido de níquel, fenóxido de níquel, nonilfenóxido de níquel e naftóxido de níquel.

Haleto de níquel podem incluir fluoreto de níquel, cloreto de níquel, brometo de níquel e iodeto de níquel. Pseudo-haleto de níquel incluem cianeto de níquel, cianato de níquel, tiocianato de níquel, azida de níquel e ferrocianida de níquel. Oxialetos de níquel incluem oxifluoreto de níquel, oxicloreto de níquel e oxibrometo de níquel. Quando os haleto de níquel, oxialetos de níquel ou outros compostos contendo níquel contêm átomos instáveis de flúor ou cloro, os compostos contendo níquel podem servir também como o composto contendo flúor ou o composto contendo cloro. Uma base de Lewis, tal como álcool, pode ser empregada como um adjuvante de solubilidade para essa classe de compostos.

O termo composto de organoníquel pode se referir a qualquer composto de níquel contendo pelo menos uma ligação de níquel-carbono. Os compostos de organoníquel incluem bis(ciclopentadienil)níquel (também denominado níqueloceno), bis(pentametilciclopentadienil)níquel (também denominado decametilníqueloceno), bis(tetrametilciclopentadienil)níquel, bis(etilciclopentadienil)níquel, bis(isopropilciclopentadienil)níquel, bis(pentadienil)níquel, bis(2,4-dimetilpentadienil)níquel, (ciclopentadienil)(pentadienil)níquel, bis(1,5-ciclooctadieno)níquel, bis(alil)níquel, bis(metalil)níquel, e bis(crotil)níquel.

Podem ser usados vários agentes alquilantes ou misturas dos mesmos. Os agentes alquilantes que podem também ser referidos como agentes hidrocarbílantes incluem

compostos organometálicos que podem transferir grupos hidrocarbila para outro metal. Tipicamente, esses agentes incluem compostos organometálicos de metais eletropositivos, tais como metais dos Grupos 1, 2 e 3 (metais dos Grupos IA, IIA e IIIA). Em uma ou mais modalidades, os agentes alquilantes incluem organoalumínio e compostos organomagnésio. Quando o agente alquilante inclui flúor lábil, o agente alquilante também pode servir como o composto contendo flúor. Em determinadas modalidades, os agentes alquilantes incluem aqueles que são isentos de átomos de cloro ou bromo.

O termo "composto de organoalumínio" pode se referir a qualquer composto de alumínio contendo pelo menos uma ligação alumínio-carbono. Em uma ou mais modalidades, os compostos organoalumínio podem ser solúveis em um solvente de hidrocarboneto.

Em uma ou mais modalidades, os compostos de organoalumínio incluem aqueles representados pela fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ , onde cada R, que pode ser o mesmo ou diferente é um grupo orgânico monovalente, que é anexado ao átomo de alumínio através de um átomo de carbono, onde cada X, que pode ser o mesmo ou diferente, é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo carboxilato, um grupo alcóxido ou um grupo arilóxido, e onde n é um inteiro de 1 a 3. Em uma ou mais modalidades, cada R pode ser um grupo hidrocarbíl, tal como, porém não limitado a alquila, cicloalquila, cicloalquila substituída, alquenila, cicloalquenila, cicloalquenila substituída, arila, arila substituída, aralquila, alcarila, alila e grupos alquinila, onde cada grupo pode conter cerca de 1 átomo de carbono ou o número mínimo apropriado de átomos de carbono para formar o grupo, até cerca de 20 átomos de carbono. Esses grupos hidrocarbíl podem conter heteroátomos, tais como, porém não

53

limitados a átomos de nitrogênio, oxigênio, boro, silício, enxofre e fósforo.

Os compostos de organoalumínio incluem, porém não estão limitados aos hidretos de trihidrocarbílalumínio, dihidrocarbílalumínio, dihidreto de hidrocarbílalumínio, carboxilato de dihidrocarbílalumínio, bis(carboxilato) de hidrocarbílalumínio, alcóxido de dihidrocarbílalumínio, dialcóxido de hidrocarbílalumínio, haleto de dihidrocarbílalumínio, dihaleto de hidrocarbílalumínio, arilóxido de dihidrocarbílalumínio e compostos de diarilóxido de hidrocarbílalumínio.

Compostos de trihidrocarbílalumínio incluem trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-propilalumínio, triisopropilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-t-butilalumínio, tri-n-pentilalumínio, trineopentilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, tris(2-etilhexil)alumínio, triciclohexilalumínio, tris(1-metilciclopentil)alumínio, trifenilalumínio, tri-p-tolilalumínio, tris(2,6-dimetilfenil)alumínio, tribenzilalumínio, dietilfenilalumínio, dietil-p-tolilalumínio, dietilbenzilalumínio, etildifenilalumínio, etildi-p-tolilalumínio e etildibenzilalumínio.

Compostos de cloreto de dihidrocarbílalumínio incluem cloreto de dietilalumínio, cloreto de di-n-propilalumínio, cloreto de diisopropilalumínio, cloreto de di-n-butilalumínio, cloreto de diisobutilalumínio, cloreto de di-n-octilalumínio, cloreto de difenilalumínio, cloreto de di-p-tolilalumínio, cloreto de dibenzilalumínio, cloreto de feniletilalumínio, cloreto de fenil-n-propilalumínio, cloreto de fenilisopropilalumínio, cloreto de fenil-n-butilalumínio, cloreto de fenilisobutilalumínio, cloreto de fenil-n-octilalumínio, cloreto de p-toliletilalumínio,

54

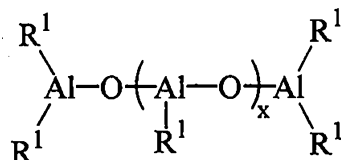
cloreto de p-tolil-n-propilalumínio, cloreto de p-tolilisopropilalumínio, cloreto de p-tolil-n-butilalumínio, cloreto de p-tolilisobutilalumínio, cloreto de p-tolil-n-octilalumínio, cloreto de benziletilalumínio, cloreto de benzil-n-propilalumínio, cloreto de benzilisopropilalumínio, cloreto de benzil-n-butilalumínio, cloreto de benzilisobutilalumínio e cloreto de benzil-n-octilalumínio.

Dicloreto de hidrocarbilalumínio inclui dicloreto de etilalumínio, dicloreto de n-propilalumínio, dicloreto de isopropilalumínio, dicloreto de n-butilalumínio, dicloreto de isobutilalumínio e dicloreto de n-octilalumínio.

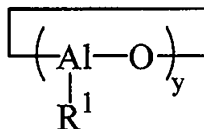
Outros compostos de organoalumínio incluem hexanoato de dimetilalumínio, octoato de dietilalumínio, 2-etilexanoato de diisobutilalumínio, neodecanoato de dimetilalumínio, estearato de dietilalumínio, oleato de diisobutilalumínio, bis(hexanoato) de metilalumínio, bis(octoato) de etilalumínio, bis (2-etilexanoato) de isobutilalumínio, bis(neodecanoato) de metilalumínio, bis(estearato) de etilalumínio, bis(oleato) de isobutilalumínio, metóxido de dimetilalumínio, metóxido de dietilalumínio, metóxido de diisobutilalumínio, etóxido de dimetilalumínio, etóxido de dietilalumínio, etóxido de diisobutilalumínio, fenóxido de dimetilalumínio, fenóxido de dietilalumínio, fenóxido de diisobutilalumínio, dimetóxido de metilalumínio, dimetóxido de etilalumínio, dimetóxido de isobutilalumínio, dieteóxido de metilalumínio, dietóxido de etilalumínio, dietóxido de isobutilalumínio, difenóxido de metilalumínio, difenóxido de etilalumínio, difenóxido de isobutilalumínio e semelhantes, e misturas dos mesmos.

55

Outra classe de compostos de organoalumínio inclui aluminoxanos. Os aluminoxanos incluem aluminoxanos oligoméricos lineares, que são representados pela fórmula geral:



- 5 e aluminoxanos oligoméricos cíclicos que podem ser representados pela fórmula geral:



- onde x pode ser um número inteiro de 1 a cerca de 100 e, em outras modalidades, cerca de 10 a cerca de 50; y pode ser um número inteiro de 2 a cerca de 100 e, em outras modalidades, cerca de 3 a cerca de 20; e onde cada  $R^1$ , que pode ser o mesmo ou diferente, pode ser um grupo orgânico monovalente que é anexado ao átomo de alumínio através de um átomo de carbono. Em uma ou mais concretizações, cada  $R^1$  é um grupo hidrocarbila, tal como, porém não limitado a alquila, cicloalquila, cicloalquila substituída, alquenila, cicloalquenila, cicloalquenila substituída, arila, arila substituída, aralquila, alcarila, alila e grupos alquinila, onde cada grupo pode conter a partir de 1 átomo de carbono, ou o número mínimo apropriado de átomos de carbono para formar o grupo, até cerca de 20 átomos de carbono. Esses grupos hidrocarbila podem conter heteroátomos, tais como, porém não limitado aos átomos de nitrogênio, oxigênio, boro, silício, enxofre e fósforo. Deve ser observado que o

56

número de moles de aluminoxano conforme usados nesse pedido se refere ao número de moles de átomos de alumínio ao invés do número de moles das moléculas aluminoxano oligoméricas. Essa convenção é geralmente empregada na técnica de catálise usando aluminoxanos.

Aluminoxanos podem ser preparados por reação dos compostos de trihidrocarbilarumínio com água. Essa reação pode ser realizada de acordo com métodos conhecidos, tais como (1) um método no qual o composto de trihidrocarbilarumínio pode ser dissolvido em um solvente orgânico e então contatado com água, (2) um método no qual o composto de trihidrocarbilarumínio pode ser reagido com água de cristalização contida, por exemplo, nos sais metálicos ou água absorvida nos compostos inorgânicos ou orgânicos e (3) um método no qual o composto de trihidrocarbilarumínio pode ser reagido com água na presença do monômero ou solução monomérica que sofrerá polimerização.

Compostos de aluminoxanos incluem metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano (MMAO) modificado, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, isopropilaluminoxano, butilaluminoxano, isobutilaluminoxano, n-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, n-hexilaluminoxano, n-octilaluminoxano, 2-etilhexilaluminoxano, ciclohexilaluminoxano, 1-metilciclopentilaluminoxano, fenilaluminoxano, 2,6-dimetilfenilaluminoxano e semelhantes, e misturas dos mesmos. Isobutilaluminoxano é especificamente útil nos pela razão de sua disponibilidade e solubilidade nos solventes de hidrocarbonetos alifáticos e cicloalifáticos. Metilaluminoxano modificado pode ser formado por substituição de cerca de 20-80% dos grupos metil de metilaluminoxano com grupos hidrocarbilar  $C_2$  a  $C_{12}$ ,

preferivelmente com grupos isobutila, por emprego de técnicas conhecidas dos versados na arte.

Aluminoxanos podem ser usados sozinhos ou em combinação com outros compostos organoalumínio. Em uma modalidade, aluminoxano de metila e hidreto de isobutil alumínio são empregados em combinação.

O termo composto de organomagnésio pode se referir a qualquer composto de magnésio que contenha, pelo menos uma ligação de magnésio-carbono. Os compostos de organomagnésio podem ser solúveis em um solvente de hidrocarboneto. Uma classe de compostos de organomagnésio que pode ser utilizada pode ser representada pela fórmula  $MgR^2_2$ , onde cada  $R^2$ , que pode ser o mesmo ou diferente, é um grupo orgânico monovalente, contanto que o grupo seja ligado ao átomo de magnésio através de um átomo de carbono. Em uma ou mais modalidades, cada  $R^2$  pode ser um grupo hidrocarbíl, tal como, porém não limitado a alquila, cicloalquila, cicloalquila substituída, alquenila, cicloalquenila, cicloalquenila substituída, arila, alila, arila substituída, aralquila, alcarila e grupos alquinila, onde cada grupo pode conter a partir de 1 átomo de carbono ou o número mínimo apropriado de átomos de carbono para formar o grupo até cerca de 20 átomos de carbono. Esses grupos hidrocarbíl podem conter heteroátomos, tais como, porém não limitados ao átomo de nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre e fósforo.

Exemplos de compostos de dihidrocarbilmagnésio apropriados que podem ser utilizados incluem dietilmagnésio, di-n-propilmagnésio, diisopropilmagnésio, dibutilmagnésio, dihexilmagnésio, difenilmagnésio, dibenzilmagnésio e misturas dos mesmos. Dibutilmagnésio

pode ser prontamente disponível e pode ser solúvel em solventes de hidrocarboneto alifáticos e cicloalifáticos.

Compostos de organomagnésio que podem ser representados pela fórmula  $R^3MgX$  incluem, porém não estão limitados ao hidreto hidrocarbilmagnésio, haleto de hidrocarbilmagnésio, carboxilato de hidrocarbilmagnésio, alcóxido de hidrocarbilmagnésio, arilóxido de hidrocarbilmagnésio e misturas dos mesmos.

Os compostos contendo flúor podem incluir vários compostos ou misturas dos mesmos, que contêm um ou mais átomos de flúor lábeis. Em uma ou mais modalidades, o composto contendo flúor pode ser solúvel em um solvente de hidrocarboneto. Em outras modalidades, os compostos contendo flúor insolúveis em hidrocarboneto, que podem ser suspensos no meio de polimerização para formar as espécies cataliticamente ativas, podem ser úteis.

Tipos de compostos contendo flúor incluem, porém não estão limitados ao flúor elementar, fluoretos de halogênio, fluoreto de hidrogênio, fluoretos orgânicos, fluoretos inorgânicos, fluoretos metálicos, fluoretos organometálicos e misturas dos mesmos. Em uma ou mais modalidades, os complexos dos compostos contendo flúor com uma base de Lewis, tais como éteres, álcoois, água, aldeídos, cetonas, ésteres, nitrilas ou misturas dos mesmos, podem ser empregados. Exemplos específicos desses complexos incluem complexos de trifluoreto de boro e fluoreto de hidrogênio com uma base de Lewis.

Os fluoretos de halogênio podem incluir monofluoreto de iodo, trifluoreto de iodo e pentafluoreto de iodo.

Fluoretos orgânicos podem incluir fluoreto de t-butil, fluoreto de alil, fluoreto de benzil, flúor-difenilmetano, fluoreto de trifenilmetil, fluoreto de

benzilideno, metiltrifluorsilano, feniltrifluorsilano, dimetildifluorsilano, difenildifluorsilano, trimetilfluorsilano, fluoreto de benzoila, fluoreto de propionila e fluorformato de metila.

5 Fluoretos inorgânicos podem incluir trifluoreto de fósforo, pentafluoreto de fósforo, oxifluoreto de fósforo, trifluoreto de boro, tetrafluoreto de silício, trifluoreto arsênico, tetrafluoreto de selênio e tetrafluoreto de telúrio.

10 Fluoretos metálicos podem incluir tetrafluoreto de estanho, trifluoreto de alumínio, trifluoreto de antimônio, pentafluoreto de antimônio, trifluoreto de gálio, trifluoreto de índio, tetrafluoreto de titânio e difluoreto de zinco.

15 Fluoretos organometálicos podem incluir fluoreto de dimetilalumínio, fluoreto de dietilalumínio, difluoreto de metilalumínio, difluoreto de etilalumínio, sesquifluoreto de metilalumínio, sesquifluoreto de etilalumínio, sesquifluoreto de isobutilalumínio, fluoreto de metilmagnésio, fluoreto de etilmagnésio, fluoreto de butilmagnésio, fluoreto de fenilmagnésio, fluoreto de benzilmagnésio, fluoreto de trimetilestanho, fluoreto de trietilestanho, difluoreto de di-t-butilestanho, difluoreto de dibutilestanho e fluoreto de tributilestanho.

25 Vários ácidos carboxílicos e misturas podem ser empregados. Ácidos carboxílicos primário e secundário incluem aqueles ácidos carboxílicos onde o  $\alpha$ -carbono (isto é, o carbono adjacente ao carbono incluindo o grupo ácido) é primário ou secundário.

30 Os ácidos carboxílicos podem incluir ácidos carboxílicos alifáticos, que incluem ácidos carboxílicos de cadeia linear ou ramificada. Em outras modalidades, os ácidos carboxílicos podem incluir ácidos carboxílicos

cíclicos ou em outras modalidades ácidos carboxílicos aromáticos ou em outras modalidades ácidos policíclicos. Nessas ou em outras concretizações, os ácidos carboxílicos podem ser saturados e em outras modalidades eles podem ser insaturados. Em determinadas modalidades, ácidos carboxílicos úteis incluem aqueles ácidos carboxílicos que são solúveis, ou pelo menos parcialmente solúveis, dentro do meio de reação onde a polimerização acontece.

Em uma ou mais modalidades, ácidos carboxílicos úteis podem ser definidos pela fórmula  $R-COOH$ , onde R é um grupo monovalente orgânico, e  $COOH$  é um grupo carboxila. Grupos monovalentes orgânicos podem incluir grupos hidrocarbíl ou grupos hidrocarbíl substituídos, tais como, porém não limitados a alquila, cicloalquila, cicloalquila substituída, alquenila, cicloalquenila, cicloalquenila substituída, arila, alila, arila substituída, aralquila, alcarila e grupos alquinila. Grupos substituídos incluem aqueles grupos onde um átomo de hidrogênio do grupo é propriamente substituído por um grupo orgânico monovalente. Esses grupos hidrocarbila podem conter heteroátomos, tais como, porém não limitados a átomos de nitrogênio, oxigênio, silício, estanho, enxofre, boro e fósforo. Em determinadas modalidades, o grupo hidrocarbila está isento de átomo de halogênio, tal como átomos de cloro ou bromo. Em determinadas modalidades, o grupo orgânico monovalente pode conter um ou mais grupos carboxila ligados ao mesmo. Como resultado, o ácido carboxílico pode conter dois ou mais grupos carboxila. Em outras modalidades, os grupos hidrocarbíl são isentos de heteroátomos.

Em uma ou mais modalidades, os ácidos carboxílicos úteis incluem cerca de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, em outras modalidades cerca de 2 a cerca de 26 átomos de carbono, em outras modalidades cerca de 4 a cerca

de 18 átomos de carbono, e em outras modalidades cerca de 6 a cerca de 12 átomos de carbono.

Ácidos carboxílicos alifáticos incluem ácido fórmico, ácido etanóico, ácido propanóico, ácido isopropanóico, ácido butanóico, ácido t-butanóico, ácido isobutanóico, ácido n-pentanóico, ácido n-hexanóico, ácido 2-etil hexanóico, ácido n-heptanóico, ácido octanóico, ácido decanóico, ácido hexadecanóico e misturas dos mesmos.

Outros ácidos carboxílicos exemplares,, que podem ser referidos como ácidos graxos insaturados incluem, ácido butírico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico e misturas dos mesmos.

Ácidos carboxílicos insaturados exemplares, que podem ser referidos como ácidos graxos insaturados incluem ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolênico e misturas dos mesmos.

Ácidos aromáticos exemplares incluem ácido benzóico, ácido salicílico e misturas dos mesmos.

Ácidos cíclicos exemplares incluem ácido abiético, ácido chaumógrico, ácidos de resina, tais como ácido albiético e pimárico e misturas dos mesmos.

Podem ser empregados vários álcoois e misturas. Em uma ou mais modalidades, os álcoois incluem álcoois monohídricos (isto é, aqueles incluindo um grupo hidroxil), e em outras modalidades os álcoois incluem álcoois multihídricos (isto é, aqueles incluindo dois ou mais grupos hidroxil) incluindo álcoois dihídricos, que podem ser referidos como glicóis ou dióis, álcoois trihídricos, que podem ser referidos como gliceróis e álcoois polihídricos. Em uma ou mais modalidades, os álcoois incluem álcoois primários e/ou secundários. Os álcoois primários e secundários incluem aqueles álcoois onde o  $\alpha$ -

carbono (isto é, o carbono adjacente ao carbono incluindo o grupo hidroxil) é primário ou secundário.

Os álcoois podem incluir álcoois alifáticos, que incluem álcoois de cadeia linear ou ramificada. Em outras modalidades, os álcoois podem incluir álcoois cíclicos, em outras modalidades álcoois aromáticos, em outras modalidades álcoois heterocíclicos e em outras modalidades álcoois policíclicos.

Nessas ou em outras modalidades, os álcoois podem ser saturados e em outras modalidades podem ser insaturados. Em determinadas modalidades, os álcoois úteis incluem aqueles álcoois que são solúveis ou pelo menos parcialmente solúveis, dentro do meio de reação no qual a polimerização acontece.

Em uma ou mais modalidades, os álcoois úteis podem ser definidos pela fórmula  $R-OH$ , onde  $R$  é um grupo monovalente orgânico, e  $-OH$  é um grupo hidroxil. Grupos monovalentes orgânicos podem incluir grupos hidrocarbíl ou grupos hidrocarbíl substituídos, tais como, porém não limitados a grupos alquila, cicloalquila, cicloalquila substituída, alquenila, cicloalquenila, cicloalquenila substituída, arila, alila, arila substituída, aralquila, alcarila e alquinila. Grupos substituídos incluem aqueles grupos onde um átomo de hidrogênio do grupo é propriamente substituído por um grupo orgânico monovalente. Esses grupos hidrocarbíl podem conter heteroátomos, tais como, porém não limitados aos átomos de nitrogênio, oxigênio, silício, estanho, enxofre, boro e fósforo. Em determinadas modalidades, o grupo hidrocarbíl pode ser isento de átomos de halogênio, tais como átomo de cloro e bromo. Em determinadas modalidades, o grupo orgânico monovalente pode conter um ou mais grupos hidroxil ligados ao mesmo. Como resultado, o álcool pode conter dois ou mais grupos

hidroxil. Em outras modalidades os grupos hidrocarbíl são isentos de heteroátomos.

Em uma ou mais modalidades, os álcoois úteis incluem de 1 a cerca de 40 átomos de carbono, em outras modalidades de cerca de 2 a cerca de 26 átomos de carbono, em outras modalidades de cerca de 4 a cerca de 18 átomos de carbono e em outras modalidades de cerca de 6 a cerca de 12 átomos de carbono.

10 Álcoois alifáticos exemplares incluem metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, t-butanol, isobutanol, n-pentanol, n-hexanol, 2-etil hexanol, n-heptanol, octanol, decanol e misturas dos mesmos.

15 Álcoois cíclicos exemplares incluem cicloexanol, metanol, t-butil cicloexanol, ciclopentanol, cicloheptanol, ciclooctanol e misturas dos mesmos.

Álcoois insaturados exemplares incluem álcool alil e misturas dos mesmos.

Álcoois aromáticos exemplares incluem fenol substituído, fenol, álcool benzílico e misturas dos mesmos.

20 Álcoois heterocíclicos exemplares incluem álcool furfurílico e misturas dos mesmos.

Álcoois policíclicos exemplares incluem esteróis e misturas dos mesmos.

25 As composições catalisadoras precedentes podem ter atividade catalítica alta para polimerização de dienos conjugados em polidienos estereoespecíficos em uma ampla variedade de concentrações catalíticas e razões de ingredientes catalíticos. Acredita-se que os ingredientes catalíticos possam interagir para formar uma espécie catalisadora ativa. Também se acredita que a concentração ótima para qualquer ingrediente catalisador possa depender da concentração de outros ingredientes catalíticos.

30

Em uma ou mais modalidades, a razão molar do agente alquilante em relação ao composto contendo níquel (agente alquilante/Ni) pode variar de cerca de 1:1 a cerca de 200:1, em outras modalidades de cerca de 3:1 a cerca de 30:1 e em outras modalidades de cerca de 5:1 a cerca de 15:1. O termo razão molar, conforme usado aqui, se refere à razão equivalente de componentes relevantes dos ingredientes, por exemplo, a razão de equivalentes de átomos de alumínio no composto contendo alumínio para equivalentes de átomos de níquel no composto contendo níquel. Em outras palavras, quando são empregados compostos difuncionais ou polifuncionais (por exemplo, aqueles compostos incluindo dois ou mais grupos de ácido carboxílico), são necessários menos moles do composto para obter a razão de equivalente desejada.

Em uma ou mais modalidades, a razão molar do composto contendo flúor para o composto contendo níquel (F/Ni) pode variar de cerca de 7:1 a cerca de 500:1, em outras modalidades de cerca de 7,5:1 a cerca de 450:1 e em outras modalidades de cerca de 8:1 a cerca de 400:1.

Em uma ou mais modalidades, a razão molar do ácido carboxílico para o composto contendo níquel (-COOH/Ni) pode variar de cerca de 0,1:1 a cerca de 10:1, em outras modalidades de cerca de 0,5:1 a cerca de 5:1 e em outras modalidades de cerca de 0,7:1 a cerca de 2:1.

Em uma ou mais concretizações, a razão molar do álcool para o composto contendo níquel (-OH/Ni) pode variar de cerca de 0,4:1 a cerca de 80:1, em outras concretizações de cerca de 0,5:1 a cerca de 75:1, e em outras concretizações de cerca de 0,7:1 a cerca de 65:1. O termo razão molar, conforme usado aqui, se refere à razão equivalente de componentes relevantes dos ingredientes, por exemplo, a razão de equivalentes de átomos de cloro no

composto contendo cloro para os equivalentes de átomos de níquel no composto contendo níquel.

A composição catalisadora pode ser formada por combinação ou mistura dos ingredientes catalisadores.

- 5 Embora haja a crença de que uma espécie de catalisador ativo resulte dessa combinação, o grau de interação ou reação entre os vários ingredientes ou componentes não é conhecido com nenhum grande grau de certeza. Portanto, o termo "composição catalisadora" vem sendo empregado para
- 10 englobar uma mistura simples de ingredientes, um complexo de vários ingredientes que é causado por forças de atração física ou química, um produto de reação química dos ingredientes ou uma combinação dos precedentes.

- A composição catalisadora dessa invenção pode ser
- 15 formada por emprego de um dos métodos que se seguem.

- Em uma ou mais concretizações, a composição catalisadora pode ser formada *in situ* por adição dos ingredientes catalisadores a uma solução contendo monômero e solvente ou simplesmente monômero em massa, tanto de modo
- 20 escalonado ou simultâneo. Em uma concretização, uma mistura do agente alquilante, do composto contendo níquel, do ácido carboxílico e do álcool é formada. Essa mistura pode ser formada no solvente. A mistura e o composto contendo flúor podem então ser adicionados ao monômero a ser polimerizado.

- 25 Em uma ou mais concretizações, os ingredientes catalisadores selecionados podem ser pré-misturados fora do sistema de polimerização a uma temperatura apropriada, que pode ser de cerca de  $-20^{\circ}\text{C}$  a cerca de  $80^{\circ}\text{C}$ , e a composição catalisadora resultante pode ser envelhecida por um período
- 30 de tempo variando de alguns segundos a alguns dias e então adicionada ao monômero.

Em uma ou mais concretizações, a mistura do agente alquilante, composto contendo níquel, ácido

carboxílico, e álcool é formada na presença de uma pequena quantidade de monômero e, opcionalmente, um solvente. Isto é, os ingredientes catalisadores selecionados podem ser formados na presença de uma pequena quantidade de monômero de dieno conjugado a uma temperatura apropriada, que pode ser de cerca de  $-20^{\circ}\text{C}$  a cerca de  $80^{\circ}\text{C}$ . A quantidade de monômero de dieno conjugado que pode ser usada para formar essa mistura pode variar de cerca de 1 a cerca de 500 moles por mol, em outras concretizações de cerca de 5 a cerca de 250 moles por mol, e em outras concretizações de cerca de 10 a cerca de 100 moles por mol do composto contendo níquel. A composição resultante pode ser envelhecida por um período de tempo variando de alguns segundos a alguns dias e então adicionada ao restante do monômero de dieno conjugado que deve ser polimerizado em conjunto com o composto contendo flúor.

Quando uma solução da composição catalisadora ou um ou mais dos ingredientes catalisadores são preparados fora do sistema de polimerização, conforme estabelecido nos métodos precedentes, pode ser empregado um solvente orgânico ou veículo. O solvente orgânico pode servir para dissolver a composição catalisadora ou ingredientes ou o solvente pode servir simplesmente como um veículo no qual a composição catalisadora ou os ingredientes podem ser suspensos. O solvente orgânico pode ser inerte para a composição catalisadora. Solventes úteis incluem solventes de hidrocarboneto, tais como, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos cicloalifáticos e/ou uma mistura de dois ou mais desses. Exemplos não limitantes de solventes de hidrocarboneto aromático incluem benzeno, tolueno, xilenos, etilbenzeno, dietilbenzeno, mesitileno e semelhantes. Exemplos não limitantes de solventes de hidrocarboneto alifático incluem n-pentano, n-

hexano, h-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isoexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, querosene, essência de petróleo e semelhantes. E, exemplos não limitantes de solventes de hidrocarboneto cicloalifático incluem 5 ciclopentano, cicloexano, metilciclopentano, metilcicloexano e semelhantes. Podem ser empregadas misturas comerciais dos hidrocarbonetos acima.

A composição catalisadora dessa invenção exibe 10 atividade catalítica muito alta para polimerização de dienos conjugados em *cis*-1,4-polidienos. Embora concretizações específicas possam ser direcionadas à polimerização de 1,3-butadieno em *cis*-1,4-polibutadieno, outros dienos conjugados podem também ser polimerizados. 15 Exemplos de outros dienos conjugados que podem ser polimerizados incluem isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, e 20 2,4-hexadieno. Misturas de dois ou mais dienos conjugados podem também ser utilizadas na copolimerização.

A produção do polímero pode ser realizada por polimerização de monômero de dieno conjugado, na presença de uma quantidade cataliticamente eficaz da composição 25 catalítica precedente. A concentração de catalisador total a ser empregada na massa de polimerização pode depender da interação de vários fatores, tais como, pureza dos ingredientes, a temperatura de polimerização, a taxa de polimerização e conversão desejadas e o peso molecular 30 desejado além de muitos outros fatores. Consequentemente, uma concentração de catalisador total específica não pode ser ajustada definitivamente, exceto para dizer que as quantidades cataliticamente eficazes dos respectivos

ingredientes catalisadores podem ser usadas. Em uma ou mais concretizações, a quantidade do composto contendo níquel empregada pode variar de cerca de 0,001 a cerca de 10 mmol, em outras concretizações de cerca de 0,002 a cerca de 1 mmol, em outras concretizações de cerca de 0,005 a cerca de 1,0 mmol, e em outras concretizações de cerca de 0,01 a cerca de 0,1 mmol por 100 g de monômero dieno conjugado.

A polimerização pode ser realizada com um solvente orgânico como o diluente. Em uma concretização, um sistema de polimerização em solução, que é um sistema onde o monômero a ser polimerizado e o polímero formado são solúveis no meio de polimerização, pode ser empregado. Em ambos os casos, o monômero a ser polimerizado pode estar em uma fase condensada. Também, os ingredientes catalisadores podem ser solubilizados ou suspensos dentro do solvente orgânico. Nessas ou em outras concretizações, os ingredientes catalíticos ou componentes não são suportados ou não são impregnados em um catalisador de suporte. Em outras concretizações, os ingredientes catalisadores ou componentes podem ser suportados.

Em uma ou mais concretizações, a polimerização dos dienos conjugados é vantajosamente realizada dentro de um solvente orgânico não polar. Em uma ou mais concretizações, os solventes orgânicos não polares incluem solventes hidrocarboneto, tais como, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos cicloalifáticos e/ou uma mistura de dois ou mais dos mesmos. Exemplos não limitantes de solventes hidrocarboneto aromáticos incluem benzeno, tolueno, xilenos, etilbenzeno, dietilbenzeno, mesitileno e semelhantes. Exemplos não limitantes de solventes de hidrocarboneto alifático incluem n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos,

2,2-dimetilbutano, éter petróleo, querosene, essências de petróleo e semelhantes. E, exemplos não limitantes de solventes de hidrocarboneto cicloalifático incluem ciclopentano, cicloexano, metilciclopentano, metilcicloexano e semelhantes. Misturas comerciais dos hidrocarbonetos acima podem também ser empregadas.

Na realização dessas polimerizações, uma quantidade de solvente orgânico além da quantidade de solvente orgânico que pode ser usada na preparação da composição catalisadora pode ser adicionada ao sistema de polimerização. O solvente orgânico adicional pode ser o mesmo ou diferente do solvente orgânico usado na preparação da composição catalisadora. Um solvente orgânico que é inerte com relação à composição catalisadora empregado para catalisar a polimerização pode ser selecionado. Solventes hidrocarboneto exemplares foram estabelecidos acima. Quando um solvente é empregado, a concentração do monômero a ser polimerizado pode não ser limitada a uma faixa específica. Em uma ou mais concretizações, contudo, a concentração do monômero presente no meio de polimerização no começo da polimerização pode estar em uma faixa de cerca de 3% a cerca de 80% em peso, em outras concretizações de cerca de 5% a cerca de 50% em peso, em outras concretizações de cerca de 10% a cerca de 30% em peso, e em outras concretizações de cerca de 15% a cerca de 25% em peso.

A polimerização de dienos conjugados pode também ser realizada por meio de polimerização em massa, que se refere ao ambiente de polimerização onde substancialmente não são empregados solventes. A polimerização em massa pode ser conduzida tanto em uma fase líquida condensada ou em uma fase gasosa.

A polimerização de dienos conjugados pode ser realizada como um processo de batelada, um processo

70

contínuo ou um processo semicontínuo. No processo semicontínuo, o monômero pode ser intermitentemente carregado conforme necessário para substituir o monômero já polimerizado. Em qualquer caso, a polimerização pode ser conduzida sob condições anaeróbias por emprego de um gás de proteção inerte, tal como, nitrogênio, argônio ou hélio, com agitação moderada a vigorosa. A temperatura de polimerização pode variar amplamente de uma temperatura baixa, tal como, -10°C ou abaixo, para uma temperatura alta, tal como 120°C ou acima e, em uma concretização, em uma faixa de temperatura sendo cerca de 50°C a cerca de 100°C. O calor da polimerização pode ser removido por resfriamento externo (por exemplo, com uma jaqueta de reator controlada termicamente), resfriamento interno (por exemplo, por evaporação e condensação do monômero ou do solvente através do uso de um condensador de refluxo conectado ao reator) ou uma combinação dos métodos. Embora a pressão de polimerização empregada possa variar amplamente, uma faixa de pressão de cerca de 1 atmosfera a cerca de 10 atmosferas pode ser mantida.

Quando uma conversão desejada for obtida, a polimerização pode ser parada por adição de um terminador de polimerização que inativa o catalisador. O terminador pode incluir um composto prótico, que inclui, porém não está limitado a um álcool, um ácido carboxílico, um ácido inorgânico, água ou uma mistura desses. Um antioxidante, tal como, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol pode ser adicionado em conjunto, antes ou a pós a adição do terminador. A quantidade empregada do antioxidante pode estar na faixa de 0,2% a 1% em peso do produto polimérico.

Quando a mistura de polimerização tiver sido saturada, o produto polimérico pode ser recuperado da

mistura de polimerização por emprego de qualquer procedimento convencional de dessolventização e secagem que são conhecidos na técnica. Por exemplo, o polímero pode ser recuperado por sujeição do cimento polimérico à  
5 dessolventização com vapor, seguido por secagem dos farelos poliméricos resultantes em um túnel de ar quente. Alternativamente, o polímero pode ser recuperado por secagem direta em tambor do cimento polimérico. O teor de substâncias voláteis no polímero seco pode ser inferior a  
10 1% e, em outras concretizações, inferior a 0,5% em peso do polímero.

Os polímeros de polidieno dessa invenção são especificamente úteis na preparação de componentes de pneus. Esses componentes de pneus podem ser preparados por  
15 emprego dos polímeros dessa invenção sozinhos ou em conjunto com outros polímeros flexíveis. Outros polímeros flexíveis que podem ser usados incluem elastômeros naturais e sintéticos. Os elastômeros sintéticos derivam, tipicamente, da polimerização de monômeros de dieno  
20 conjugados. Esses monômeros de dieno conjugados podem ser copolimerizados com outros monômeros, tais como monômeros vinílicos aromáticos. Outros polímeros flexíveis podem derivar da polimerização de etileno, em conjunto com uma ou mais  $\alpha$ -olefinas e, opcionalmente, um ou mais monômeros  
25 dieno.

Polímeros flexíveis úteis incluem borracha natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno),  
30 e poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), borracha de polissulfeto, borracha acrílica, borracha de uretano, borracha de silicone, borracha de

epicloroidrina e misturas dos mesmos. Esses elastômeros podem ter várias estruturas macromoleculares, incluindo a forma linear, ramificada e em estrela. Outros ingredientes que são tipicamente empregados na compostagem da borracha 5 podem também ser adicionados.

As composições de borracha podem incluir cargas, tais como, cargas inorgânicas e orgânicas. As cargas orgânicas podem incluir negro de fumo e amido. As cargas inorgânicas podem incluir sílica, hidróxido de alumínio, 10 hidróxido de magnésio, argilas (silicatos de alumínio hidratado) e misturas dos mesmos.

Vários agentes de cura de borracha podem ser empregados incluindo sistemas de cura à base de enxofre ou peróxido. Agentes de cura são descritos em *Kirk-Othmer*, 15 *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, Vol. 30, páginas 365-468, (3ª Ed. 1982), especialmente *Vulcanization Agents and Auxiliary Materials*, pgs. 390-402, e A.Y. Coran, *Vulcanization*, *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING* (2ª Ed. 1989), que são incorporados aqui como 20 referência. Os agentes de vulcanização podem ser usados sozinhos ou em combinação. Em uma ou mais concretizações, a preparação de composições vulcanizáveis e a construção e cura do pneu não são afetadas pela prática dessa invenção.

Outros ingredientes que podem ser empregados 25 incluem aceleradores, óleos, ceras, agentes de inibição de queimadura superficial, adjuvantes de processamento, óxido de zinco, resinas de aglutinação, resinas de reforço, ácidos graxos, tais como, ácido esteárico, peptizadores e uma ou mais borrachas adicionais.

30 Essas composições de borracha são úteis para formação de componentes de pneus, tais como, bandas de rodagem, sub-bandas de rodagem, costados pretos, lonas do corpo, carga do talão, e semelhantes. Preferivelmente, os

polímeros de polidieno são empregados nas formulações das bandas de rodagem. Em uma ou mais concretizações, essas formulações da banda de rodagem podem incluir cerca de 10 a 35 a cerca de 90% em peso, e em outras concretizações de cerca de 50 a 80% em peso do polímero de polidieno com base no peso total da borracha na formulação.

Em uma ou mais concretizações, a composição de borracha vulcanizável pode ser preparada por formação de uma batelada principal inicial que inclui o componente de borracha e a carga (o componente de borracha inclui opcionalmente, o polímero de polidieno dessa invenção). Essa batelada principal inicial pode ser misturada em uma temperatura de partida de cerca de 25°C a cerca de 125°C com uma temperatura de descarga de cerca de 135°C a cerca de 180°C. De modo a prevenir a vulcanização prematura (também conhecida como queimadura superficial), essa batelada principal inicial pode excluir os agentes de vulcanização. Uma vez que a batelada principal inicial seja processada, os agentes de vulcanização podem ser introduzidos e combinados na batelada principal inicial em temperaturas baixas em um estágio de mistura final, que preferivelmente não inicia o processo de vulcanização. Opcionalmente, estágios de mistura adicionais, algumas vezes denominados remoagens, podem ser empregados entre o estágio de mistura de batelada principal e o estágio de mistura final. As técnicas de compostagem de borracha e os aditivos empregados aqui são conhecidos de modo geral conforme revelado no *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, em *Rubber Technology* (2ª Ed. 1973).

As condições de mistura e procedimentos aplicáveis às formulações de pneu carregadas com sílica são

também bem conhecidas conforme descrito nas Patentes US números 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022, e Patente Européia número 890.606, todas sendo incorporadas aqui como referência. Em uma ou mais concretizações, onde a sílica é empregada como uma carga (sozinha ou em combinação com outras cargas) um agente de acoplamento e/ou blindagem pode se adicionado à formulação da borracha durante a mistura. Agentes de acoplamento e de blindagem úteis são revelados nas Patentes US números 3.842.111, 3.873.489, 3.978.103, 10 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.674.932, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, 6.608.145, 6.667.362, 6.579.949, 6.590.017, 6.525.118, 6.342.552 e 6.683.135 que são incorporadas aqui como referência. Em uma concretização, a batelada principal inicial é preparada por 15 inclusão do polímero funcionalizado dessa invenção na ausência substancial de agentes de acoplamento e de blindagem.

Quando as composições de borracha vulcanizável são empregadas na fabricação de pneus, essas composições 20 podem ser processadas nos componentes de pneus, de acordo com técnicas comuns de fabricação de pneus incluindo técnicas padrão de conformação de borracha, moldagem e cura. Tipicamente, a vulcanização é efetuada por aquecimento da composição vulcanizável em um molde; por 25 exemplo, ela pode ser aquecida a cerca de 140 a cerca de 180°C. As composições de borracha curadas ou reticuladas podem ser referidas como vulcanizados, que contêm geralmente redes poliméricas tridimensionais que são termocuradas. Os outros ingredientes, tais como, 30 coadjuvantes de processamento e cargas, podem ser eventualmente dispersos através da rede vulcanizada. Os pneus podem ser fabricados conforme revelado nas Patentes US números 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211, e 5.971.046,

75

que são incorporadas aqui como referência. Nas concretizações específicas, o *cis*-1,4-polibutadieno produzido de acordo com a presente invenção é útil na preparação de bandas de rodagem para pneus e costados de  
5 pneus.

De modo a demonstrar a prática da presente invenção, os exemplos que se seguem foram preparados e testados. Contudo, os exemplos não devem ser vistos como limitando o escopo da invenção. As reivindicações servirão  
10 para definir a invenção.

#### EXEMPLOS

##### Exemplo 1

A um reator de 2 galões (7,57 litros), seco, purgado com nitrogênio foi adicionado hexano e então 1,3-  
15 butadieno (Bd) combinado em hexano, resultando em 8 libras (3.628,7 g, 12.1 mol) de solução Bd em hexano a 18,0%. A solução foi mantida a 25°C. Então, 1,764 mmol de trietilalumínio (TEA), 0,196 mmol de octanoato de níquel (NiOct, 0,030mM phgm), 0,098 mmol de ácido 2-etilexanóico  
20 (EHA), e 0,405 mmol de 4-terc-butilcicloexanol foram sequencialmente adicionados a uma garrafa purgada com nitrogênio contendo uma pequena quantidade de solução Bd em hexano, rendendo uma solução laranja. (A razão molar de TEA para NiOct foi de 9:1, e a razão molar do álcool para TEA  
25 foi de 1,5:1). A solução foi imediatamente carregada no reator, seguido por 4,409 mmol de eterato trifluoreto de boro dibutila (BF<sub>3</sub>.OBu<sub>2</sub>). (A razão molar de BF<sub>3</sub>.OBu<sub>2</sub> para TEA foi de 2,5:1). Então a temperatura da jaqueta do reator foi ajustada para 70°C. A polimerização foi deixada  
30 acontecer por uma hora ao final do que a mistura de reação foi tratada com isopropanol contendo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) de modo a desativar o catalisador e coagular o polibutadieno. O polibutadieno foi então seco em

um secador de tambor a 120°C. O polímero foi analisado e os resultados são listados na Tabela 1.

#### **Exemplos 2 a 4**

Os mesmos procedimentos foram conduzidos conforme descrito no Exemplo 1, exceto a quantidade de EHA que foi alterada conforme listado na Tabela 1.

#### **Exemplo Comparativos A&B**

##### **Exemplo Comparativo A**

Os mesmos procedimentos foram conduzidos conforme descrito no Exemplo 1, exceto que não foi utilizado 4-terc-butilcicloexanol e a quantidade de EHA foi alterada conforme listado na Tabela 1. Houve formação de polímero no reator após polimerização, o que é indicativo de gelatinização.

##### **Exemplo Comparativo B**

Os mesmos procedimentos foram conduzidos conforme descrito no Exemplo 1, exceto que não foi empregado EHA, e a quantidade de 4-terc-butilcicloexanol foi alterada conforme listado na Tabela 1.

Tabela I

| Exemplo Número                                   |         |         |         |         |         |         |         |         | A<br>(comparativo) | B<br>(comparativo) |
|--------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------|--------------------|
| NiOct (mmol/hgm)                                 | 0,030   | 0,030   | 0,030   | 0,030   | 0,030   | 0,030   | 0,030   | 0,030   | 0,030              | 0,030              |
| Razão molar Al/Ni                                | 9,0     | 9,0     | 9,0     | 9,0     | 9,0     | 9,0     | 9,0     | 9,0     | 9,0                | 9,0                |
| Razão molar Ácido/Ni                             | 0,5     | 1,0     | 1,0     | 1,5     | 1,5     | 2,0     | 2,0     | 1,5     | 0                  | 0                  |
| Razão molar Alcool/Ni                            | 13,5    | 13,5    | 13,5    | 13,5    | 13,5    | 13,5    | 13,5    | 0       | 13,5               | 13,5               |
| Razão molar F/Ni                                 | 67,5    | 67,5    | 67,5    | 67,5    | 67,5    | 67,5    | 67,5    | 67,5    | 67,5               | 67,5               |
|                                                  |         |         |         |         |         |         |         |         |                    |                    |
|                                                  |         |         |         |         |         |         |         |         |                    |                    |
|                                                  |         |         |         |         |         |         |         |         |                    |                    |
| Rendimento do polímero (%)                       | 92      | 92      | 92      | 95      | 95      | 89      | 89      | 93      | 87                 | 87                 |
| Propriedades do polímero                         |         |         |         |         |         |         |         |         |                    |                    |
| Viscosidade Mooney (ML <sub>1+4</sub> ) a 100 °C | 60,5    | 62,2    | 51,1    | 51,1    | 50,0    | 50,0    | 50,0    | 65,0    | 43,8               | 43,8               |
| SV (centipoise)                                  | 347     | 320     | 311     | 311     | 311     | 311     | 311     | 688     | 144                | 144                |
| SV/ML                                            | 5,74    | 5,14    | 6,09    | 6,09    | 6,22    | 6,22    | 6,22    | 10,58   | 3,29               | 3,29               |
| M <sub>n</sub>                                   | 82,951  | 80,653  | 88,850  | 88,850  | 87,998  | 87,998  | 87,998  | 101,524 | 75,075             | 75,075             |
| M <sub>w</sub>                                   | 315,611 | 323,685 | 327,693 | 327,693 | 328,349 | 328,349 | 328,349 | 395,475 | 271,743            | 271,743            |
| M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>                   | 3,80    | 4,01    | 3,69    | 3,69    | 3,73    | 3,73    | 3,73    | 3,90    | 3,62               | 3,62               |
| Ligação cis-1,4 (%)                              | 96,6    | 96,6    | 96,7    | 96,7    | 96,8    | 96,8    | 96,8    | 97,2    | 96,1               | 96,1               |

78

**Exemplos 5 a 7**

Os mesmos procedimentos foram conduzidos conforme descrito no Exemplo 1, exceto que 0,294 mmol de EHA e várias quantidades 4-terc-butilcicloexanol foram empregados, conforme listado na Tabela 2.

**Tabela II**

| Exemplo Número                                   |         |         |         |         |
|--------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| NiOct (mmol/hgm)                                 | 0,030   | 0,030   | 0,030   | 0,030   |
| Razão molar Al/Ni                                | 9,0     | 9,0     | 9,0     | 9,0     |
| Razão molar Ácido/Ni                             | 1,5     | 1,5     | 1,5     | 1,5     |
| Razão molar Álcool/Ni                            | 9,0     | 11,25   | 13,5    | 18,0    |
| Razão molar F/Ni                                 | 67,5    | 67,5    | 67,5    | 67,5    |
| Rendimento do polímero (%)                       | 88      | 89      | 95      | 93      |
| Propriedades do polímero                         |         |         |         |         |
| Viscosidade Mooney (ML <sub>1+4</sub> ) a 100° C | 58,4    | 54,5    | 51,1    | 36,5    |
| SV (centipoise)                                  | 507     | 352     | 311     | 147     |
| SV / ML                                          | 8,68    | 6,46    | 6,09    | 4,03    |
| Mn                                               | 93,596  | 90,542  | 88,850  | 75,132  |
| Mw                                               | 365,075 | 335,260 | 327,693 | 267,494 |
| MWD                                              | 3,90    | 3,70    | 3,69    | 3,56    |
| Microestrutura polimérica por IR                 |         |         |         |         |
| Ligação cis-1,4 (%)                              | 97,0    | 96,7    | 96,7    | 96,4    |

Várias modificações e alterações que não fogem do escopo e espírito dessa invenção ficarão claras aos versados na técnica. Essa invenção não deve ser tida como limitada pelas concretizações ilustrativas descritas aqui anteriormente.

### **REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para formação de um polímero de dieno conjugado **caracterizado** por compreender a etapa de:

5 polimerizar o monômero de dieno conjugado, na presença de uma quantidade cataliticamente eficaz de uma composição catalisadora formada pela combinação de:

- (a) um composto contendo níquel;
- (b) um agente alquilante;
- (c) um composto contendo flúor;
- 10 (d) um ácido carboxílico; e
- (e) um álcool;

em que o composto contendo níquel é selecionado a partir de carboxilatos de níquel, organofosfatos de níquel, organofosfonatos de níquel, organofosfinatos de níquel, 15 carbamatos de níquel, ditiocarbamatos de níquel, xantatos de níquel,  $\beta$ -dicetonatos de níquel, alcóxidos ou arilóxidos de níquel, haletos de níquel, pseudo-haletos de níquel, oxihaleto de níquel, e compostos de organoníquel, e

a referida etapa de combinação inclui a 20 introdução do composto contendo flúor após o composto contendo níquel, o agente alquilante, o ácido carboxílico e o álcool serem combinados.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de polimerização é 25 realizada em um solvente não polar.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que a razão molar do agente alquilante para o composto contendo níquel (agente alquilante/Ni) é de 1:1 a 200:1, a razão molar do composto 30 contendo flúor para o composto contendo níquel (F/Ni) é de 7:1 a 500:1, a razão molar do ácido carboxílico para o composto contendo níquel (COOH/Ni) é de 0,1:1 a 10:1, e a

razão molar do álcool para o composto contendo níquel (OH/Ni) é de 0,4:1 a 80:1.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que a razão molar do agente  
5 alquilante para o composto contendo níquel (agente alquilante/Ni) é de 3:1 a 30:1, a razão molar do composto contendo flúor para o composto contendo níquel (F/Ni) é de 7,5:1 a 450:1, a razão molar do ácido carboxílico para o composto contendo níquel (COOH/Ni) é de 0,5:1 a 5:1, e a  
10 razão molar do álcool para o composto contendo níquel (OH/Ni) é de 0,5:1 a 75:1.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o composto contendo níquel é selecionado do grupo consistindo em carboxilatos de níquel,  
15 boratos carboxilato de níquel, organofosfatos de níquel, organofosfonatos de níquel, organofosfinatos de níquel, carbamatos de níquel, ditiocarbamatos de níquel, xantatos de níquel,  $\beta$ -dicetonatos de níquel, alcóxidos ou arilóxidos de níquel, haletos de níquel, pseudo-haletos de níquel,  
20 oxialetos de níquel e compostos de organoníquel.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que o agente alquilante é um composto de organoalumínio.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que o composto organoalumínio  
25 inclui aqueles representados pela fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ , em que cada R, que podem ser os mesmos ou diferentes, é um grupo orgânico monovalente que é ligado ao átomo de alumínio através de um átomo de carbono, em que cada X, que podem  
30 ser os mesmos ou diferentes, é um átomo de hidrogênio, um grupo carboxilato, um grupo alcóxido ou um grupo arilóxido e em que n é um inteiro de 1 a 3.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o composto contendo flúor é selecionado do grupo consistindo em flúor elementar, fluoretos de halogênio, fluoreto de hidrogênio, fluoretos orgânicos, fluoretos inorgânicos, fluoretos metálicos, fluoretos organometálicos e suas misturas.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o composto contendo flúor inclui um complexo com éter, álcool, água, aldeído, cetona, éster, nitrila ou suas combinações.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que o álcool é definido pela fórmula  $R-OH$ , em que R é um grupo orgânico monovalente.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o álcool é selecionado do grupo consistindo em álcoois alifáticos, álcoois cíclicos, álcoois insaturados, álcoois aromáticos, álcoois heterocíclicos e álcoois policíclicos.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que o ácido carboxílico é definido pela fórmula  $R-COOH$ , em que R é um grupo orgânico monovalente.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que o ácido carboxílico é selecionado do grupo consistindo em ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos graxos saturados, ácidos graxos insaturados, ácido aromáticos e ácidos cíclicos.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender a etapa de:

polimerizar o monômero de dieno conjugado, na presença de uma quantidade cataliticamente eficaz de uma composição catalisadora formada pela combinação de:

(a) um composto contendo níquel selecionado a partir do grupo que consiste em carboxilatos de níquel, boratos carboxilato de níquel, organofosfatos de níquel, organofosfonatos de níquel, organofosfinatos de níquel, carbamatos de níquel, ditiocarbamatos de níquel, xantatos de níquel,  $\beta$ -dicetonatos de níquel, alcóxidos ou arilóxidos de níquel, haletos de níquel, pseudo-haletos de níquel, oxihaletos de níquel, e compostos de organoníquel;

(b) um agente alquilante;

10 (c) um composto contendo flúor selecionado do grupo consistindo em flúor elementar, fluoretos de halogênio, fluoreto de hidrogênio, fluoretos orgânicos, fluoretos inorgânicos, fluoretos metálicos, fluoretos organometálicos e suas misturas, em que o composto contendo  
15 flúor é complexado com éter, álcool, água, aldeído, cetona, éster, nitrila ou suas combinações;

(d) um ácido carboxílico; e

(e) um álcool;

em que a etapa de polimerização é realizada em um  
20 solvente não polar;

em que a razão molar do agente alquilante para o composto contendo níquel (agente alquilante/Ni) é de 1:1 a 200:1, a razão molar do composto contendo flúor para o composto contendo níquel (F/Ni) é de 7:1 a 500:1, a razão  
25 molar do ácido carboxílico para o composto contendo níquel (COOH/Ni) é de 0,1:1 a 2:1, e a razão molar do álcool para o composto contendo níquel (OH/Ni) é de 0,4:1 a 80:1; e

em que a etapa de polimerização emprega de 0,01 a 0,1 mmol do composto contendo níquel por 100 g de monômero  
30 de dieno conjugado,

em que a etapa de combinação inclui pré-combinar o composoto contendo níquel, o agente alquilante, o ácido carboxílico e o álcool para formar uma mistura pré-

combinada, seguido pela etapa de combinar o composto contendo flúor com a mistura pré-combinada.