

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 296**

51 Int. Cl.:

C08F 2/42 (2006.01)

C08F 136/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08252614 .6**

96 Fecha de presentación: **01.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2022804**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2009**

54

Título: **COMPUESTOS DE POLIHIDROXI COMO AGENTES DE INTERRUPCIÓN DE
POLIMERIZACIÓN.**

30

Prioridad:
07.08.2007 US 890591

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.12.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.12.2011

73

Titular/es:
**BRIDGESTONE CORPORATION
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP**

72

Inventor/es:
**Luo, Steven;
Tartamella, Timothy L.;
Smale, Mark W.;
McCauley, Kevin M. y
Chen, Zhong-Ren**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 371 296 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de polihidroxi como agentes de interrupción de polimerización

Campo técnico

5 Una o más realizaciones de la presente invención van destinadas al uso de compuestos de polihidroxi como agentes de interrupción de procedimientos de polimerización

Antecedentes de la invención

10 Se pueden producir polímeros por medio de polimerización en solución, en la que el monómero se polimeriza en un disolvente inerte o en un diluyente. El disolvente puede servir para solubilizar los reactantes y los productos, actuar como vehículo para los reactantes y los productos, contribuir a la transferencia de calor de la mezcla de polimerización y ayudar a moderar la velocidad de polimerización. El disolvente puede permitir una agitación más sencilla y la transferencia de la mezcla de polimerización (también denominada cemento). No obstante, la presencia del disolvente puede generar un número de dificultades. El disolvente se puede separar del caucho y posteriormente se puede reciclar para su reutilización o de otro modo se puede eliminar. El coste de recuperación y reciclaje del disolvente se añade al coste de producir el caucho, y existe el riesgo de que el disolvente reciclado después de la purificación pueda todavía retener algunas impurezas que envenenen el catalizador de polimerización. Además, algunos disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos, pueden incrementar la preocupación desde el punto de vista ambiental. Además, la pureza del producto de polímero se puede ver afectada si existen dificultades a la hora de retirar el disolvente.

20 También se pueden producir polímeros por medio de polimerización en bloque (también denominada polimerización en masa), en la que al monómero se polimeriza en ausencia de en ausencia considerable de cualquier disolvente, y de hecho, el propio monómero actúa como diluyente. Debido a que la polimerización en bloque se lleva a cabo considerablemente sin disolvente, existe menos riesgo de contaminación y se simplifica la separación del producto. La polimerización en bloque ofrece un número de ventajas económicas incluyendo un menor coste de capital para nueva capacidad de planta, menor coste energético para operar y menor personal para la operación. La característica de no utilizar disolvente proporciona ventajas desde el punto de vista ambiental, reduciéndose de este modo las emisiones y la contaminación de aguas residuales.

30 A pesar de sus muchas ventajas, la polimerización en bloque requiere un control estricto de la temperatura, y resulta también necesario un equipamiento de agitación complejo y resistente ya que la viscosidad del sistema de polimerización se puede hacer muy elevada. En ausencia de diluyente añadido, la viscosidad del cemento y los efectos de exoterma pueden hacer el control de la temperatura resulte difícil. Por consiguiente, pueden aparecer puntos calientes locales, dando lugar a degradación, formación de gel y/o decoloración del producto polimérico. En el caso extremo, la aceleración descontrolada de la velocidad de polimerización puede conducir a reacciones "autorreplicantes" desastrosas. Debido a estas dificultades, no se ha usado ampliamente la polimerización en bloque en la producción comercial de cauchos sintéticos.

35 Debido a la necesidad de controlar la viscosidad del cemento polimérico y la exoterma, se puede llevar a cabo la polimerización en bloque a una conversión de monómero considerablemente menor que 100 %, y el monómero restante se recicla. Como en el caso de la polimerización en solución, generalmente resulta necesario añadir un agente de interrupción a la mezcla de polimerización para inactiva las cadenas poliméricas reactivas, el catalizador y/o los componentes del catalizador antes del aislamiento y el secado del producto polimérico. Sin la adición del agente de interrupción, pueden tener lugar reacciones secundarias no deseadas tales como reticulación, acoplamiento y reacciones de oxidación, cuando el polímero en desarrollo o en pseudo-desarrollo y el catalizador activo o los componentes del catalizador quedan expuestos al aire durante el aislamiento y el secado del polímero.

45 Se han usado varios agentes de interrupción en la técnica anterior. Se han usado comúnmente agua, alcoholes y ácidos carboxílicos, pero pueden contaminar la corriente de monómero reciclado debido a sus bajos puntos de ebullición y a sus elevadas presiones de vapor. Para solucionar el problema de la contaminación del monómero, se pueden usar alcoholes de cadena larga tales como n-octanol y ácidos carboxílicos de cadena larga tales como ácido 2-etilhexanoico (EHA) y resina líquida destilada (DTO), que presentan puntos de ebullición más elevados y presiones de vapor más bajas. Desafortunadamente, debido a los elevados pesos moleculares de estos alcoholes de cadena larga y de los ácidos carboxílicos, con frecuencia se requieren grandes cantidades de agentes de interrupción para interrumpir de forma eficaz la mezcla de polimerización. Estas cantidades elevadas pueden dar lugar a la formación de cantidades elevadas de alcóxido de metal o de sales de carboxilato de metal como sustancias extrañas en el producto polimérico. La presencia de estas sustancias extrañas puede afectar de manera negativa a la velocidad de vulcanizado del caucho así como también a las propiedades de los vulcanizados de caucho. Por ejemplo, la presencia de cantidades elevadas de sales de metal puede dar lugar a unas propiedades de vulcanizado pobres.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para inactivar una mezcla de polimerización activa,

comprendiendo el procedimiento:

- (i) preparar un polímero de propagación mediante el empleo de un catalizador de coordinación dentro de la mezcla de polimerización activa, en el que la mezcla de polimerización activa comprende menos que 20 % en peso de disolvente, basado en el peso total de la mezcla; y
- 5 (ii) protonar el polímero de propagación introduciendo un compuesto de polihidroxi en la mezcla de polimerización activa que contiene el polímero de propagación, en el que el compuesto de polihidroxi presenta un peso molecular equivalente, definido por medio del peso molecular del compuesto de polihidroxi dividido entre el número de grupos hidroxilo por molécula, de menos que 80 g/mol y un punto de ebullición en exceso de 180 °C.

10 **Descripción detallada de realizaciones ilustrativas**

De acuerdo con una o más realizaciones de la presente invención, se introduce un compuesto de polihidroxi en una mezcla de polimerización activa. En una o más realizaciones, la mezcla de polimerización activa puede incluir un polímero, monómero sin reaccionar, catalizador, componentes de catalizador, residuo de catalizador, polímero funcionalizado de manera opcional o acoplado y disolvente de manera opcional.

- 15 En una o más realizaciones, la introducción del compuesto de polihidroxi en la mezcla de polimerización activa inactiva parcialmente la mezcla de polimerización. En otras realizaciones, la introducción del compuesto de polihidroxi en la mezcla de polimerización activa inactiva por completo la mezcla de polimerización. En una o más realizaciones, la inactivación de la mezcla de reacción activa puede incluir la detención de la polimerización del monómero. En determinadas realizaciones, la inactivación de la mezcla de polimerización activa puede incluir la desactivación del polímero de propagación, tal como el polímero en desarrollo o en pseudo-desarrollo, por medio de protonación u otras reacciones. En estas o en otras realizaciones, la inactivación de la mezcla de polimerización activa puede incluir un catalizador de desactivación, componentes de catalizador y/o un residuo de catalizador por medio de protonación u otras reacciones.

- 25 Debido a que los compuestos polihidroxi transportan dos o más grupos hidroxilo activos por molécula, se pueden emplear cantidades menores de compuestos polihidroxi para inactivar la mezcla de polimerización activa. Por tanto, en una o más realizaciones, el uso de compuestos de polihidroxi como agentes de inactivación proporciona de manera ventajosa composiciones poliméricas que contienen cantidades menores de sustancias extrañas que las composiciones poliméricas obtenidas mediante el empleo de compuesto de monohidroxi como agentes de interrupción. De igual forma, en una o más realizaciones, especialmente en los procedimientos de polimerización en los que se recicla el monómero sin reaccionar, se puede conseguir de manera eficaz la separación del monómero de los compuestos de polihidroxi aprovechando la ventaja de los elevados puntos de ebullición de los compuestos de polihidroxi, y por tanto se puede reducir la contaminación del monómero reciclado mediante los agentes de interrupción.

- 35 Se puede preparar la mezcla de polimerización activa por medio de procedimientos de polimerización conocidos en la técnica. Se pueden usar varios tipos de monómero, catalizador de coordinación y disolvente como ingredientes para preparar la mezcla de polimerización activa. La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no se encuentra limitada por la selección de ningún procedimiento de polimerización particular o ningún tipo de ingrediente usado para preparar la mezcla de polimerización.

- 40 En una o más realizaciones, los monómeros incluyen aquellos capaces de ser polimerizados por medio de mecanismos de polimerización en cadena. En realizaciones particulares, los monómeros incluyen monómeros de dieno conjugados opcionalmente junto con monómeros copolimerizables con monómeros de dieno conjugados. Ejemplos de monómeros de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, 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 y 2,4-hexadieno. Se pueden emplear mezclas de dos o más de los monómeros de dieno siguientes. Ejemplos de monómero copolimerizable con monómero de dieno incluyen un monómero aromático vinil-sustituido tal como estireno, p-metilestireno, α-metilestireno y vinilnaftaleno.

- 50 Los polímeros son especies poliméricas de propagación que son capaces de experimentar otra polimerización a través de la adición de monómero. Se incluyen polímeros capaces de experimentar otra polimerización en cadena. En una o más realizaciones, las especies poliméricas de propagación incluyen un anión o carga negativa en su término activo. Estos polímeros pueden incluir los iniciados por medio de un iniciador aniónico o catalizador de coordinación. En estas u otras realizaciones, las especies poliméricas de propagación pueden ser referidas como polímero en desarrollo o pseudo-desarrollo, o simplemente como polímero reactivo.

- 55 En una o más realizaciones, la mezcla de polimerización activa puede incluir de manera opcional polímeros funcionalizados o acoplados que contienen un residuo de agente de funcionalización. En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados no son capaces de experimentar otra polimerización por medio de la adición de monómero.

En una o más realizaciones, los catalizadores o catalizadores activos pueden incluir compuestos de metal o los productos de reacción (es decir, un residuo de catalizador) de compuestos de metal y/o co-catalizadores. Los

catalizadores, que también pueden ser referidos como iniciadores, pueden incluir los compuestos de metal que sean capaces de polimerizar monómeros por medio de mecanismos de polimerización en cadena. En la polimerización de coordinación, como en la presente invención, el catalizador activo puede incluir una o más especies organometálicas o sus productos de reacción.

5 Se emplea un catalizador de coordinación. Se piensa que los catalizadores de coordinación inician la polimerización del monómero por medio de un mecanismo que implica la coordinación o la formación de complejos con un centro de metal activo antes de la inserción del monómero en el interior de una cadena polimérica en desarrollo. Las características clave de los catalizadores de coordinación se han comentado en muchos libros (por ejemplo, Kuran, W., Principles of Coordination Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 2001) y artículos de revistas (por ejemplo, Mulhaupt, R., Macromolecular Chemistry and Physics 2003, volumen 204, páginas 289-327). Una característica ventajosa de los catalizadores de coordinación es su capacidad para proporcionar un control estereoquímico de las polimerizaciones y por tanto para producir polímeros estereo-regulares. Como es sabido en la técnica, existen numerosos procedimientos para producir catalizadores de coordinación, pero al final los procedimientos generan un intermedio activo que es capaz de coordinarse con el monómero e insertar el monómero en el interior de un enlace covalente entre un centro de metal activo y una cadena polimérica en desarrollo. Se piensa que la polimerización por coordinación de dienos conjugados tiene lugar a través de intermedios y complejos alilo-pi. Los catalizadores de coordinación pueden ser sistemas de uno, dos, tres o multi-componente. En una o más realizaciones, el catalizador de coordinación se puede formar combinando un compuesto de metal pesado (por ejemplo, un compuesto de metal de transición o un compuesto de un lantánido), un agente alquilante (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio) y de manera opcional otros componentes de co-catalizador.

Se pueden usar varios procedimientos para preparar catalizadores de coordinación. En una o más realizaciones, se pueden formar un catalizador de coordinación in situ por medio de la adición por separado de los componentes del catalizador al monómero objeto de polimerización, bien por etapas o de forma simultánea. En otras realizaciones, se puede pre-formar un catalizador de coordinación. Es decir, los componentes de catalizador se pre-mezclan fuera del sistema de polimerización bien en ausencia de ningún monómero o en presencia de una pequeña cantidad de monómero. La composición de catalizador pre-formada resultante se puede someter a envejecimiento, si se desea, y posteriormente se añade al monómero objeto de polimerización.

Ejemplos de sistemas de catalizador de coordinación incluyen sistemas basados en níquel, sistemas basados en cobalto y sistemas basados en lantánidos. Las patentes de EE.UU. Nos. 6.479.601, 6.451.934, 4.652.172, 4.562.171 y 4.223.116 divulgan sistemas útiles de catalizadores basados en níquel. Las patentes de EE.UU. Nos. 6.479.601, 4.954.125, 4.562.172, 4.562.171 y 4.522.988 divulgan sistemas basados en cobalto útiles. Los sistemas útiles de catalizadores basados en lantánidos se divulgan en la patente de EE.UU. Nos. 6.897.270, 7.094.849, 6.992.147 y 7.008.899; así como en las Series de EE.UU. Nos. 60/875.484, 11/640.711, 11/710.713 y 11/710.845. En realizaciones particulares, se emplea un sistema de catalizador basado en lantánido para polimerizar monómeros de dieno conjugados en cis-1,4-polidienos.

En una o más realizaciones, la mezcla de polimerización puede incluir de manera opcional un disolvente. Disolventes apropiados incluyen los compuestos orgánicos que no experimentan polimerización o incorporación a la cadena de polímero de propagación en presencia del catalizador. En una o más realizaciones, estas especies orgánicas son líquidas a temperatura y presión ambiente. En una o más realizaciones, estos disolventes orgánicos son inertes frente a la composición de catalizador. Disolventes orgánicos ejemplares incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición relativamente bajo tal como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y hidrocarburos cicloalifáticos. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y disolventes derivados de petróleo. Y ejemplos no limitantes de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano. También se pueden usar mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores. Por motivos ambientales, los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos son altamente preferidos. Típicamente, los disolventes de hidrocarburos de bajo punto de ebullición se separan del polímero tras completar la polimerización.

Otros ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición de elevado peso molecular, tales como aceites parafínicos, aceites aromáticos u otros aceites de hidrocarburos que se usan comúnmente en los polímeros con prolongación de aceite. Debido a que estos hidrocarburos son no volátiles, típicamente no requieren separación y permanecen incorporados en el polímero.

La mezcla de polimerización se puede preparar combinando o introduciendo el monómero, un catalizador que puede iniciar la polimerización del monómero en condiciones apropiadas, de manera opcional el disolvente, y de manera opcional un agente de funcionalización o de acoplamiento.

En una o más realizaciones, la cantidad empleada de catalizador para iniciar la polimerización puede depender de varios factores. Por ejemplo, la cantidad puede depender del tipo de catalizador empleado, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseada, el peso molecular deseado y muchos otros factores. Por consiguiente, no se puede ajustar de forma definitiva la

concentración total de catalizador específico excepto para decir que se pueden usar cantidades eficaces catalíticamente de los respectivos catalizadores o ingredientes de catalizador.

5 Cuando se emplea un catalizador de coordinación (por ejemplo, un catalizador basado en lantánido, níquel o cobalto), la cantidad de compuesto de metal de coordinación usada puede variar de 0,001 a 1 mmol, en otras realizaciones de 0,005 a 0,5 mmol, e incluso en otras realizaciones de 0,01 a 0,2 mmol por cada 100 gramos de monómero.

10 El sistema de polimerización empleado de manera general se puede considerar un sistema de polimerización en bloque que no incluye considerablemente disolvente o que incluye una mínima cantidad de disolvente. El contenido de disolvente de la mezcla de polimerización es menor que 20 % en peso, en otra realizaciones es menor que 10 % en peso, e incluso en otras realizaciones es menor que 5 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de polimerización. En otra realización, la mezcla de polimerización es desprovista de disolvente, lo que se refiere a la ausencia de esa cantidad de disolvente que de otro modo presentaría un impacto apreciable sobre el procedimiento de polimerización. En otras realizaciones, los expertos en la técnica apreciarán los beneficios de los procedimientos de polimerización en bloque (es decir, procedimientos en los que el monómero actúa como disolvente), y por tanto la mezcla de polimerización incluye menos disolvente que el que presentaría un impacto negativo sobre los beneficios que persigue la polimerización en bloque. En realizaciones particulares, la mezcla de polimerización es desprovista de disolvente.

15 Independientemente del tipo de sistema de polimerización empleado, en determinadas realizaciones, se puede emplear una pequeña cantidad de un disolvente orgánico, que puede presentar un punto de ebullición alto o bajo, como vehículo bien para disolver o bien para suspender los ingredientes del catalizador con el fin de facilitar el suministro de los ingredientes del catalizador al sistema de polimerización. En otra realización, se puede usar el monómero como vehículo de catalizador. En otra realización, los ingredientes del catalizador se pueden usar en su estado puro sin disolvente alguno.

25 La polimerización se puede llevar a cabo empleando cualesquiera técnicas convencionales conocidas en la técnica. La polimerización en bloque se puede llevar a cabo en un reactor convencional de tanque agitado si la conversión del monómero es menor que 60 %. En otras realizaciones, en las que la conversión del monómero en el procedimiento de polimerización en bloque es mayor que 60 %, lo típicamente da lugar a un cemento altamente viscoso, la polimerización en bloque se puede llevar a cabo en un reactor alargado en el que el cemento viscoso, tras la polimerización, es forzado al movimiento por medio un pistón, o considerablemente por medio un pistón. Por ejemplo, los dispositivos de extrusión en los que el cemento es empujado a lo largo del mismo por medio de un husillo sencillo de auto-limpiador o por medio de un agitador de husillo-doble resultan apropiados para este fin.

30 En una o más realizaciones, todos los ingredientes usados para prepara la mezcla de polimerización se pueden combinar dentro de un recipiente sencillo (por ejemplo, un reactor de tanque agitado convencional), y todas las etapas del procedimiento de polimerización se pueden llevar a cabo en el interior de este recipiente. En otras realizaciones, dos o más ingredientes se pueden pre-combinar en un recipiente y posteriormente se pueden transferir a otro recipiente en el que se puede llevar a cabo la polimerización del monómero (o al menos una parte suya). Por ejemplo, y como se sabe en la técnica, puede resultar ventajoso combinar determinados ingredientes de catalizador en ausencia o en presencia de monómero y dejarlos envejecer antes del inicio de la polimerización. Técnicas de este tipo se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 6.699.813, 6.897.270 y 7.094.849.

35 Una vez que se han introducido todos los ingredientes, se deja que tenga lugar la polimerización del monómero. La polimerización se lleva a cabo como un procedimiento por lotes, un procedimiento continuo o un procedimiento semi-continuo. En el procedimiento semi-continuo, el monómero se introduce de forma intermitente según se necesita para sustituir el monómero ya polimerizado. En una o más realizaciones, se pueden controlar las condiciones bajo las cuales tiene lugar la polimerización con el fin de mantener la temperatura de la mezcla de polimerización dentro de un intervalo de -10 °C a 200 °C, en otras realizaciones de 0 °C a 150 °C y en otras realizaciones de 20 °C a 100 °C. En una o más realizaciones, se puede retirar el calor de polimerización por medio de enfriamiento externo por parte de una camisa de reactor controlada térmicamente, por medio de enfriamiento interno mediante evaporación y condensación del monómero a través del uso de un condensador de reflujo conectado al reactor, o una combinación de los dos procedimientos. De igual modo, se pueden controlar las condiciones para llevar a cabo la polimerización 40 baja una presión de 0,1 atmósferas a 50 atmósferas, en otras realizaciones de 0,5 atmósferas a 20 atmósferas, y en otras realizaciones de 1 atmósfera a 10 atmósferas. En una o más realizaciones, las presiones a las que se puede llevar a cabo la polimerización incluyen las que garantizan que la mayoría del monómero se encuentre en fase de líquido. En estas u otras realizaciones, la mezcla de polimerización se puede mantener en condiciones anaerobias.

45 Una vez que se ha logrado la conversión deseada del monómero, se puede introducir de manera opcional un agente de funcionalización en el interior de la mezcla de reacción para que reaccione con cualesquiera cadenas poliméricas reactivas para dar lugar al polímero funcionalizado. En una o más realizaciones, se introduce el agente de funcionalización, antes de poner en contacto la mezcla con un agente de interrupción (por ejemplo, un compuesto de polihidroxi). En otras realizaciones, el agente de funcionalización se puede introducir después de se haya inactivado de forma parcial la mezcla de polimerización con un agente de inactivación.

La selección del agente de inactivación puede depender del sistema de catalizador empleado y/o de la naturaleza de las cadenas poliméricas reactivas. En una o más realizaciones, los agentes de funcionalización incluyen los compuestos o reactivos que puede reaccionar con un polímero reactivo y de este modo proporcionar el polímero con un grupo reactivo que es distinto de la cadena de propagación que no ha reaccionado con el agente de funcionalización. El grupo reactivo puede ser reactivo o interactivo con otras cadenas poliméricas (de propagación y/o de no propagación) o con otros constituyentes que se pueden combinar con el polímero tal como cargas de refuerzo (por ejemplo, negro de carbono). En una o más realizaciones, la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo procede por medio de una reacción de adición o de sustitución.

En una o más realizaciones, los agentes de funcionalización incluyen agentes de acoplamiento que sirven para combinar dos o más cadenas poliméricas reactivas en una sola macromolécula. En otras realizaciones, los agentes de funcionalización incluyen compuestos que imparte un grupo a la cadena de polímero que reduce la pérdida de histéresis a 50 °C del vulcanizado relleno con negro de carbono preparado a partir del polímero funcionalizado en comparación con los vulcanizados rellenos con negro de carbono preparados a partir del polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción de la pérdida de histéresis es de al menos 5 %, en otras realizaciones es de al menos 10 % y en otras realizaciones es de al menos 15 % .

Cuando se emplea un catalizador de coordinación basado en lantánido para producir un polímero en pseudo-desarrollo, los agentes de funcionalización apropiados incluyen los compuestos que pueden contener grupos tales como cetona, aldehído, amida, éster, imidazolidinona, isocianato y grupos isotiocianato. Ejemplos de estos compuestos se describen en las publicaciones de EE.UU. Nos. 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 y 2004 /0147694 A1. Otros ejemplos de agentes de funcionalización incluyen compuestos de azina como se describe en la Serie de EE.UU. N°. 11/640.711, compuestos de hidrobencamida como se describe en la Serie de EE.UU. N°. 11/710.713, compuesto nitro como se describen en la Serie de EE.UU. N°. 11/710.845 y compuestos de oxima protegidos como se describe en la Serie de EE.UU. N°. 60/875.484. Otros se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.906.706, 4.990.573, 5.064.910, 5.567.784 y 5.844.050, 6.922.147, 6.955.281; la publicación de EE.UU. N°. 2006/0004131 A1; las solicitudes de patente japonesa Nos. 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A.

Agentes de funcionalización útiles que se pueden usar para acoplar cadenas poliméricas reactivas, cuyos compuestos pueden ser denominados agentes de acoplamiento, incluyen cualesquiera de los conocidos en la técnica que incluye, pero no se limitan a, haluros de metales tales como tetracloruro de estaño, haluros metaloides tales como tetracloruro de silicio, complejos de metal de carboxilatos de éster tales como bis(octilmaleato) de dioctilestaño, alcoxisilanos tales como ortosilicato de tetraetil y alcoxiestannanos tales como tetraetoxiestaño. Se pueden emplear agentes de acoplamiento bien solos o en combinación con otros agentes de funcionalización. La combinación de agentes de funcionalización se puede usar en cualquier proporción molar.

En una realización, se puede añadir el agente de funcionalización a la mezcla de polimerización una vez que se observa el pico de la temperatura de polimerización. En otras realizaciones, se puede añadir el agente de funcionalización dentro de los 25 a 35 minutos posteriores al momento en el que se alcanza el pico de la temperatura de polimerización.

En una o más realizaciones, se puede introducir el agente de funcionalización en la mezcla de polimerización después de la conversión deseada de monómero pero antes de la adición del compuesto de polihidroxi. En una o más realizaciones, se añade el agente de funcionalización a la mezcla de polimerización después de que la conversión del monómero sea de al menos 5 %, en otras realizaciones de al menos 10 % de conversión de monómero, en otras realizaciones de al menos 20 % de conversión del monómero, en otras realizaciones de al menos 50 % de conversión de monómero y en otras realizaciones de al menos 80 % de conversión de monómero. En estas u otras realizaciones, el agente de funcionalización se añade a la mezcla de polimerización antes de una conversión de monómero de 90 %, en otras realizaciones antes de una conversión de monómero de 70 %, en otras realizaciones antes de una conversión de monómero de 50 %, en otras realizaciones antes de una conversión de monómero de 20 % y en otras realizaciones antes de una conversión de monómero de 15 %. En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se añade tras completar o considerablemente completar la conversión del monómero. En realizaciones particulares, se puede introducir un agente de funcionalización en la mezcla de polimerización inmediatamente antes, junto con o después de la introducción de una base de Lewis como se describe en el documento de EE.UU. en trámite junto con la presente N°.de serie (N°. de Expediente de agente P06051US1A), que se expide de forma contemporánea con la misma, titulada Process for Producing Functionalized Polymers.

En una o más realizaciones, el agente de funcionalización se puede introducir en la mezcla de polimerización en un punto (por ejemplo, en el interior de un recipiente) en el que tenga lugar la polimerización del monómero (o al menos una parte de la misma). En otras realizaciones, el agente de funcionalización se puede introducir en la mezcla de polimerización en un punto que es distinto al punto en el que tiene lugar la polimerización del monómero (o al menos una parte de la misma). Por ejemplo, el agente de funcionalización se puede introducir en la mezcla de reacción en recipientes aguas abajo que incluyen reactores aguas abajo o tanques, reactores en línea o dispositivos de mezcla, dispositivos de extrusión o des-volatilizadores.

En realizaciones particulares, el procedimiento de polimerización es un procedimiento continuo en el que la introducción del agente de funcionalización tiene lugar dentro de una zona discreta del procedimiento. Por ejemplo, la polimerización del monómero (o al menos una parte de la misma) ocurre dentro de una zona del procedimiento (por ejemplo, un reactor), zona que se puede ser referida como primera zona. Después de la conversión de monómero deseada, se retira la mezcla de polimerización de la primera zona y se introduce en una zona posterior (por ejemplo, un reactor aguas abajo), que puede ser denominada como segunda zona, donde se puede introducir el agente de funcionalización en la mezcla de polimerización. En realizaciones particulares, especialmente cuando se lleva a cabo la polimerización en bloque, se retira la mezcla de polimerización de la primera zona para completar la conversión del monómero (por ejemplo, antes de una conversión de 50 %) y se añade al agente de funcionalización a la mezcla de polimerización en la segunda zona.

La cantidad de agente de funcionalización introducida en la mezcla de polimerización puede depender de varios factores que incluyen el tipo y la cantidad de catalizador usado para iniciar la polimerización, el tipo de agente de funcionalización, el nivel deseado de funcionalidad y muchos otros factores.

En una o más realizaciones, en las que se emplea un iniciador de polimerización tal como un compuesto de alquilaluminio, se puede variar la cantidad de agente de funcionalización desde 0,05 a 10 moles, en otras realizaciones desde 0,1 a 5 moles e incluso en otras realizaciones desde 0,2 a 2 moles por cada mol de iniciador de polimerización aniónico.

En otras realizaciones, cuando se emplea un catalizador basado en lantánido, la cantidad de agente de funcionalización puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 moles, en otras realizaciones de 5 a 150 moles y en otras realizaciones de 10 a 100 moles por mol de lantánido.

Una vez que se haya conseguido la conversión de monómero deseada y que se haya introducido el agente de funcionalización de manera opcional, se puede inactivar la mezcla de reacción mediante la introducción de un compuesto de polihidroxi. En una o más realizaciones, se puede introducir el compuesto de polihidroxi como material puro en la mezcla de polimerización. En otras realizaciones, el compuesto de polihidroxi se puede diluir con un disolvente o monómero antes de ser introducido en el interior de la mezcla de polimerización.

Los compuestos de polihidroxi incluyen los compuestos que contienen dos o más grupos hidroxilo (es decir, OH) por molécula. Los compuestos de polihidroxi se caracterizan por un peso molecular equivalente de menos que 80 g/mol, en otras realizaciones menos que 60 g/mol y en otras realizaciones menos que 40 g/mol, en los que el peso molecular equivalente se define como el peso molecular del compuesto de polihidroxi dividido entre el número de grupos hidroxilo por molécula.

Los compuestos de polihidroxi se caracterizan por un punto de ebullición mayor que 180 °C, en otras realizaciones mayor que 200 °C, en otras realizaciones mayor que 220 °C, en otras realizaciones mayor que 240 °C y en otras realizaciones mayor que 260 °C a presión atmosférica ambiental.

Los tipos de compuestos de polihidroxi incluyen compuestos di-hidroxilo, compuestos tri-hidroxilo, compuestos tetra-hidroxilo y compuestos multi-hidroxilo. Los compuestos de polihidroxi pueden incluir compuestos de polihidroxi alifáticos, compuestos de polihidroxi cicloalifáticos y compuestos de polihidroxi aromáticos.

Los compuestos di-hidroxilo apropiados incluyen 1,2-etanodiol (también denominado etilen glicol), 1,2-propanodiol (también denominado propileno glicol), 1,3-propanodiol (también denominado trimetileno glicol), 2,3-dimetil-2,3-butanodiol (también denominado pinacol), 2,3-dimetil-1,3-propanodiol (también denominado neopentilglicol), 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,3-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, dietanolamina, N-n-butildietanolamina, N-t-butildietanolamina, 3-diisopropilamino-1,2-propanodiol, 1,2-ciclopentanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 3-metoxi-1,2-propanodiol y catecol.

Compuestos trihidroxilo apropiados incluyen 1,2,3-propanotriol (también denominado glicerol o glicerina), 2-hidroximetil-1,3-propanodiol, 1,2,4-butanotriol, 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, 1,2,3-heptanotriol, 1,3,5-ciclohexanotriol, pirogalol, trietanolamina, triisopropanolamina, 1-[N,N-bis(2-hidroxietil)amino]-2-propanol y 2-desoxirribosa.

Compuestos tetra-hidroxilo apropiados incluyen pentaeritritol, eritritol, treitol, dímero de 1,3-dihidroxiacetona, dímero de gliceraldehído, fucosa, 2-desoxigalactosa y 2-desoxi-glucosa.

Compuestos de multi-hidroxilo apropiados incluyen glucosa, alosa, arabinosa, lixosa, ribosa, xilosa, xilulosa, galactosa, manosa, tagatosa, fructosa, melibiosa, arabitol, hexahidrociclohexano (también denominado inositol), xilitol, manitol y sorbitol.

La cantidad de compuesto de polihidroxi introducida en la mezcla de polimerización puede variar en base a varios factores incluyendo el tipo y la cantidad de catalizador usado para iniciar la polimerización así como también el tipo de compuesto de polihidroxi. En una o más realizaciones, la cantidad de compuesto de polihidroxi introducido en la

mezcla de polimerización se puede calcular en base a los equivalentes de catalizador activo o de los componentes de catalizador activo que precisan ser inactivados. Como se emplea un sistema de catalizador de coordinación (por ejemplo, un catalizador basado en lantánido, níquel o cobalto), la cantidad de compuestos de polihidroxi se puede calcular en base a los equivalentes del grupo aluminio-alquilo del sistema de catalizador.

- 5 En una o más realizaciones, la cantidad de compuesto de polihidroxi introducido en la mezcla de polimerización puede ser tal que la proporción de equivalentes del grupo hidroxilo en el compuesto de polihidroxi con respecto a los equivalentes de catalizador activo o a los componentes de catalizador objeto de inactivación es igual o mayor que 1:1. En tales condiciones, la mezcla de polimerización puede ser inactivada completamente.

- 10 En otras realizaciones, la cantidad de compuesto de polihidroxi introducido en la mezcla de polimerización puede ser tal que la proporción de equivalentes del grupo hidroxilo en el compuesto de polihidroxi con respecto a los equivalentes de catalizador activo o a los componentes del catalizador objeto de inactivación es menor que 1:1. En estas condiciones, la mezcla de polimerización se puede inactivar parcialmente y por tanto se puede utilizar para posteriormente reaccionar con un agente de funcionalización u otro agente de inactivación para dar el producto de polímero final con las propiedades deseadas.

- 15 Cuando se emplea un sistema de catalizador de coordinación, la proporción de equivalentes del grupo hidroxilo en el compuesto de polihidroxi con respecto a los equivalentes del grupo aluminio-alquilo del sistema de catalizador puede variar de 0,1:1 a 10:1, en otras realizaciones de 0,2:1 a 5:1 e incluso en otras realizaciones de 0,5:1 a 2:1.

- 20 En una o más realizaciones, se puede añadir el compuesto de polihidroxi a la mezcla de polimerización en un punto (por ejemplo, en el interior de un recipiente) en el que se añade el agente de funcionalización. En otras realizaciones, el compuesto de polihidroxi se puede introducir en la mezcla de polimerización en un punto que es distinto al punto en el que se añade el agente de funcionalización. Por ejemplo, se puede introducir el compuesto de polihidroxi en la mezcla de polimerización en recipientes aguas abajo que incluyen reactores aguas abajo o en tanques, reactores en línea o dispositivos de mezcla, dispositivo de extrusión o desvolatilizadores.

- 25 En realizaciones particulares, el procedimiento de polimerización es un procedimiento continuo en el que la introducción del compuesto de polihidroxi tiene lugar en el interior de una zona distinta del procedimiento. Por ejemplo, tras la introducción del agente de funcionalización, que ocurre en una zona particular del procedimiento (por ejemplo, una segunda zona), se retira la mezcla de polimerización de la zona y se introduce en una zona posterior, que puede ser denominada tercera zona, en la que el compuesto de polihidroxi se introduce en la mezcla de polimerización. En realizaciones particulares, la introducción del compuesto de polihidroxi tiene lugar en el interior de una zona suficientemente aguas abajo de la zona en la que se introduce el agente de funcionalización con el fin de proporcionar el tiempo suficiente para que el agente de funcionalización reaccione con el polímero reactivo.

- 30 En una o más realizaciones, se puede añadir un anti-oxidante junto con, antes, o después de la introducción del compuesto de polihidroxi en la mezcla de polimerización. Anti-oxidantes útiles incluyen los conocidos en la técnica tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. En una o más realizaciones, la cantidad de anti-oxidante empleada puede ser de 0,2 % a 1 % en peso del producto de polímero. El anti-oxidante se puede añadir como material puro o, si es necesario, se disuelve en un disolvente o monómero antes de ser añadido a la mezcla de polimerización.

- 35 Una vez que la mezcla de polimerización se ha inactivado por parte del compuesto de polihidroxi, se pueden recuperar varios de los constituyentes de la mezcla de polimerización. En una o más realizaciones, se puede recuperar el monómero sin reaccionar a partir de la mezcla de polimerización. Por ejemplo, se puede destilar el monómero a partir de la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la técnica. En una o más realizaciones, se puede emplear un desvolatilizador para retirar el monómero de la mezcla de polimerización. Una vez que el monómero ha sido retirado de la mezcla de polimerización, se puede purificar, almacenar y/o reciclar el monómero de nuevo al procedimiento de polimerización. En una o más realizaciones, el procedimiento de la presente invención proporciona de manera ventajosa un monómero reciclado que se encuentran considerablemente libre de contaminantes. En realizaciones particulares, el monómero reciclado es desprovisto o considerablemente desprovisto de compuestos de polihidroxi, compuestos de monohidroxi, compuestos mono, compuestos de ácidos carboxílicos y/o sus residuos.

- 40 El producto de polímero también se puede recuperar a partir de la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la técnica. En una o más realizaciones, se puede usar técnicas de eliminación de disolvente y técnicas de secado. Por ejemplo, especialmente cuando se llevan a cabo polimerizaciones en bloque, el polímero se puede recuperar haciendo pasar la mezcla de polimerización a través de un aparato con husillo caliente, tal como un dispositivo de extrusión de eliminación de disolvente, en el que se retiran las sustancias volátiles por medio de evaporación a temperaturas apropiadas (por ejemplo, de 100 °C a 170 °C) y a presión atmosférica o subatmosférica. Este tratamiento sirve para retirar el monómero sin reaccionar así como también el disolvente de bajo punto de ebullición. De manera alternativa, también se puede recuperar el polímero sometiendo la mezcla de polimerización a eliminación de disolvente por corriente, seguido de secado de los grumos de polímero resultante en un túnel de aire caliente. El polímero también se puede recuperar mediante secado directo de la mezcla de polimerización en un dispositivo de secado de tambor.

El producto de polímero producido por una o más realizaciones de la presente invención se caracteriza de manera ventajosa por cantidades reducidas de sales de metal que pueden proceder de la reacción entre el agente de inactivación y cualesquiera compuestos de metal asociados con el catalizador.

5 El producto de polímero preparado de acuerdo con la presente invención se puede emplear en la preparación de componentes de neumático. Estos componentes de neumático se pueden preparar usando el producto de polímero de la presente invención solo o junto con otros polímeros de caucho. Otros polímeros de caucho que se pueden usar incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Típicamente, los elastómeros sintéticos proceden de la polimerización de monómeros de dieno conjugados. Estos monómeros de dieno conjugados se puede copolimerizar con otros monómeros tales como monómeros de vinilo aromáticos. Otros polímeros de caucho pueden proceder de la
10 polimerización de etileno junto con una o más α -olefinas y de manera opcional con uno o más monómeros de dieno.

Polímeros de caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-coisopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclorhidrina y sus mezclas. Estos elastómeros
15 pueden presentar una miríada de estructuras moleculares que incluyen forma lineal, ramificada y de estrella. También se pueden añadir otros ingredientes que se emplean típicamente en la formación de compuestos de caucho.

Las composiciones de caucho pueden incluir cargas tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Las cargas orgánicas incluyen negro de carbono y almidón. Las caras inorgánicas pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y sus mezclas.
20

Se puede emplear una multitud de agentes de curado de caucho (también denominados agentes de vulcanizado), incluyendo azufre o sistemas de curado basados en peróxido. Los agentes de curado se describen en Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 20, páginas 365-468, (3ª edición, 1982), en particular Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, páginas 390-402, y A. Y. Coran, Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF
25 POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, (2ª edición 1989). Los agentes de vulcanizado se pueden usar solos o en combinación.

Otros ingredientes que se pueden emplear incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes de inhibición de decoloración, coadyuvantes de procesado, óxido de cinc, resinas adherentes, resinas de refuerzo, ácidos grasos tales como ácido esteárico, agentes de formación de péptidos y uno o más caucho adicionales.

30 Estas composiciones de caucho son útiles para formar componentes de neumático tales como hebras, sub-hebras, paredes laterales negras, revestimientos de estructura, cargas para neumáticos.

En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable se puede preparar formando un lote maestro inicial que incluya el componente de caucho y la carga. Este lote maestro inicial se puede mezclar a una temperatura de partida de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 125 °C con una temperatura de descarga de 135 °C a
35 180 °C. Para evitar el vulcanizado prematura (también conocido como decoloración), se pueden excluir los agentes de vulcanizado de este lote inicial. Una vez que se ha procesado el lote inicial, se pueden introducir agentes de vulcanizado y se pueden mezclar en el interior del lote maestro a temperaturas bajas en una etapa final de mezcla, que preferentemente no inicia el procedimiento de vulcanizado. De manera opcional, se pueden emplear etapas de mezcla adicionales, en ocasiones denominadas re-moliendas, entre la etapa de mezcla del lote maestro y la etapa de mezcla final. Se pueden añadir varios ingredientes durante estas re-moliendas. De manera general, las técnicas de formación de compuestos de caucho y los aditivos empleados en el presente documento resultan conocidos y se divulgan en The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2ª Edición, 1973).
40

Las condiciones de mezcla y los procedimientos aplicables a las formulaciones de caucho relleno de sílice también resultan bien conocidos como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.227.425, 5.719.207 y 5.717.022 y en la patente europea N°. 890.606. En una o más realizaciones en las que se emplea sílice como carga (sola o en combinación con otras cargas), se puede añadir un agente de acoplamiento y/o un agente de protección a la formulación de caucho durante la mezcla. Agentes de acoplamiento y de protección útiles se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3.842.111, 3.873.489, 3.978.103, 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 y
45 6.683.135. En una realización, el lote maestro inicial se prepara incluyendo un polímero de la presente invención y sílice en la ausencia considerable de agentes de acoplamiento y de protección.
50

Cuando se emplean las composiciones de caucho vulcanizables en la fabricación de neumáticos, estas composiciones se pueden procesar para dar lugar a componentes de neumático de acuerdo con técnicas comunes de fabricación de neumáticos que incluyen técnicas estándar de conformación de caucho, moldeado y curado.
55 Típicamente, el vulcanizado se lleva a cabo calentando la composición de caucho en un molde; por ejemplo, se puede calentar de 140 a 180 °C. Las composiciones de caucho reticulado pueden ser denominadas vulcanizados, que generalmente contienen tres redes poliméricas tridimensionales que son termoestables. Los otros ingredientes, tales como coadyuvantes de procesado y cargas, se pueden dispersar de forma homogénea por toda la red

vulcanizada. Se pueden fabricar ruedas neumáticas como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y 5.971.046.

5 En otras realizaciones, el producto polimérico de la presente invención se puede emplear en la fabricación de tubos flexibles, cinturones, suelas para calzado, sellados que en general incluyen sellados para ventanas, caucho para amortiguar vibraciones y otros productos de tipo industrial y comercial.

Con el fin de demostrar la puesta en práctica de la presente invención, se han preparado los siguientes ejemplos y se han sometido a ensayo. No obstante, los ejemplos no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones sirven para definir la invención.

Ejemplos

10 Ejemplo 1

En este ejemplo, se polimerizó 1,3-butadieno para dar lugar a cis-1,4-polibutadieno por medio de un procedimiento continuo y esencialmente de polimerización en bloque. Se alimentaron de forma continua 1,3-butadieno puro, versatato de neodimio 0,0335 M (NdV_3) en hexano y triisobutilaluminio 0,68 M (TIBA) en hexano en el interior de un recipiente de envejecimiento de catalizador en el que se pusieron en contacto tres componentes, cada uno con el resto, durante un período de 10 minutos. El recipiente de envejecimiento de catalizador incluyó un tubo enrollado que tenía un diámetro interno de aproximadamente 1,1 cm y una longitud de aproximadamente 122 m, que era suficientemente largo para proporcionar el tiempo de residencia deseado y cuyo diámetro interior de tubo fue tal que se consiguió el perfil de de velocidad turbulenta de los componentes de flujo. Se alimentó la mezcla envejecida de 1,3-butadieno, TIBA y NdV_3 en un reactor de polimerización continuo en el que se mezcló con una corriente homogénea de dicloruro de etilaluminio 0,070 M (EADC) en hexano. Se equipó el reactor con un agitador mecánico capaz de mezclar un cemento polimérico de elevada viscosidad y con un condensador de reflujo que se usó para controlar la velocidad de vaporización/condensación de 1,3-butadieno y con ello controlar la temperatura del cemento en el interior del reactor. De manera específica, controlando el flujo de agua fría en el condensador, se mantuvo la velocidad de vaporización/condensación de 1,3-butadieno para permitir la operación isoterma del reactor. La mezcla mencionada anteriormente de 1,3-butadieno y catalizador agotó un tiempo de residencia de 18 minutos a 29 °C en el reactor, tiempo durante el cual se polimerizó el 1,3-butadieno hasta lograr una conversión de aproximadamente 10 %. Se extrajo de forma continua el cemento de polímero resultante del reactor por medio de una bomba de cavidad progresiva en la que se introdujo una corriente de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA) en hexano, que se usó como inhibidor de polimerización, y se mezcló en el interior del cemento. La bomba de cavidad progresiva fue responsable de controlar el nivel de líquido del reactor de polimerización. Después de atravesar la bomba de cavidad progresiva, se alimentó el cemento en un dispositivo de mezcla en línea en el que se introdujo una corriente de bis(2-etilhexilmaleato) de di-n-octilestano (DOTBOM) 0,010 M en hexano, que se usó como agente de acoplamiento, y se mezcló en el interior del cemento. Posteriormente, se transfirió el cemento a otro reactor agitado que proporcionó un tiempo de residencia apropiado para la reacción entre el polímero reactivo y el agente de acoplamiento. Posteriormente, se inactivó el cemento con una corriente de etilenglicol con el fin de desactivar cualquier polímero restante y el catalizador. A continuación se estabilizó el cemento mediante la adición de una corriente de anti-oxidante que consiste en una mezcla de Irganox™ 1076 e Irganox™ 1520 disuelto en 1,3-butadieno. Se envió el cemento final a un desvolatilizador para retirar el monómero que no había reaccionado del polímero. Se sometió a extrusión el polímero resultante a partir del desvolatilizador usando un dispositivo de extrusión.

Se determinó que la viscosidad de Mooney (ML_{1+4}) del polímero que abandonaba el dispositivo de extrusión fue de 32,4 a 100 °C usando un viscosímetro de Mooney Monsanto con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), el polímero presentó un peso molecular medio expresado en número (M_n) de 88.300, un peso molecular medio expresado en peso (M_w) de 344.500 y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 3,9. El análisis espectroscópico RMN del polímero indicó un contenido de enlace 1,4-cis de 99,1 %, un contenido de enlace 1,4-trans de 0,6 % y un contenido de enlace 1,2 de 0,3 %.

Al llevar a cabo el experimento anterior se usó una velocidad de alimentación de 1,3-butadieno de 0,97 libras/minuto para lograr el tiempo de residencia deseado en el reactor. Se mantuvieron las velocidades de alimentación de los componentes de catalizador en niveles para lograr un contenido de NdV_3 de 0,0156 mmol por cada 100 g de 1,3-butadieno y una proporción molar de Nd/TIBA/EADC de 1:80:1,5. Se alimentó TMEDA a una velocidad para conseguir que la relación molar de TMEDA/ Nd fuese de 1:1. Se alimentó DOTBOM a una velocidad para lograr una proporción molar de DOTBOM/ Nd de 0,5:1. Se añadió etilenglicol a una velocidad para desactivar por completo TIBA y EADC. Debido a que un grupo hidroxilo reacciona con un enlace de aluminio-alquilo, se necesitan aproximadamente 1,5 moles de etilenglicol para desactivar un mol de TIBA, y se necesita aproximadamente medio mol de etilenglicol para desactivar un mol de EADC. Se añadieron Irganox™ 1076 e Irganox™ 1520 en cantidades de 0,3 y 0,08 partes en peso por cada 100 partes en peso del producto polimérico, respectivamente.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

5 Se llevó a cabo un experimento similar al Ejemplo 1 descrito usando resina líquida destilada en lugar de etilenglicol como agente de inactivación. La resina líquida destilada es un producto procedente de la producción de papel y comprende una mezcla de ácidos carboxílicos de cadena larga. La cantidad molar de resina líquida destilada usada fue el doble de la cantidad molar de etilenglicol usada en el Ejemplo 1, ya que cada molécula de resina líquida destilada contiene únicamente un grupo carboxi activo, mientras que cada molécula de etilenglicol contiene dos grupos hidroxilo activos. El polímero que abandona el dispositivo de extrusión presentó las siguientes propiedades: $ML_{1+4} = 29,4$, $M_n = 95.200$, $M_w = 428.300$, $M_w/M_n = 4,5$, enlace 1,4-cis = 99,1 %, enlace 1,4-trans = 0,6 % y enlace 1,2 = 0,3 %.

10 **Ejemplo 3**

Se llevó a cabo un experimento similar al descrito en el Ejemplo 1 usando 1,5-pentanodiol en lugar de etilenglicol como agente de inactivación. El polímero que abandonó el dispositivo de extrusión presentó las siguientes propiedades: $ML_{1+4} = 39,3$, $M_n = 93.400$, $M_w = 381.900$, $M_w/M_n = 4,1$, enlace 1,4-cis = 99,0 %, enlace 1,4-trans = 0,7 % y enlace 1,2 = 0,3 %.

15 **Ejemplo 4 y Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)**

Se evaluaron las muestras de polímero producidas en el Ejemplo 1 y Ejemplo 2 usando etilenglicol y resina líquida destilada, respectivamente, como agentes de inactivación, en un compuesto de caucho relleno de negro de carbono, cuya composición se muestra en la Tabla 1. Los números de la tabla se expresan como partes en peso por cada cien partes en peso de caucho (phr).

20

Tabla 1

Ejemplo Nº.	Ejemplo 4	Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)
Polímero usado	El del Ejemplo 1	El del Ejemplo 2
Tipo de polímero	Inactivado con etilenglicol	Inactivado con resina líquida destilada
Polímero	100	100
Negro de carbono	50	50
Aceite	10	10
Antidegradantes	2,5	2,5
Ácido esteárico	2	2
Óxido de cinc	2	2
Aceleradores	1,2	1,2
Azufre	1,3	1,3
Total	169	169

Se mezclaron el polímero, negro de carbono, aceite, antidegradantes y ácido esteárico como lote maestro en un dispositivo de mezcla de 300-g y rebajado a 145 °C. Posteriormente se mezcló el lote maestro con óxido de cinc, azufre y aceleradores y se rebajó a 102 °C. Se curó el lote final en forma de lámina a 145 °C durante 33 minutos. La Tabla 2 recoge las propiedades del vulcanizado.

25

Tabla 2

Ejemplo Nº.	Ejemplo 4	Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)
Polímero usado	El del Ejemplo 1	El del Ejemplo 2
Tipo de polímero	Inactivado con etilenglicol	Inactivado con resina líquida destilada
Compuesto ML a 130 °C	69,2	45,8
Rechazo	59,8	58,4

(cont)

Ejemplo Nº.	Ejemplo 4	Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)
Tasa de desgaste de Lambourn		
A 25 % de proporción de deslizamiento	0,0290	0,0680
A 65 % de proporción de deslizamiento	0,0160	0,0600
Crecimiento hasta rotura:		
dc/dn a deformación de 8 % (nm/ciclo)	103	763
Entrada de energía de desgarro (KJ/m ²)	1121	1187
Desgarro del anillo:		
Resistencia al desgarro (N/mm)	42,07	27,89
Desplazamiento hasta rotura (%)	681	484
Tracción del anillo		
M50 (MPa)	1,01	0,94
M100 (MPa)	1,64	1,61
M300 (MPa)	5,34	5,81
Esfuerzo hasta rotura (MPa)	12,23	10,74
Estiramiento hasta rotura (%)	536	463
Tenacidad (MPa)	27,92	21,15
Desviación de deformación a 50 °C:		
G' a deformación de 2 % (MPa)	3,45	3,09
Tan δ a deformación de 2 %	0,168	0,156
Desviación de deformación a 0 °C:		
G' a deformación de 2 % (MPa)	4,65	4,44
Tan δ a deformación de 2 %	0,210	0,206

5 Aunque las muestras de polímero obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 proporcionaron valores similares de módulo de tracción (M50, M100 y M300), módulo dinámico (G') e histéresis (tan δ), el polímero obtenido en el Ejemplo (es decir, con etilenglicol como agente de inactivación) muestra ventajas importantes con respecto al polímero del Ejemplo 2 (es decir, con resina líquida destilada como agente de inactivación) en términos de propiedades. Por ejemplo, las tasas de desgaste de Lambourn del polímero obtenido en el Ejemplo 1 son menores que 50 % y 75 % a proporciones de deslizamiento de 25 % y 65 %, respectivamente, en comparación con el polímero obtenido en el Ejemplo 2. A valores de entrada de energía desgarro casi iguales, la velocidad de crecimiento hasta rotura (dc/dn) del polímero obtenido en el Ejemplo 1 es menor que 86 %. Además, el polímero obtenido en el Ejemplo 1 proporciona una tenacidad 32 % más elevada, una resistencia al desgarro del anillo 51 % más elevada y un

10

estiramiento hasta rotura 16 % más elevado.

Ejemplo 6

5 Se llevó a cabo un experimento similar al Ejemplo 1 descrito usando n-hexanol en lugar de etilenglicol como agente de inactivación. Se comprobó que el 1,3-butadieno reciclado se contaminó con n-hexanol debido al bajo punto de ebullición de n-hexanol. Como resultado de ello, la polimerización se hizo progresivamente más lenta debido a la presencia de n-hexanol en la alimentación del monómero reciclado.

Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo)

10 Se llevó a cabo un experimento similar al Ejemplo 1 descrito usando agua destilada en lugar de etilenglicol como agente de inactivación. Se comprobó que el 1,3-butadieno reciclado se contaminó con agua debido al bajo punto de ebullición del agua. Como resultado de ello, la polimerización se hizo progresivamente más lenta debido a la presencia de agua en la alimentación del monómero reciclado.

La presente invención no debe estar limitada en modo alguno a las realizaciones ilustrativas contenidas en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para inactivar una mezcla de polimerización activa, comprendiendo dicho procedimiento:

(i) preparar un polímero de propagación mediante el empleo de un catalizador de coordinación en el interior de una mezcla de polimerización activa, en el que la mezcla de polimerización activa incluye menos que 20 % en peso de disolvente, basado en el peso total de la mezcla; y

(ii) protonar el polímero de propagación introduciendo un compuesto de polihidroxi en la mezcla de polimerización activa que contiene el polímero de propagación, en el que el compuesto de polihidroxi presenta un peso molecular equivalente, definido por medio del peso molecular del compuesto de polihidroxi dividido entre el número de grupos hidroxilo por molécula, de menos que 80 g/mol y un punto de ebullición mayor que 180 °C.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el compuesto de polihidroxi se **caracteriza por** un peso molecular equivalente de menos que 60 g/mol, y en el que el compuesto de polihidroxi se **caracteriza por** un punto de ebullición mayor que 200 °C, o en el que el catalizador incluye un sistema de catalizador basado en lantánido.

3. El procedimiento de las reivindicaciones 1-2, en el que el compuesto de polihidroxi se selecciona entre el grupo que consiste en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 2,3-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,3-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, dietanolamina, N-n-butildietanolamina, N-t-butildietanolamina, 3-diisopropilamino-1,2-propanodiol, 1,2-ciclopentanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 3-metoxi-1,2-propanodiol y catecol.

4. El procedimiento de las reivindicaciones 1-2, en el que el compuesto de polihidroxi se selecciona entre el grupo que consiste en 1,2,3-propanotriol, 2-hidroximetil-1,3-propanodiol, 1,2,4-butanotriol, 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, 1,2,3-heptanotriol, 1,3,5-ciclohexanotriol, pirogalol, trietanolamina, triisopropanolamina, 1-[N,N-bis(2-hidroxietil)amino]-2-propanol y 2-desoxirribosa.

5. El procedimiento de las reivindicaciones 1-2, en el que el compuesto de polihidroxi se selecciona entre el grupo que consiste en pentaeritritol, eritritol, treitol, dímero de 1,3-dihidroxiacetona, dímero de gliceraldehído, fucosa, 2-desoxi-galactosa y 2-desoxiglucosa.

6. El procedimiento de las reivindicaciones 1-2, en el que el compuesto de polihidroxi se selecciona entre el grupo que consiste en glucosa, alosa, arabinosa, lixosa, ribosa, xilosa, xilulosa, galactosa, manosa, tagatosa, fructosa, melibiosa, arabitol, hexahidroxiciclohexano, xilitol, manitol y sorbitol.