



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 507**

51 Int. Cl.:
C08F 36/00 (2006.01)
C08F 4/44 (2006.01)
C07F 3/00 (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01)
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02017735 .8**
96 Fecha de presentación : **08.08.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1285932**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.02.2003**

54 Título: **Sistema de catalizador conteniendo metal bario.**

30 Prioridad: **16.08.2001 US 312771 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

73 Titular/es:
THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY
1144 East Market Street
Akron, Ohio 44316-0001, US

72 Inventor/es: **Halasa, Adel Farhan;**
Hsu, Wen-Liang;
Jasiunas, Chad Aaron;
Zuppo III, John Robert y
Austin, Laurie Elizabeth

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

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 catalizador conteniendo metal bario.

5 Antecedentes de la invención

Es altamente deseable que los neumáticos tengan buena adherencia en suelo mojado, baja resistencia a la rodadura, resistencia al desgarramiento, y buenas características de desgaste. Generalmente ha sido muy difícil mejorar las características de desgaste de un neumático sin sacrificar las características de adherencia en suelo mojado y de tracción. Estas propiedades dependen, en una gran extensión, de las propiedades dinámicas viscoelásticas de los cauchos utilizados en la fabricación del neumático.

Para reducir la resistencia a la rodadura y para mejorar las características de desgaste de la banda de rodadura de los neumáticos, los cauchos que tienen un alto rebote han sido utilizados generalmente para fabricar compuestos de caucho para la banda de rodadura. Por otra parte, para aumentar la adherencia en suelo mojado de un neumático, los cauchos que sufren una gran pérdida de energía han sido utilizados generalmente en la banda de rodadura del neumático: para equilibrar estas propiedades dos mezclas viscoelásticamente inconsistentes de varios tipos de caucho sintético y natural son normalmente utilizadas en las bandas de rodadura de neumático. Por ejemplo, varias mezclas de caucho estireno-butadieno y caucho polibutadieno son comúnmente usadas como un material elastómero para las bandas de rodadura de neumático.

Se cree deseable de forma convencional que el caucho estireno-butadieno que se utiliza en compuestos de banda de rodadura tenga un alto nivel de contenido de vinilo (1,2-microestructura). Es también generalmente deseable que las unidades de repetición que son derivadas de estireno que sean distribuidas de forma aleatoria en todas las cadenas poliméricas del caucho. Para conseguir estos objetivos, los cauchos estireno-butadieno son frecuentemente sintetizados por polimerización de la solución realizándose en presencia de uno o más agentes de modificación. Tales agentes de modificación son bien conocidos en la técnica y son generalmente éteres, aminas terciarias, éteres quelantes o aminas quelantes. Tetrahidrofurano, diamina de tetrametiletileno (TMEDA) y éter dietílico son algunos ejemplos representativos de agentes de modificación que son utilizados comúnmente.

La Patente estadounidense 5,284,927 expone un proceso para preparar un terpolímero elastómero de estireno, isopreno y butadieno con múltiples temperaturas de transición del estado vítreo y con una combinación excelente de propiedades para el uso en la fabricación de bandas de rodadura de neumático comprendiendo la terpolimerización de estireno, isopreno y 1,3-butadieno en un solvente orgánico a una temperatura de no más de aproximadamente 40°C en presencia de (a) un óxido de tripiperidino fosfina, (b) un alcóxido de metal alcalino y (c) un compuesto de organolitio.

La Patente estadounidense 5,534,592 expone un proceso para preparar caucho polibutadieno con alto nivel de vinilo comprendiendo la polimerización de monómero de 1,3-butadieno con un iniciador de litio a una temperatura que está en la gama de aproximadamente 5°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido de sodio y un modificador polar, donde la proporción molar del alcóxido de sodio al modificador polar está en la gama de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10:1. y donde la proporción molar del alcóxido de sodio al iniciador de litio está en la gama de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 20:1.

La Patente estadounidense 5,100,965 expone un proceso para la sintetización de un polímero alto trans que comprende la adición de (a) al menos un iniciador organolítico, (b) un compuesto de organoaluminio, (c) un alcóxido de metal de grupo IIa y (d) un alcóxido de litio a un medio de polimerización que está compuesto de un solvente orgánico y al menos un monómero diénico conjugado.

La Patente estadounidense 5,100,965 además expone que polímeros trans altos pueden ser utilizados para mejorar las características de los compuestos de caucho de la banda de rodadura. Utilizando polímeros trans altos en compuestos de caucho de la banda de rodadura, se pueden fabricar neumáticos con características de desgaste mejoradas, resistencia al rasgado y bajo rendimiento de temperatura. Estos polímeros trans altos incluyen, trans-1,4-polibutadieno, termopolímeros de trans estireno-isopreno-butadieno, copolímeros de isopreno-butadieno y copolímeros de trans-estireno-butadieno.

La Patente estadounidense 6,103,842 expone un sistema de catalizador para la sintetización de un caucho estireno-butadieno altamente aleatorio con un alto contenido en trans por polimerización de la solución. El caucho estireno-butadieno hecho por el proceso de la patente estadounidense 6,103,842 puede ser utilizado en cauchos de banda de rodadura que presentan características de desgaste mejoradas. El sistema de catalizador descrito por la patente estadounidense 6,103,842 consiste esencialmente en (a) un compuesto de organolitio, (b) un alcóxido de metal de grupo IIa y (c) un alcóxido de litio. La Patente estadounidense 6,103,842 además expone un proceso para la sintetización de un caucho estireno-butadieno aleatorio con un bajo contenido en vinilo por un proceso que comprende la copolimerización de estireno y 1,3-butadieno bajo condiciones isotérmicas en un solvente orgánico en presencia de un sistema de catalizador que consiste esencialmente en (a) un compuesto de organolitio, (b) un alcóxido de metal de grupo IIa y (c) un alcóxido de litio.

La Patente estadounidense 4,996,273 expone un catalizador aniónico de polimerización altamente activo que contiene un compuesto de organolitio, un compuesto de bario, estroncio o calcio, y un compuesto de trialkilaluminio

que contiene al menos 13 átomos de carbono por molécula. Estos sistemas de catalizadores son proporcionados para producir polímeros de butadieno que tienen un alto contenido en 1,4-trans-dienilo.

US-A-4361682 expone un sistema catalítico comprendiendo etil diglicolato de bario que se indica para polimerizar butadieno a trans-polibutadieno al 79% en presencia de hidrógeno.

Resumen de la invención

Esta invención está basada en el descubrimiento inesperado de que un metal de grupo IIa la sal de bario de 2-N,N-dimetil amino etoxi etanol que contiene el sistema de catalizador que está compuesto de a) un compuesto de organolitio, (b) y (c) un compuesto de aluminio orgánico, catalizará la polimerización de monómeros de diolefina conjugada, tales como 1,3-butadieno e isopreno, en polímeros de caucho con un alto contenido en microestructura trans. El metal de grupo IIa que contiene los sistemas de catalizadores de esta invención puede también ser usado para copolimerizar uno o más monómeros de diolefina conjugada con monómeros de vinilo aromáticos en cauchos copoliméricos, tales como caucho estireno-butadieno. Caucho alto en trans-1,4-polibutadieno y caucho estireno-butadieno que es sintetizado usando el sistema de catalizador de esta invención es altamente útil en la preparación de compuestos de caucho para bandas de rodadura que presentan características de desgaste mejoradas, tales como compuestos de banda de rodadura que contienen altos niveles de sílice.

La presente invención también revela el proceso para sintetizar polímeros de caucho que tienen una microestructura alta en trans por un proceso que comprende la polimerización de un monómero de diolefina conjugado en un solvente orgánico en presencia de un sistema de catalizador que está compuesto de (a) un compuesto de organolitio, (b) la sal de bario de 2-N,N-dimetil aminoetoxi etanol y (c) un compuesto organometálico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de aluminio orgánico que contienen menos de 13 átomos de carbono y compuestos de organomagnesio.

La presente invención también expone un sistema de catalizador que está compuesto de (a) un compuesto de organolitio, (b) la sal de bario de 2-N,N-dimetil amino etoxi etanol, y (c) un compuesto organometálico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de aluminio orgánico que contienen menos de 13 átomos y compuestos de organomagnesio.

Descripción detallada de la invención

Las polimerizaciones de la presente invención normalmente se efectuarán en un solvente de hidrocarburo que puede ser uno o más compuestos aromáticos, parafínicos o cicloparafínicos. Estos solventes normalmente contienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula y serán líquidos según las condiciones de la polimerización. Algunos ejemplos representativos de solventes adecuados orgánicos incluyen pentano, isooctano, ciclohexano, metilciclohexano, isoheptano, n-heptano, N-octano, N-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, dietilbenceno, isobutilbenceno, éter de petróleo, queroseno, alcoholes de petróleo, nafta de petróleo, solos o en aditivo.

En las polimerizaciones de la solución de esta invención, normalmente habrá del 5 al 30 por ciento en peso de monómeros en el medio de polimerización. Estos medios de polimerización son, por supuesto, compuestos del solvente orgánico y monómeros. En la mayoría de los casos, será preferido que el medio de polimerización contenga del 10 al 25 por ciento en peso de monómeros. Es generalmente más preferido que el medio de polimerización contenga del 15 al 20 por ciento en peso de monómeros.

Los cauchos de estireno-butadieno de la solución hechos utilizando el sistema de catalizador y la técnica de esta invención están compuestos de unidades de repetición que están derivadas de los monómeros de diolefina conjugados y opcionalmente monómeros de vinilo aromáticos, tales como estireno. Los cauchos estireno-butadieno hechos utilizando el sistema de catalizador de esta invención normalmente contienen del 2 por ciento en peso al 50 por ciento en peso de estireno y del 50 por ciento en peso al 98 por ciento en peso de 1,3-butadieno. No obstante, en algunos casos, la cantidad de estireno incluida será tan baja como del 1 por ciento en peso. El caucho estireno-butadieno más normalmente contiene del 3 por ciento en peso al 30 por ciento en peso de estireno y del 70 por ciento en peso al 97 por ciento en peso de 1,3-butadieno. El caucho estireno-butadieno preferiblemente contiene del 3 por ciento en peso al 25 por ciento en peso de estireno y del 75 por ciento en peso al 97 por ciento en peso de 1,3-butadieno.

Las resinas del copolímero de estireno-butadieno que contienen del 50 por ciento en peso al 95 por ciento en peso de estireno y del 5 por ciento en peso al 50 por ciento en peso de 1,3-butadieno pueden también ser sintetizadas utilizando los sistemas de catalizadores de esta invención. Tales copolímeros que tienen temperaturas de transición del estado vítreo en la gama de 7°C a 70°C pueden ser usados como resinas de tóner.

En los cauchos de estireno-butadieno de esta invención que contienen menos del 30 por ciento en peso de estireno combinado, la distribución de unidades de repetición derivadas de estireno y butadieno es esencialmente aleatoria. El término "aleatorio" como se utiliza en este caso significa que menos del 10 por ciento de la cantidad total de unidades de repetición derivadas de estireno están en bloques que contienen más de cinco unidades de repetición de estireno. En otras palabras, más del 90 por ciento de las unidades de repetición derivadas de estireno están en bloques que contienen cinco unidades de repetición o menos. Aproximadamente el 20% de las unidades de repetición derivadas de estireno estará en bloques que contienen sólo una unidad de repetición de estireno. Estos bloques que contienen una unidad de repetición de estireno están limitados en ambos lados por unidades de repetición que están derivadas de 1,3-butadieno.

En cauchos de estireno-butadieno que contienen menos del 20 por ciento en peso de estireno combinado que están hechos con el sistema de catalizador de esta invención, menos del 4 por ciento de la cantidad total de unidades de repetición derivadas de estireno está en bloques que contienen cinco unidades de repetición de estireno o más. En otras palabras, más del 96 por ciento de las unidades de repetición derivadas de estireno están en bloques que contienen menos de cinco unidades de repetición. En estos cauchos de estireno-butadieno, sobre el 25 por ciento de unidades de repetición derivadas de estireno estará en bloques que contienen sólo una unidad de repetición de estireno, sobre el 60 por ciento de las unidades de repetición derivadas de estireno estará en bloques que contienen menos de 3 unidades de repetición y sobre el 90 por ciento de las unidades de repetición derivadas de estireno estará en bloques que contienen 4 unidades de repetición o menos.

En cauchos de estireno-butadieno que contienen menos del 10 por ciento en peso de estireno combinado que están hechos con el sistema de catalizador de esta invención, menos del 1 por ciento de la cantidad total de las unidades de repetición derivadas de estireno están en bloques que contienen 5 unidades de repetición de estireno o más. En otras palabras, más del 99 por ciento de las unidades de repetición derivadas de estireno están en bloques que contienen 4 unidades de repetición o menos. En estos cauchos de estireno-butadieno, al menos aproximadamente el 50 por ciento de unidades de repetición derivadas de estireno estará en bloques que contienen sólo una unidad de repetición de estireno y sobre aproximadamente el 85 por ciento de las unidades de repetición derivadas de estireno estará en bloques que contienen menos de 3 unidades de repetición.

Los copolímeros de estireno-butadieno de esta invención también tienen una composición consistente en todas sus cadenas poliméricas. En otras palabras, el contenido de estireno del polímero será el mismo del principio al final de la cadena polimérica. Ningún segmento de como mínimo 100 unidades de repetición dentro del polímero tendrá un contenido de estireno que difiera del contenido de estireno total del polímero de más del 10 por cien. Tales copolímeros de estireno-butadieno normalmente no contienen segmentos que tengan una longitud de como mínimo 100 unidades de repetición que tengan un contenido de estireno que difiera del contenido de estireno total del polímero de más del 5 por ciento. Adicionalmente, los copolímeros de estireno-butadieno de esta invención que tengan un contenido de estireno combinado de como mínimo el 42 por ciento son solubles en solventes de hexano mezclados.

Las polimerizaciones de esta invención son iniciadas añadiendo dicho metal de bario que contiene el sistema de catalizador a un medio de polimerización que contiene los monómeros que deben ser polimerizados. Tal polimerización puede llevarse a cabo utilizando técnicas discontinuas, semicontinuas o continuas.

Los compuestos de organolitio que pueden ser empleados en el proceso de esta invención incluyen los tipos de iniciador monofuncionales y multifuncionales conocidos para polimerizar los monómeros de diolefina conjugada. Los iniciadores de organolitio multifuncionales pueden ser bien compuestos de organolitio específicos o pueden ser tipos multifuncionales que no son necesariamente compuestos específicos sino que representan composiciones reproducibles de funcionalidad regulable. El iniciador organolítico puede también ser un compuesto funcional.

La elección del iniciador puede ser determinada por el grado de ramificación y el grado de elasticidad deseada para el polímero, y la naturaleza de la materia prima. Con respecto a la materia prima empleada como la fuente de dieno conjugado, por ejemplo, los tipos de iniciador multifuncionales generalmente son preferidos cuando una corriente de dieno de baja concentración es al menos una parte de la materia prima, puesto que algunos componentes presentes en la corriente de dieno de baja concentración no purificada pueden tender a reaccionar con enlaces de litio de carbono para desactivar la actividad del compuesto de organolitio, de manera que necesite la presencia de funcionalidad de litio suficiente para anular tales efectos.

Los compuestos de organolitio multifuncionales que pueden ser usados incluyen aquellos preparados al reaccionar un organomonolitio compuesto con una multivinilfosfina o con un multivinilsilano, tal reacción preferiblemente estando realizada en un diluyente inerte tal como un hidrocarburo o una mezcla de un hidrocarburo y un mineral orgánico polar. La reacción entre el multivinilsilano o la multivinilfosfina y el compuesto de organomonolitio puede resultar en un precipitado que puede ser solubilizado, si se desea, añadiendo un monómero de solubilización tal como un dieno conjugado o compuesto de monovinilo aromático, después de la reacción de los componentes primarios. De forma alternativa, la reacción puede ser realizada en presencia de una cantidad menor del monómero de solubilización. Las cantidades relativas del compuesto de organomonolitio y el multivinilsilano o la multivinilfosfina preferiblemente deberían estar en la gama de 0,33 a 4 moles de compuesto de organomonolitio por mol de grupos de vinilo presente en el multivinilsilano o la multivinilfosfina empleados. Debe ser notado que tales iniciadores multifuncionales son comúnmente usados como mezclas de compuestos mejor que como compuestos individuales específicos.

Compuestos de organomonolitio ejemplares incluyen etil litio, isopropil litio, N-butillitio, sec butillitio, N-heptillitio, terc-octil litio, N-eicosil litio, fenil litio, 2-naftillitio, 4-butilfenillitio, 4-tolillitio, 4-fenilbutillitio, y ciclohexil litio.

Compuestos de multivinilsilano ejemplares incluyen tetravinilsilano, metiltrivinilsilano, dietildivinilsilano, di-N-dodecildivinilsilano, ciclohexiltrivinilsilano, feniltrivinilsilano, benciltrivinilsilano, (3-etilciclohexil) y (3-n-butilfenil) divinilsilano.

Compuestos de multivinilfosfina ejemplares incluyen trivinilfosfina, metildivinilfosfina, dodecildivinilfosfina, fenildivinilfosfina, y ciclooctildivinilfosfina.

Otros iniciadores de polimerización multifuncionales pueden ser preparados utilizando un compuesto de organomonolitio, además junto con un compuesto multivinilaromático y bien un compuesto de dieno conjugado o monovinilaromático o ambos. Estos ingredientes pueden ser cargados inicialmente, normalmente en presencia de un hidrocarburo o una mezcla de un hidrocarburo y un mineral orgánico polar como un diluyente. De forma alternativa, un iniciador de polimerización multifuncional puede ser preparado en un proceso en dos etapas al reaccionar el compuesto de organomonolitio con un dieno conjugado o aditivo de compuesto aromático de monovinilo y luego añadiendo el compuesto aromático de multivinilo. Cualquiera de los dienos conjugados o compuestos aromáticos de monovinilo descritos pueden ser empleados. La proporción de dieno conjugado o aditivo de compuesto aromático de monovinilo empleado preferiblemente debería estar en la gama de 2 a 15 moles de compuesto polimerizable por mol de compuesto de organolitio. La cantidad de compuesto multivinilaromático empleado preferiblemente debería estar en la gama de 0,05 a 2 moles por mol de compuesto de organomonolitio.

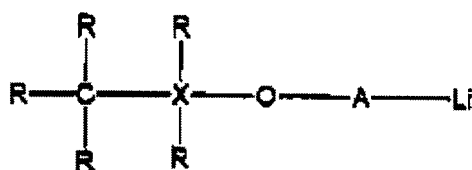
Los compuestos aromáticos de multivinilo ejemplares incluyen 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno, 1,4-divinilbenceno, 1,2,4-trivinilbenceno, 1,3-divinilnaftaleno, 1,8-divinilnaftaleno, 1,3,5-tivinilnaftaleno, 2,4-divinilbifenilo, 3,5,4'-trivinilbifenilo, m-diisopropenil benceno, p-diisopropenil benceno, y 1,3-divinil-4,5,8-tributilnaftaleno. Hidrocarburos aromáticos de divinilo que contienen hasta 18 átomos de carbono por molécula son preferidos, particularmente divinilbenceno como el orto, meta o para isómero, y divinilbenceno comercial, que es una mezcla de los tres isómeros, y otros compuestos tales como los etil estirenos, también es bastante satisfactorio.

Otros tipos de compuestos de litio multifuncionales pueden ser empleados tales como aquellos preparados poniendo en contacto un compuesto de sec o terc-organomonolitio con 1,3-butadieno, en una proporción de 2 a 4 moles del compuesto de organomonolitio por mol del 1,3-butadieno, en ausencia de material polar añadido en este caso, con la puesta en contacto preferiblemente siendo realizada en un diluyente de hidrocarburo inerte, aunque la puesta en contacto sin el diluyente puede ser empleada si se desea.

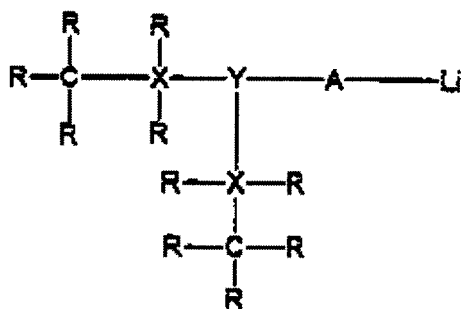
De forma alternativa, los compuestos de organolitio específicos pueden ser empleados como iniciadores, si se desea, en la preparación de polímeros conforme a la presente invención. Estos pueden estar representados por $R(Li)_x$ donde R representa un radical hidrocarbilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y donde x es un número entero de 1 a 4. Los compuestos de organolitio ejemplares son metil litio, isopropil litio, N-butillitio, sec-butillitio, hexillitio, terc-octil litio, n-decil litio, fenil litio, 1-naftillitio, 4-butilfenillitio, p-tolil litio, 4-fenilbutillitio, ciclohexil litio, 4-butilciclohexillitio, 4-ciclohexilbutillitio, dilitiometano, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiociclohexano, 1,4-dilitio-2-butano, 1,8-dilitio-3-deceno, 1,2-dilitio-1,8-difeniloctano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitionaftaleno, 9,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano, y 4,4'-dilitiobifenilo.

El compuesto de organolitio puede ser un compuesto de litio protegido funcional de alquilsililoxi como se describe en la patente estadounidense 60/234,686.

Por ejemplo, el iniciador puede ser un iniciador de litio funcional protegido con alquilsililoxi de la fórmula estructural: (a):

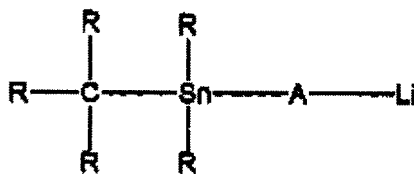


donde X representa un elemento de grupo IVA seleccionado del grupo que consiste en carbono, germanio, y estaño, donde n representa un número entero de 1 a 10, donde R representa grupos alquilo que pueden ser los mismos o diferentes, donde los grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono, y donde A representa un grupo alquileo; o (b):

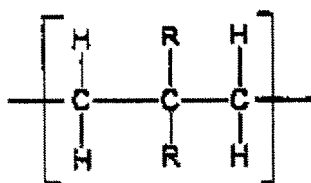


ES 2 316 507 T3

donde X representa un elemento de grupo IVa seleccionado del grupo que consiste en carbono, germanio, y estaño, donde Y representa fósforo o nitrógeno, donde n representa un número entero de 1 a 10, donde R representa grupos alquilo que pueden ser los mismos o diferentes, donde los grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono, y donde A representa un grupo alquileo; o (c):

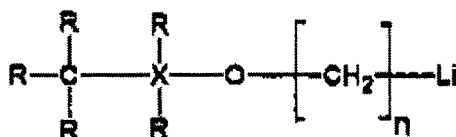


donde R representa grupos alquilo que pueden ser los mismos o diferentes y donde los grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono, y donde A representa un grupo alquileo. El grupo alquileo puede ser de cadena recta o ramificada. Por ejemplo, A puede representar un grupo alquileo de cadena recta de la fórmula estructural $-(\text{CH}_2)_n-$ o puede representar un grupo alquileo ramificado, tal como:

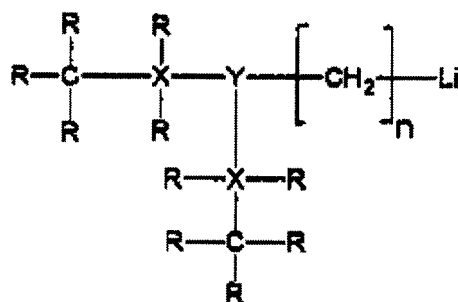


donde R representa grupos alquilo que pueden ser los mismos o diferentes, y donde los grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono. R normalmente representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Se prefiere que R represente grupos metilo.

El iniciador de litio funcional protegido con alquilsililoxi usado en la práctica de esta invención normalmente será de la fórmula estructural:



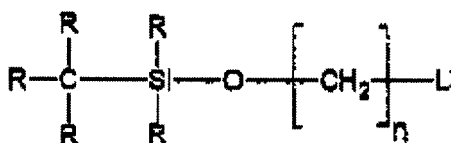
donde X representa un elemento de grupo IVa seleccionado del grupo que consiste en carbono, silicio, germanio, y estaño, donde n representa un número entero de 1 a 10, donde R representa grupos alquilo que pueden ser los mismos o diferentes y donde los grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono, o un compuesto de litio funcional protegido con alquilsililoxi de la fórmula estructural:



donde X representa un elemento de grupo IVa seleccionado del grupo que consiste en carbono, silicio, germanio, y estaño, donde Y representa fósforo o nitrógeno, donde n representa un número entero de 1 a 10, donde R representa grupos alquilo que pueden ser los mismos o diferentes y donde los grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono. Estos polímeros de caucho por consiguiente normalmente contendrán un extremo de cadena de litio "vivo".

ES 2 316 507 T3

Es normalmente preferido que el iniciador de litio funcional protegido con alquilsililoxi sea de la fórmula estructural:

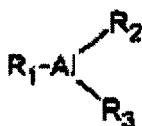


donde n representa un número entero de 1 a 10, donde R representa grupos alquilo que pueden ser los mismos o diferentes, y donde los grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

La sal de bario de la presente invención es de la fórmula estructural:



Los compuestos de aluminio orgánico que pueden ser usados en los sistemas de catalizadores de esta invención son normalmente de la fórmula estructural:



donde R1 es seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo (incluyendo cicloalquilo), grupos arilo, grupos alcarilo, grupos arilalquilo e hidrógeno; R2 y R3 estando seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo (incluyendo cicloalquilo), grupos arilo, grupos alcarilo y grupos arilalquilo. R1, R2, y R3 normalmente representan grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono. Algunos ejemplos representativos de compuestos de aluminio orgánico que pueden ser utilizados son hidruro de dietil aluminio, hidruro de di-N-propil aluminio, hidruro de di-n-butil aluminio, hidruro de diisobutil aluminio, hidruro de difenil aluminio, hidruro de di-p-tolil aluminio, hidruro de dibencil aluminio, hidruro de fenil etil aluminio, hidruro de fenil-n-propil aluminio, hidruro de p-tolil etil aluminio, hidruro de p-tolil n-propil aluminio, hidruro de p-tolil isopropil aluminio, hidruro de bencil etil aluminio, hidruro de bencil n-propil aluminio e hidruro de bencil isopropil aluminio, trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-n-propil aluminio, triisopropil aluminio, tri-n-butil aluminio, triisobutil aluminio, tripentil aluminio, trihexil aluminio, triciclohexil aluminio, trioctil aluminio, trifenil aluminio, tri-p tolil aluminio, tribencil aluminio, etil difenil aluminio, etil di-p-tolil aluminio, etil dibencil aluminio, dietil fenil aluminio, dietil p-tolil aluminio, dietil bencil aluminio y otros compuestos de trialuminio orgánico. Los compuestos de organoaluminio preferidos incluyen tridodecilaaluminio, tri-n-octilaaluminio, tri-n-decilaaluminio, trietil aluminio (TEAL), tri-n-propil aluminio, triisobutil aluminio (TIBAL), trihexil aluminio y hidruro de diisobutil aluminio (DIBA-H).

El compuesto de organoaluminio contendrá preferiblemente menos de 13 átomos de carbono. Tales compuestos de organoaluminio incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-iso-propilaluminio, tri-iso butilaluminio, tri-t-butilaluminio, y tri-n-butilaluminio.

La proporción molar del compuesto de organoaluminio al metal de grupo IIa, la sal normalmente estará en la gama de 0,1:1 a 20:1 y preferiblemente estará en la gama de 0,5:1 a 15:1. La proporción molar del compuesto de organoaluminio al metal de grupo IIa, la sal estará más preferiblemente en la gama de 1:1 a 8:1 y de la forma más preferible estará en la gama de 2:1 a 6:1.

La proporción molar del compuesto de organolitio al metal de grupo IIa, la sal normalmente estará en la gama de 0,1:1 a 20:1 y preferiblemente estará en la gama de 0,5:1 a 15:1. La proporción molar del compuesto de organolitio al metal de grupo IIa, la sal estará más preferiblemente en la gama de aproximadamente 1:1 a 6:1 y de la forma más preferible estará en la gama de 2:1 a 4:1.

El compuesto de organolitio normalmente estará presente en el medio de polimerización en una cantidad que está en la gama de 0,01 a 1 phm (partes por 100 partes en peso de monómero). En la mayoría de los casos, de 0,01 phm a 0,1 phm del compuesto de organolitio serán utilizadas siendo preferido utilizar de 0,025 phm a 0,07 phm del compuesto de organolitio en el medio de polimerización.

ES 2 316 507 T3

La temperatura de polimerización utilizada puede variar sobre una amplia gama de temperatura de 20°C a 180°C. En la mayoría de los casos, se utilizará una temperatura dentro de la gama de 40°C a 120°C. Es normalmente lo más preferido que la temperatura de polimerización esté en la gama de 70°C a 100°C. La presión usada normalmente será suficiente para mantener una fase sustancialmente líquida según las condiciones de la reacción de polimerización.

La polimerización es realizada durante una duración de tiempo suficiente para permitir una polimerización sustancialmente completa de los monómeros. En otras palabras, la polimerización es normalmente realizada hasta que se logran conversiones altas. La polimerización puede después ser terminada usando una técnica estándar. La polimerización puede ser terminada con un tipo de desacoplamiento convencional de terminador, tal como agua, un ácido, o un alcohol inferior, o con un agente de acoplamiento.

Los agentes de acoplamiento pueden ser usados para mejorar las características de fluidez en frío del caucho y resistencia a la rodadura de neumáticos hechos a partir del mismo. También conduce a mejor procesabilidad y otras propiedades provechosas. Una amplia variedad de compuestos adecuados para este tipo de objetivos puede ser empleada.

Algunos ejemplos representativos de agentes de acoplamiento adecuados incluyen: compuestos multivinilaromáticos, multiepóxidos, multiisocianatos, multiiminas, multialdehídos, multiacetonas, multihaluros, multianhidriduros, multiésteres que son los ésteres de polialcoholes con ácidos monocarboxílicos, y los diésteres que son ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos dicarboxílicos.

Ejemplos de compuestos multivinilaromáticos adecuados incluyen divinilbenceno, 1,2,4-trivinilbenceno, 1,3-divinilnaftaleno, 1,8-divinilnaftaleno, 1,3,5-trivinilnaftaleno, y 2,4-divinilbifenilo. El hidrocarburo divinilaromáticos son preferidos, particularmente divinilbenceno en su isómero de forma orto, meta o para. El divinilbenceno comercial que es una mezcla de los tres isómeros y otros compuestos es bastante satisfactorio.

Mientras que cualquier multiepóxido puede ser usado, se prefieren líquidos puesto que son manejados más fácilmente y forman un núcleo relativamente pequeño para el polímero radial. Especialmente preferido entre los multiepóxidos son los polímeros de hidrocarburo epoxidado tales como los polibutadienos líquidos epoxidados y los aceites vegetales epoxidados tales como aceite de soja epoxidado y aceite de linaza epoxidado. Otros compuestos epoxídicos tales como 1,2,5,6,9,10-triepoxidecano también pueden ser usados.

Ejemplos de multiisocianatos adecuados incluyen benceno-1,2,4-triisocianato, naftaleno-1,2,5,7-tetraisocianato, y similares. Es especialmente adecuado un producto comercialmente disponible conocido como PAPI-1, un poliariilpoliisocianato con un promedio de tres grupos de isocianato por molécula y un peso molecular promedio de 380. Tal compuesto puede ser visualizado como una serie de anillos de benceno sustituido con isocianato unidos a través de enlaces de metileno.

Las multiiminas, que son también conocidas como compuestos de multiaziridinilo, preferiblemente son aquellas que contienen tres o más anillos de aziridina por molécula. Ejemplos de tales compuestos incluyen los óxidos o sulfuros de triaziridinil fosfina tales como óxido de tri(1-ariridinil)fosfina, óxido tri(2-metil-1-ariridinil)fosfina, y sulfuro de tri(2-etil-3-decil-1-ariridinil)fosfina.

Los multialdehídos están representados por compuestos tales como 1,4,7-naftaleno tricarboxialdehído, 1,7,9-antraceno tricarboxialdehído, 1,1,5-pentano tricarboxialdehído y multialdehído similar conteniendo compuestos alifáticos y aromáticos. Las multiacetonas pueden estar representadas por compuestos tales como 1,4,9,10-antracenoteron, o 2,3-diacetonilciclohexanona. Ejemplos de multianhidridos incluyen dianhidruro piromelítico, y copolímeros de anhidruro maléico-estireno.

Ejemplos de diésteres y multiésteres incluyen dietiladipato, trietil citrato, 1,3,5-tricarbetoibenceno, dietil fatalato, y etil benzoato.

Los multihaluros preferidos son tetrahaluros de silicio (tales como tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio y tetrayoduro de silicio) y los trihalosilanos (tales como trifluorosilano, triclorosilano, tricloroetilsilano, y tribromobencilsilano). También son preferidos los hidrocarburos sustituidos con multihalógeno, tales como 1,3,5-tri(bromometil)benceno, y 2,4,6,9-tetracloro-3,7-decadieno, donde el halógeno es fijado a un átomo de carbono que es alfa para un grupo activador tal como un enlace de éter, un grupo carbonílico o un enlace doble de carbono-a-carbono. Sustituyentes inertes respecto a los átomos de litio en el polímero terminalmente reactivo pueden también estar presentes en los compuestos activos conteniendo halógeno. De forma alternativa, otros grupos adecuados reactivos diferentes del halógeno según se ha descrito anteriormente pueden estar presentes.

Ejemplos de compuestos que contienen más de un tipo de grupo funcional incluyen 1,3-dicloro-2-propanona, 2,2-dibromo-3-decanona, 3,5,5-trifluoro-4-octanona, 2,4-dibromo-3-pentanona, 1,2,4,5-diepoxi-3-pentanona, 1,2,4,5-diepoxi-3-hexanona, 1,2,11,12-diepoxi-8-pentadecanona, y 1,3,18,19-diepoxi-7,14-eicosanodiona.

Además de los multihaluros de silicio como se ha descrito anteriormente, otros multihaluros metálicos, particularmente aquellos de estaño, plomo o germanio, también pueden ser fácilmente empleados como agentes de acoplamiento y de ramificación. Duplicados bifuncionales de estos agentes también pueden ser empleados, por lo que resulta un polímero lineal mejor que un polímero ramificado. Agentes de acoplamiento mezclados que contienen ambos multihaluros de silicio y multihaluros de estaño pueden también ser usados.

En general, y de forma ejemplar, una gama de 0,01 a 4,5 miliequivalentes de agente de acoplamiento son empleados por 100 gramos de monómero. Se prefiere utilizar 0,01 a 1,5 miliequivalentes del agente de acoplamiento por 100 gramos de monómero para obtener la viscosidad de Mooney deseada. Las cantidades más grandes tienden a resultar en la producción de polímeros que contienen grupos terminalmente reactivos o un acoplamiento insuficiente. Un equivalente de agente de tratamiento por equivalente de litio es considerado cantidad óptima para una ramificación máxima, si este resultado es deseado en la cadena de producción. El agente de acoplamiento puede ser añadido en la solución de hidrocarburo (p. ej., en ciclohexano) al aditivo de polimerización en el reactor final con mezcla adecuada para la distribución y reacción.

Después de que la copolimerización haya sido completada, el elastómero de estireno-butadieno puede ser recuperado del solvente orgánico. El caucho estireno-butadieno puede ser recuperado del solvente orgánico y residuo por medios tales como decantación, filtración, centrifugación y similares. Es frecuentemente deseable precipitar el polímero del solvente orgánico por la adición de alcoholes inferiores que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono a la solución polimérica. Alcoholes adecuados inferiores para precipitación del polímero segmentado del cemento polimérico incluyen metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol propílico normal y alcohol t-butílico. La utilización de alcoholes inferiores para precipitar el caucho del cemento polimérico también "mata" al polímero vivo inactivando los grupos terminales de litio. Después de que el polímero es recuperado de la solución, se puede emplear la extracción de vapor para reducir el nivel de compuestos volátiles orgánicos en el caucho.

Hay beneficios valiosos asociados a la utilización de los polímeros de caucho hechos con dicha sal de bario que contienen sistemas de catalizadores de esta invención en compuestos de bandas de rodadura. Por ejemplo, el caucho estireno-butadieno hecho con dicho sistema de catalizador de sal de bario de esta invención puede ser mezclado con caucho natural para hacer compuestos de banda de rodadura para neumáticos para turismos que presentan resistencia a la rodadura excelente, tracción, desgarrar, y características de desgaste de la banda de rodadura. En los casos donde el desgaste de banda de rodadura es de gran importancia, se puede incluir también en la mezcla un alto contenido de cis-1,4-polibutadieno. En cualquier caso, los cauchos estireno-butadieno de esta invención se pueden utilizar para mejorar la tracción, desgaste de la banda de rodadura y resistencia a la rodadura de neumáticos hechos con los mismos.

Esta invención está ilustrada por los siguientes ejemplos. A menos que se indique específicamente lo contrario, las partes y porcentajes son dados en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

La sal de bario de 2-(2-(dimetil amino)etoxil)etanol fue preparada en este experimento.

En el procedimiento usado, un matraz redondo de cinco litros equipado con un agitador y condensador de agua fue cargado con tres litros de etilbenceno con un punto de ebullición de 136°C. Luego 2,00 moles de 2-(2-(dimetil amino)etoxil)etanol fueron añadidos al matraz seguido de la adición de 171,34 gramos (un mol) de hidróxido bórico. La mezcla fue luego calentada y hecha refluir hasta que todo el agua fuera eliminada por destilación azeotrópica con etilbenceno (dos moles o 36,00 ml). La solución tácnica clara contenía la sal de bario de di(etilenglicol) etil éter, Ba-(O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-N-(CH₃)₂)₂. La solución fue titulada con ácido clorhídrico normal para determinar su normalidad. Esta solución fue usada para hacer trans-polibutadieno con un punto de fusión de 10°C a 40°C y con una temperatura de transición vítrea (T_g) de -93°C.

Ejemplos 2-4

En esta serie de experimentos la sal de bario de 2-N,N-dimetil amino etoxi etanol (Ba-N,N-DMEE), TOA y N-BuLi en una proporción de 1/4/3 fue usada para polimerizar el monómero de 1,3-butadieno. Se hicieron experimentos a 65°C, 75°C y 90°C con un peso molecular promedio en número objetivo (M_n) siendo 100.000. A 90°C, el M_n fue sólo 60.000, mientras que a 65°C, el M_n fue mucho más alto, casi alcanzando el objetivo. El M_n de la ejecución a 75°C fue intermedio de las otras dos. Los resultados de la ejecución a 65°C y 75°C muestran dos fusiones en la calorimetría por análisis diferencial. A 65°C y 75°C la temperatura de transición vítrea (T_g) está oculta por las fusiones grandes. La energía de activación para este sistema fue 16,76 kcal/mol.

ES 2 316 507 T3

Características poliméricas para experimentos 2-4

Experimento	Polímero	Bario	Ba/TOA/ n-BuLi	Temp. ejecución (°C)	Mn	Tg (°C)	Tm(°C)
2	PBd	Ba-N,N-DMEE	1/4/3	90	60.580	-91.5	32.20
3	PBd	Ba-N,N-DMEE	1/4/3	75	76.750		41.05 62.86
4	PBd	Ba-N,N-DMEE	1/4/3	65	92.440		45.13 76.94

Datos de RMN para experimentos 2-4

Exper. Num.	Trans-1,4-BD	Cis-1,4-BD	1,2-BD	Estireno
2	88,1	9,7	2,2	-
3	74,5	20,1	5,4	-
4	81,2	14,3	4,5	-

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citada por el solicitante ha sido recopilada exclusivamente para la información del lector. No forma parte del documento de patente europea. La misma ha sido confeccionada con la mayor diligencia; la OEP sin embargo no asume responsabilidad alguna por eventuales errores u omisiones.

Documentos de patentes citados en la descripción

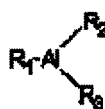
- US 5284927 A [0004]
- US 5534592 A [0005]
- US 5100965 A [0006] [0007]
- US 6103842 A [0008] [0008] [0008] [0008]
- US 4996273 A [0009]
- US 4361682 A [0010]
- US 60234686 B [0033]

REIVINDICACIONES

1. Sistema de catalizador que comprende un compuesto de organolitio, la sal de bario de 2-N,N-dimetil amino etoxi etanol, y un compuesto organometálico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de organoaluminio que contienen menos de 13 átomos de carbono y compuestos de organomagnesio.

2. Sistema de catalizador como se especifica en la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que el compuesto organometálico es un compuesto de organoaluminio; y el compuesto de organolitio es un compuesto de organomonolitio; donde la proporción molar del compuesto de organoaluminio a la sal de bario está en la gama de 0,1:1 a 20:1. y donde la proporción molar del compuesto de organolitio a la sal de bario está en la gama de 0,1:1 a 20:1.

3. Sistema de catalizador como se especifica en la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** por el hecho de que el compuesto de organoaluminio es de la fórmula estructural:

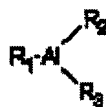


donde R_1 está seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos alcarilo, grupos arilalquilo y átomos de hidrógeno, y donde R_2 y R_3 están seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos alcarilo y grupos arilalquilo.

4. Proceso para sintetizar polímeros de caucho que tienen una microestructura trans elevada por un proceso comprendiendo la polimerización de un monómero de diolefina conjugada en un solvente orgánico a una temperatura que está en la gama de 40°C a 120°C en presencia de un sistema de catalizador que comprende un compuesto de organolitio, (b) la sal de bario de 2-N,N-dimetil amino etoxi etanol, y un compuesto organometálico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de organoaluminio que contienen menos de 13 átomos de carbono y compuestos de organomagnesio.

5. Proceso como se especifica en la reivindicación 4, **caracterizado** por el hecho de que el compuesto organometálico es un compuesto de organoaluminio; y el compuesto de organolitio es un compuesto de organomonolitio; donde la proporción molar del compuesto de organoaluminio a la sal de bario está en la gama de 0,1:1 a 20:1. y donde la proporción molar del compuesto de organolitio a la sal de bario está en la gama de 0,1:1 a 20:1.

6. Proceso como se especifica en la reivindicación 4 o 5, **caracterizado** por el hecho de que el compuesto de organoaluminio es de la fórmula estructural:



donde R_1 es seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos alcarilo, grupos arilalquilo y átomos de hidrógeno, y donde R_2 y R_3 son seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos alcarilo y grupos arilalquilo.