

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 177**

51 Int. Cl.:

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 2/02 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2005 PCT/US2005/005560**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2005 WO05087824**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2005 E 05723464 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 1765889**

54 Título: **Proceso de polimerización en masa**

30 Prioridad:

02.03.2004 US 549521 P

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

31.10.2016

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**TARTAMELLA, TIMOTHY y
COLE, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 177 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

Proceso de polimerización en masa

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en masa de monómero.

5 En la polimerización en masa (también denominada polimerización en masa), el medio de reacción normalmente no contiene disolvente; *es decir*, el monómero se puede polimerizar en ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, y en efecto, el propio monómero puede actuar como diluyente. Dado que la polimerización en masa implica principalmente monómero y catalizador, se reduce el potencial de contaminación y se puede simplificar la separación de producto. Las ventajas económicas incluyen menor coste de inversión para la instalación de la nueva planta, menor coste de energía para operar y menor número de personas para llevar a cabo la operación. La característica de ausencia de disolvente también puede proporcionar ventajas ambientales con menores emisiones y contaminación de aguas residuales.

10 No obstante, la polimerización en masa puede requerir el control de temperatura preciso, y puede ser necesario un equipamiento de agitación fuerte y complejo ya que la viscosidad del sistema de polimerización se puede hacer muy elevada. En ausencia de disolvente añadido, la viscosidad de cemento y los efectos de exotermia pueden hacer que el control de temperatura resulte muy difícil. De igual forma, *cis*-1,4-polibutadieno es insoluble en monómero de 1,3-butadieno a temperaturas elevadas.

15 Por estos motivos, no se ha demostrado que los procesos de polimerización en masa sean satisfactorios desde el punto de vista comercial. Dado que las ventajas asociadas a los sistemas en masa son muy atractivas, es necesario mejorar los sistemas de polimerización que se llevan a cabo en masa.

20 La presente invención proporciona también un método para la producción continua de polidienos, comprendiendo el método las etapas de (a) introducir una mezcla de uno o más monómeros, sistema de catalizador, y menos de un 2% por ciento en peso de disolvente orgánico basado en el peso total del monómero, catalizador y disolvente, en un primer recipiente, (b) polimerizar el monómero hasta una conversión de hasta un 20% en peso del monómero para formar una mezcla de polímero reactivo y monómero, (c) retirar la mezcla de polímero reactivo y monómero del recipiente, y (d) terminar el polímero reactivo antes de una conversión total de monómero de 25% en peso.

25 La presente invención produce un polímero de monómeros de dieno. El polímero cuando procede de un catalizador basado en lantánido tiene un contenido *cis* de al menos 97 y tiene al menos un extremo que está funcionalizado, cuando procede de un precursor con al menos 40% de extremos en desarrollo. El polímero también puede proceder de un sistema de catalizador basado en neodimio y tiene una viscosidad de Mooney (ML₁₊₄ a 100°C) de 15 a 45. El polímero también puede proceder de un sistema de catalizador basado en cobalto, y puede ser un polímero ramificado.

En las figuras adjuntas

La Fig. 1 es una representación en forma de diagrama de una configuración de aparato útil para la puesta en práctica de la invención referida.

35 La Fig. 2 es una representación en forma de diagrama de un recipiente para la puesta en práctica de la primera etapa del proceso de la presente invención por medio del empleo de un sistema de catalizador de cobalto.

La Fig. 3 es una representación en forma de diagrama de un recipiente para la puesta en práctica de la primera etapa del proceso de la presente invención por medio del empleo de un sistema de catalizador de lantánido.

40 La presente invención proporciona un método para la producción continua de polidienos, comprendiendo el método las etapas de (a) añadir un monómero de dieno conjugado y un sistema de catalizador de coordinación a un primer recipiente para lograr un medio de polimerización líquido, donde el medio de polimerización líquido incluye menos de un 20% en peso de un disolvente orgánico, (b) permitir que el catalizador polimerice el monómero para dar lugar a polidienos, lo cual aumenta la temperatura del medio de polimerización y convierte una parte del monómero en un monómero en fase gas, (c) agitar el medio de polimerización para, de este modo, facilitar la conversión de una parte del monómero en el monómero de fase gas, (d) retirar el monómero de fase gas del recipiente, (e) opcionalmente condensar el monómero en fase gas que se retira del recipiente hasta el monómero líquido, (f) opcionalmente transferir el monómero líquido condensado de nuevo hasta el primer recipiente, (g) retirar una parte del medio de polimerización del primer recipiente con el fin de mantener una concentración de monómero dentro del primer recipiente de al menos un 80% en peso del medio de polimerización dentro del primer recipiente, y con el fin de mantener un espacio de cabecera dentro del primer recipiente que sea de un 40 a un 60% del volumen del primer recipiente, donde dicha parte del medio de polimerización que se retira incluye un monómero residual, (h) transferir el medio de polimerización retirado del primer recipiente hasta un segundo recipiente, (i) agitar y mantener el flujo del medio de polimerización dentro del segundo recipiente, (j) mantener la temperatura suficiente dentro del segundo recipiente con el fin de convertir el monómero residual en un monómero residual en fase gas, (k) opcionalmente condensar el monómero residual en fase gas retirado del segundo reactor para el monómero líquido, (l) opcionalmente transferir el monómero líquido convertido desde el monómero en fase gas retirado del segundo recipiente hasta el primer recipiente, (m) opcionalmente añadir un agente de funcionalización al segundo recipiente

con el fin de funcionalizar los polidienos dentro del segundo reactor, (n) añadir un agente de inactivación al segundo recipiente con el fin de terminar la polimerización adicional del monómero, y (o) recuperar los polidienos.

5 En una o más realizaciones, el proceso de polimerización en masa de multi-etapa de la presente invención incluye una primera etapa en donde la polimerización parcial del monómero disponible se logra en la fase en masa seguida de una segunda etapa en donde al menos una parte del monómero que no ha reaccionado se retira y se controla el grado de polimerización.

Dentro de la primera etapa, se permite que el monómero polimerice hasta un máximo de conversión de hasta un 20%, lo cual se refiere a una polimerización de hasta un 20% del monómero disponible. En una realización, la conversión máxima es de hasta un 15%, en otras realizaciones de hasta un 12% y en otras realizaciones de hasta un 10%.

10 La polimerización se lleva a cabo dentro de un sistema en masa, lo cual se refiere generalmente al hecho de que el sistema incluye menos de un 20%, en otras realizaciones menos de un 10%, en otras realizaciones menos de un 5%, y en otras realizaciones menos de un 2% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total del monómero, polímero y disolvente dentro del sistema. En otra realización, el proceso se lleva a cabo en ausencia sustancial de un disolvente o diluyente orgánico, que se refiere a la ausencia de esa cantidad de disolvente que, de lo contrario, tiene un efecto apreciable sobre el proceso de polimerización. Dicho de otra forma, los expertos en la técnica apreciarán las ventajas de los procesos de polimerización en masa (es decir, procesos en los cuales el monómero actúa como el disolvente) y por tanto el proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en presencia de menos disolvente orgánico que lo que afectaría de forma negativa a las ventajas pretendidas cuando se lleva a cabo el proceso en masa. En otra realización, el proceso se puede llevar a cabo en ausencia de un disolvente orgánico o diluyente diferente de aquellos disolventes orgánicos o diluyentes que son inherentes a las materias primas empleadas. En otra realización, el sistema de polimerización está desprovisto de un disolvente orgánico.

25 La expresión disolvente o diluyente orgánico se usa en la presente memoria de forma convencional; es decir, se refiere a compuestos orgánicos que no polimerizan o entran en la estructura del polímero objeto de producción. Normalmente, estos disolventes orgánicos son no reactivos o inertes para la composición de catalizador. Los disolventes orgánicos a modo de ejemplo incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Los ejemplos no limitativos de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Los ejemplos no limitativos de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y licores de petróleo. Y, los ejemplos no-limitativos de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano. Se pueden utilizar también mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores.

30 Otros ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición de alto peso molecular, tales como aceite parafínico, aceite aromático u otros aceites hidrocarbonados habitualmente utilizados para aumentar con aceite el tamaño de los polímeros. Puesto que dichos hidrocarburos son no volátiles, de forma típica no requieren separación y permanecen con el polímero. Las características de rendimiento del polímero generalmente no se ven afectadas de manera apreciable cuando el contenido de hidrocarburos de peso molecular elevado es menor de un 5% en peso del polímero.

La primera etapa viene indicada normalmente mediante la introducción del monómero y el sistema de catalizador en un recipiente de reacción. La manera en la que el monómero y el sistema de catalizador se introducen puede variar en base al sistema de catalizador empleado.

40 En una o más realizaciones, la primera etapa del proceso incluye un proceso de polimerización continuo, por el cual el catalizador y el monómero se alimentan de forma continua en un recipiente y una parte del medio de polimerización se retira de forma continua del recipiente. En la medida en que el grado de polimerización o conversión de monómero se controla en la primera etapa, el medio de polimerización retirado del recipiente puede incluir monómero, polímero y catalizador residual.

45 Los monómeros que se pueden polimerizar según el proceso de la presente invención incluyen monómeros volátiles y opcionalmente monómeros no volátiles. Los monómeros volátiles incluyen monómeros que son suficientemente volátiles para permitir la retirada de calor mediante vaporización de monómero que no ha reaccionado a una tasa igual a la tasa a la cual se genera calor mediante la reacción de polimerización y a una temperatura a la que se permite la formación del producto polimérico deseado. En una o más realizaciones, los monómeros volátiles incluyen aquellos monómeros que tienen un punto de ebullición que es de al menos 10°C, en otras realizaciones al menos 20°C, y en otras realizaciones al menos 30°C menor que la temperatura de polimerización deseada. En una realización particular, los monómeros están desprovistos de halogenación; por ejemplo, se excluyen los monómeros de cloruro de vinilo.

55 Los monómeros volátiles ejemplares incluyen, sin limitación, dienos conjugados tales como 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-penta-dieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. Las α -olefinas útiles incluyen etileno, propileno, 1-buteno y 1-penteno.

En determinadas realizaciones, puede resultar beneficioso controlar la humedad (es decir, el contenido de agua) del monómero. Por ejemplo, cuando se emplean determinados sistemas de catalizador basado en lantánido, puede resultar beneficioso secar el monómero. En una realización, donde se emplea el sistema de catalizador basado en

lantánido, el nivel de agua dentro del monómero se reduce por debajo de 20 ppm, en otras realizaciones por debajo de 10 ppm, en otras realizaciones por debajo de 5 ppm y en otras realizaciones por debajo de 3 ppm.

Por otra parte, cuando se emplean determinados sistemas de catalizador basados en cobalto, puede resultar útil emplear un monómero que tenga un nivel de humedad más elevado. En una realización, cuando se emplea un sistema de catalizador basado en cobalto, el monómero preferentemente tiene de 30 a 50 ppm, más preferentemente de 35 a 45 ppm e incluso más preferentemente de 38 a 42 ppm de agua.

Como apreciarán los expertos en la técnica, el nivel de agua dentro del monómero se puede ajustar. Por ejemplo, cuando el monómero está bastante húmedo (*es decir*, contiene cierto nivel de agua) el monómero se puede secar usando técnicas convencionales para lograr el nivel de agua deseado. Por otra parte, cuando el monómero empleado está relativamente seco, se puede lograr la humidificación del monómero. Existen diversos métodos conocidos por los expertos en la técnica para humidificar el monómero. Un sistema a modo de ejemplo emplea una columna de humidificación que incluye un lecho de material de relleno, una capa de agua y un espacio de cabecera por encima del agua. Una entrada adyacente al extremo inferior de la cavidad recibe una corriente de hidrocarburo seco que se rompe por medio del material de relleno y se disuelve en agua a medida que pasa a través de la misma. Las gotas de agua atrapadas caen fuera del lecho de agua en una zona de desconexión por encima de la capa de agua abandonando el sistema de hidrocarburo humidificado todavía sustancialmente libre de agua líquida en la región superior de la columna. El proceso se describe en la Publicación Internacional N.º WO 02/072510 A1. En otros procesos, el monómero se puede mezclar con el disolvente o puede ser transportado por el disolvente, con la humedad dentro del disolvente que sirve para humidificar la alimentación de corriente monomérica. Como apreciarán los expertos en la técnica, el monómero se puede humidificar mediante el empleo de diversas técnicas.

El sistema de catalizador empleado en la puesta en práctica del proceso de la invención preferentemente incluye un sistema de catalizador de coordinación. Un tipo de sistema de catalizador de coordinación incluye sistemas basados en lantánido y otro tipo incluye sistemas basados en cobalto.

En una o más realizaciones, se forma un sistema de lantánido mediante la combinación (a) de un compuesto de lantánido, (b) un agente alquilante y (c) un compuesto que contiene halógeno. Opcionalmente se pueden incluir otros reactivos tales como compuestos organometálicos o bases de Lewis. En una realización, el sistema de catalizador de lantánido incluye (a) neodecanoato de neodimio, (b) tri isobutil aluminio y (c) cloruro de di isobutil aluminio o dicloruro de isobutil aluminio. Los sistemas de catalizador de lantánido se conocen bien en la técnica como se describe en las patentes US-3.297.667, US-3.541.063, US-3.794.604, US-4.461.883, US-4.444.903, US-4.525.594, US-4.699.960, US-5.017.539, US-5.428.119, US-5.064.910 y US-5.844.050.

Se pueden emplear diversos compuestos de lantánidos o mezclas de los mismos como ingrediente (a) de la composición de catalizador de lantánido. En una o más realizaciones, estos compuestos pueden ser solubles en disolventes de hidrocarburo, tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. Los compuestos lantánidos insolubles en hidrocarburo, sin embargo, se pueden suspender en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas y también son útiles.

Los compuestos lantánidos incluyen al menos un átomo de lantano, neodimio, cerio, praseodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y didimio. En realizaciones particulares, estos compuestos incluyen neodimio, lantano, samario o didimio. El didimio es una mezcla comercial de elementos de las tierras raras obtenidos a partir de arena de monazita.

El átomo lantánido en los compuestos lantánidos puede estar en diversos estados de oxidación, incluidos, pero sin limitación, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Los compuestos de lantánidos trivalentes, cuando el átomo de lantánido está en estado de oxidación +3, son particularmente útiles en una o más realizaciones. Los compuestos lantánidos adecuados incluyen, pero sin limitación, carboxilatos de lantánido, organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido, organofosfinatos de lantánido, carbamatos de lantánido, ditiocarbamatos de lantánido, xantatos de lantánido, β -dicetonatos de lantánido, alcóxidos o arilóxidos de lantánido, haluros de lantánido, pseudo-haluros de lantánido, oxihaluros de lantánido y compuestos de organolantánido.

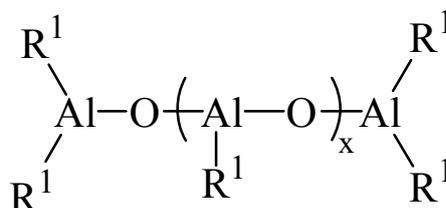
Se pueden emplear diversos agentes alquilantes, o mezclas de los mismos, como componente (b) de la composición de catalizador de lantánido. Los agentes alquilantes, que se pueden denominar también agentes hidrocarbilitantes, son compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. De forma típica, estos agentes son compuestos organometálicos de metales electropositivos como, por ejemplo, metales de los Grupos 1, 2 y 3 (metales de los Grupos IA, IIA y IIIA). Los agentes alquilantes preferidos incluyen compuestos de organoaluminio y organomagnesio. Si el agente alquilante incluye un átomo de halógeno lábil, el agente alquilante también puede servir como compuesto que contiene halógeno. En una o más realizaciones, se pueden usar sistemas alquilantes mixtos, tales como los divulgados en el N.º de Serie de Estados Unidos 10/737.591.

La expresión "compuesto de organoaluminio" hace referencia a cualquier compuesto de aluminio que contenga al menos un enlace aluminio-carbono. Se prefieren los compuestos de organoaluminio que son solubles en un disolvente de hidrocarburo. Si el agente alquilante es un compuesto de organoaluminio que incluye un átomo de

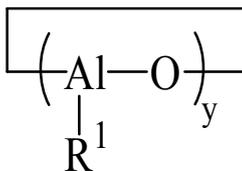
halógeno lábil, el compuesto de organoaluminio puede servir por un lado como agente alquilante y por otro, como compuestos que contiene halógeno.

Una clase de compuestos de organoaluminio que se puede utilizar viene representada por medio de la fórmula general $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, en la que cada R, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico mono-valente que está unido al átomo de aluminio por medio de un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, un grupo arilóxido y en donde n es un número entero de 1 a 3. Cada R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no de forma limitativa, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y grupos alquinilo, conteniendo preferentemente cada grupo de 1 átomo de carbono, o el número apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo.

Otra clase de compuestos de tipo organoaluminio adecuados es aluminoxanos. Los aluminoxanos comprenden aluminoxanos lineales oligoméricos que se pueden representar mediante la fórmula general:



y aluminoxanos cíclicos oligoméricos que se pueden representar mediante la fórmula general:



en la que x es un número entero de 1 a 100, preferentemente de 10 a 50; y es un número entero de 2 a 100, preferentemente de 3 a 20; y en donde cada R^1 , que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico mono-valente que está unido al átomo de aluminio por medio de un átomo de carbono. Cada R^1 puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no de forma limitativa, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y grupos alquinilo, conteniendo cada grupo preferentemente de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. El número de moles del aluminoxano, tal y como se usa en esta solicitud, hace referencia al número de moles de los átomos de aluminio y no al número de moles de las moléculas de aluminoxano oligoméricas. Esta convención es de uso habitual en la técnica de catálisis que utiliza aluminoxanos.

Los aluminoxanos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbiloaluminio con agua. Esta reacción se puede llevar a cabo según métodos conocidos, tales como, (1) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se disuelve en un disolvente orgánico y después entra en contacto con agua, (2) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se hace reaccionar con el agua de cristalización contenida en, por ejemplo, sales metálicas o agua adsorbida en compuestos inorgánicos u orgánicos, y (3) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se hace reaccionar con agua en presencia del monómero o de la solución monomérica que se vaya a polimerizar.

La expresión compuesto de organomagnesio alude a cualquier compuesto de magnesio que contenga al menos un enlace magnesio-carbono. Se prefieren los compuestos de organomagnesio que sean solubles en un disolvente de hidrocarburo. Una clase de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar viene representada por medio de la fórmula MgR^2_2 , donde cada R^2 , que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico mono-valente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio por medio de un átomo de carbono. Cada R^2 puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no de forma limitativa, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo y grupos alquinilo, conteniendo preferentemente cada grupo de 1 átomo de carbono o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

Otra clase de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar como ingrediente (b) viene representada por medio de la fórmula general R^3MgX , donde R^3 es un grupo orgánico mono-valente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio por medio de un átomo de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de

5 halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. Si el agente alquilante es un compuesto de organomagnesio que incluye un átomo de halógeno lábil, el compuesto de organomagnesio puede servir como agente alquilante y también como compuesto que contiene halógeno. Preferentemente, R3 es un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no de forma limitativa, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y grupos alquinilo, conteniendo cada grupo preferentemente de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. Preferentemente, X es un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido, conteniendo preferentemente cada grupo de 1 a 20 átomos de carbono.

10 Se pueden emplear diversos compuestos o mezclas de los mismos, que contengan uno o más átomos de halógeno lábiles como ingrediente (c) de la composición de catalizador de lantánido. Estos compuestos se denominan simplemente compuestos que contienen halógeno. Los ejemplos de átomos de halógeno incluyen, aunque no de forma limitativa, flúor, cloro, bromo y yodo. También se puede utilizar una combinación de dos o más átomos de halógeno. Se prefieren los compuestos que contienen halógeno que sean solubles en un disolvente de hidrocarburo.

15 No obstante, los compuestos que contienen halógeno insolubles en hidrocarburo pueden suspenderse en el medio de oligomerización para formar especies catalíticamente activas y por tanto resulta útiles.

Los tipos útiles de compuestos que contienen halógeno incluyen, aunque no de forma limitativa, halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos y mezclas de los mismos.

20 La composición de catalizador de lantánido tiene una actividad catalítica muy alta para polimerizar dienos conjugados en polidienos estereoregulares en un intervalo amplio de concentraciones de catalizador y relaciones de ingrediente de catalizador. Se cree que los ingredientes del catalizador (a), (b) y (c) pueden interactuar para formar una especie activa del catalizador. Por consiguiente, la concentración óptima para uno cualquiera de los ingredientes de catalizador depende de las concentraciones de los otros ingredientes de catalizador. En una realización, la relación molar del agente alquilante con respecto a compuesto de lantánido (agente alquilante/Ln) puede variar de 1:1 a 200:1, en otras realizaciones de 2:1 a 100:1 y en otras realizaciones de 5:1 a 50:1. La relación molar del compuesto que contiene halógeno con respecto al compuesto de lantánido (átomo de halógeno/Ln) puede variar de 0,5:1 a 20:1, en otras realizaciones de 1:1 a 10:1 y en otras realizaciones de 2:1 a 6:1. La expresión relación molar, como se usa en la presente memoria, se refiere a la relación equivalente de componentes relevantes de los ingredientes, *por ejemplo*, la relación de equivalentes de átomos de halógeno con respecto a átomos de lantánido en el compuesto de lantánido.

La composición de catalizador de lantánido se puede formar mediante combinación o mezcla de los ingredientes de catalizador (a), (b) y (c). Aunque se cree que a partir de esta combinación se forma una especie activa del catalizador, el grado de interacción o de reacción entre los diversos ingredientes o componentes no se conoce con alto grado de certeza. Por lo tanto, la expresión "composición de catalizador" se ha empleado para englobar una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de diversos ingredientes que está producido mediante fuerzas de atracción físicas o químicas, o un producto de reacción químico de los ingredientes, o una combinación de los anteriores.

La producción del polímero mediante el uso de un sistema de catalizador de lantánido generalmente emplea una cantidad catalíticamente eficaz de la composición de catalizador anterior. La concentración total de catalizador a emplear en la masa de polimerización depende de la interacción de diversos factores, como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseadas, el peso molecular deseado y muchos otros factores. Por consiguiente, no se puede establecer definitivamente una concentración total específica del catalizador excepto para decir que se deberían usar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes del catalizador. En una o más realizaciones, la cantidad de compuesto de lantánido usada puede variar de 0,01 a 2 mmol, en otras realizaciones de 0,02 a 1 mmol, y en otras realizaciones de 0,05 a 0,5 mmol por cada 100 g del monómero de dieno conjugado.

Se pueden introducir los ingredientes de catalizador del sistema de lantánido en el recipiente empleado en la primera etapa de este proceso usando una diversidad de técnicas y orden de adición. En una realización, se puede emplear una pequeña cantidad de disolvente orgánico como vehículo bien para disolver o bien para suspender los ingredientes de catalizador con el fin de facilitar la administración de los ingredientes de catalizador al sistema de polimerización. En otra realización, se puede usar el monómero de dieno conjugado como vehículo de catalizador.

En una realización, el sistema basado en lantánido se puede pre-conformar y curar. Específicamente, los ingredientes de catalizador (*por ejemplo*, el compuesto de lantánido y el agente alquilante, y el compuesto que contiene halógeno) se pueden combinar y curar durante un período de un minuto a una hora, en otras realizaciones de 3 minutos a 30 minutos, y en otras realizaciones de 5 minutos a 20 minutos. El curado puede tener lugar en presencia de al menos un 80% del monómero objeto de polimerización, en otras realizaciones al menos un 90% del monómero objeto de polimerización y en otras realizaciones al menos un 99% del monómero objeto de polimerización. El proceso de curado puede tener lugar a presión y temperatura ambientales. En una o más realizaciones, el proceso de curado tiene lugar sin refrigeración.

Se puede formar un sistema de cobalto mediante combinación (a) de un compuesto de cobalto, (b) un agente alquilante y (c) un compuesto que contiene halógeno. Opcionalmente se pueden incluir otros reactivos tales como compuestos

organometálicos o bases de Lewis. En una realización, el sistema de catalizador de cobalto incluye (a) 2-etil hexanoato de cobalto (II) (b) tri isobutil aluminio y (c) cloruro de di isobutil aluminio o dicloruro de isobutil aluminio.

5 Se pueden emplear diversos compuestos de cobalto o mezclas de los mismos como ingrediente (a) de la composición de catalizador de cobalto. Estos compuestos pueden ser solubles en disolventes de hidrocarburo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. No obstante, los compuestos de co-balto insolubles en hidrocarburo, se pueden suspender en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas y también resultan útiles.

10 El átomo de cobalto en los compuestos de cobalto puede estar en diversos estados de oxidación incluido, aunque no de forma limitativa, el estado de oxidación dos. Los compuestos de cobalto adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, carboxilatos de cobalto, organofosfato de cobalto, organofosfonatos de cobalto, organofosfinatos de cobalto, carbamatos de cobalto, ditiocarbamatos de cobalto, xantanos de cobalto, β -dicetonatos de cobalto, alcóxidos o arilóxidos de cobalto, pseudo-haluros de cobalto, oxihaluros de cobalto y compuestos de organocobalto.

15 Se pueden usar diversos agentes alquilantes, o mezclas de los mismos, como componente (b) de la composición de catalizador de cobalto. Se pueden usar los agentes alquilantes definidos anteriormente con respecto al sistema de catalizador de lantánido y por tanto la discusión anterior se incorpora en la presente memoria.

Se pueden emplear diversos compuestos o mezclas de los mismos, que contengan uno o más átomos de halógeno lábiles como ingrediente (c) de la composición de catalizador de cobalto. Se pueden usar los agentes alquilantes definidos anteriormente con respecto al sistema de catalizador de lantánido y por tanto la discusión anterior se incorpora en la presente memoria.

20 La composición de catalizador de cobalto presenta una actividad catalítica muy elevada para polimerizar dienos conjugados en un intervalo amplio de concentraciones y relaciones de ingredientes de catalizador. Se cree que los ingredientes del catalizador (a), (b) y (c) pueden interaccionar para formar una especie activa del catalizador. Por consiguiente, la concentración óptima para uno cualquiera de los ingredientes de catalizador depende de las concentraciones de los otros ingredientes de catalizador. En una realización, la relación molar del agente alquilante con respecto al compuesto de cobalto (agente alquilante/Co) puede variar de 80:1 a 15:1, en otras realizaciones de 60:1 a 35:1 y en otras realizaciones de 45:1 a 55:1. Y, la relación molar del compuesto que contiene halógeno con respecto al compuesto de cobalto (átomo de halógeno/Co) puede variar de 900:1 a 400:1 y en otras realizaciones de 650:1 a 500:1 y en otras realizaciones de 550:1 a 600:1. La expresión relación molar, según se usa en la presente memoria, se refiere a la relación equivalente de los componentes relevantes de los ingredientes, *por ejemplo*, los equivalentes de los átomos de halógeno sobre el compuesto que contiene halógeno con respecto a los átomos de cobalto en el compuesto de cobalto.

35 La composición de catalizador se puede formar mediante combinación o mezcla de los ingredientes de catalizador (a), (b) y (c). Aunque se cree que a partir de esta combinación se forma una especie activa del catalizador, el grado de interacción o de reacción entre los diversos ingredientes o componentes no se conoce con alto grado de certeza. Por lo tanto, la expresión "composición de catalizador" se ha empleado para englobar una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de diversos ingredientes que está producido mediante fuerzas de atracción físicas o químicas, o un producto de reacción químico de los ingredientes, o una combinación de los anteriores.

40 La composición de catalizador de cobalto se prepara preferentemente *in situ* (es decir, dentro del primer reactor) o inmediatamente antes de la adición de los ingredientes al reactor de manera que puede ocurrir mediante la combinación de los ingredientes dentro de una línea de alimentación. De igual forma, el sistema de catalizador de cobalto puede incluir o se puede diluir en un disolvente inerte.

45 La producción del polímero mediante el uso de un sistema de catalizador de cobalto generalmente emplea una cantidad catalíticamente eficaz de la composición de catalizador anterior. La concentración total de catalizador a emplear en la masa de polimerización depende de la interacción de diversos factores, como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseadas, el peso molecular deseado y muchos otros factores. Por consiguiente, no se puede establecer definitivamente una concentración total específica del catalizador excepto para decir que se deberían usar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes del catalizador. Generalmente, la cantidad de catalizador de cobalto usada puede variar de 0,01 a 2 mmol, en otras realizaciones de 0,02 a 1 mmol, y en otras realizaciones de 0,05 a 0,5 mmol por cada 100 mg del monómero de dieno conjugado.

La reacción de polimerización dentro de la primera etapa se puede llevar a cabo en condiciones anaerobias a bajas temperaturas y a un valor igual o menor que la presión de vapor del monómero a la temperatura de polimerización. Cuando está presente un disolvente orgánico dentro del medio de polimerización, el disolvente puede afectar a la presión de vapor a la cual se lleva a cabo el proceso.

55 En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización se puede mantener por debajo de 65°C, en otra realización por debajo de 45°C, en otras realizaciones por debajo de 40°C y en otras realizaciones por debajo de 30°C, siendo en una o más realizaciones de 15°C a 33°C (opcionalmente de 24°C a 32°C). La temperatura de polimerización se puede controlar externamente enfriando el recipiente en el que tiene lugar la reacción,

internamente enfriando la reacción mediante retirada del vapor de monómero, o mediante el uso de una combinación de los dos métodos. En una realización, el vapor de monómero se puede retirar del recipiente y se puede condensar para la polimerización futura dentro del proceso. Por ejemplo, se puede emplear un bucle de auto-refrigeración en el que el vapor de monómero se puede retirar del recipiente, se puede condensar y se puede re-circular de nuevo al interior del recipiente. En otras realizaciones, el recipiente puede estar equipado con una columna de evaporación que se puede controlar por medio de flujo de agua y/o temperatura del agua. Alternativamente, el vapor se puede retirar, condensar y el condensado de monómero se puede alimentar en un tanque de almacenamiento.

Como se ha comentado anteriormente, el medio líquido de polimerización puede incluir un monómero que no ha reaccionado, un polímero, ingredientes de catalizador, un disolvente residual y contaminantes residuales. Se puede mantener un espacio de cabecera apropiado dentro del recipiente para lograr un efecto de enfriamiento deseado a partir de la vaporización del monómero. Este espacio de cabecera, que incluye el volumen del recipiente que no está lleno con el medio de polimerización pero que puede contener vapor de monómero, puede ser de 35 a 65, y en otras realizaciones de 45 a 55 por ciento en volumen del recipiente. Una ventaja de usar el espacio de cabecera es colapsar la espuma, lo cual minimiza de este modo las cuestiones de obturación del reactor o el equipamiento periférico. La fracción en volumen dedicada al espacio de cabecera del reactor puede depender de la estabilidad de la espuma formada y de la velocidad de vaporización del monómero (velocidad de formación de burbujas) necesaria para mantener el transcurso de la reacción en modo isotérmico. Algunos factores que pueden contribuir a la estabilidad de la espuma incluyen la concentración de polímero, el peso molecular del polímero y la microestructura de polímero.

El medio de polimerización, que puede estar en fase líquida, se puede mezclar mediante el empleo de técnicas de mezcla que se conocen en la técnica. Por ejemplo, la mezcla se puede lograr mediante el uso de una paleta inclinada, Rushton, turbina de paleta lisa, o mezclador helicoidal, así como fijaciones o cualquier combinación de los mismos. Notablemente, determinadas realizaciones de la presente invención se pueden llevar a cabo de manera ventajosa empleando un equipo de reactor convencional que se puede emplear en polimerizaciones en disolución. Esta capacidad para usar ventajosamente el equipo convencional tiene como resultado, en gran parte, el hecho de que las bajas conversiones mantenidas en la primera etapa normalmente no tienen como resultado o producen viscosidades elevadas de manera extraordinaria.

El recipiente empleado en la práctica de la primera etapa del proceso de la invención puede incluir una diversidad de reactores. En una realización, se puede emplear un reactor de tanque agitado de forma continua (CSTR). Un CSTR se puede caracterizar por un tanque con un agitador montado en la parte superior a lo largo del eje vertical del tanque. La relación de longitud con respecto al diámetro del reactor puede ser menor de 3 y en otras realizaciones menor de 2.

Una vez que se logra la polimerización máxima o conversión de monómero en la primera etapa del proceso, se retira el medio de polimerización del recipiente empleado en la primera etapa y se transfiere a una segunda etapa, que tiene lugar en el segundo recipiente. La transferencia desde la primera etapa hasta la segunda etapa se puede lograr mediante el empleo de una bomba. La velocidad de la bomba puede controlar la velocidad de descarga fuera del recipiente y la entrada en el segundo recipiente. Se puede emplear un dispositivo de nivel de líquido para medir la altura dentro del primer recipiente y modular la velocidad de la bomba que transfiere la disolución de producto desde el primer recipiente hasta el segundo recipiente. De igual forma, en una o más realizaciones, los ingredientes u otros materiales se pueden añadir en la bomba o en sus proximidades. Por ejemplo, se puede añadir antioxidante o disolvente o un agente de terminación a la bomba.

Dentro de esta segunda etapa, se puede terminar la reacción de polimerización. Alternativamente, la reacción de polimerización se puede terminar entre la primera y segunda etapas. En otras palabras, la reacción de polimerización se puede terminar mediante la adición de un agente de terminación apropiado a una línea de alimentación o bomba entre el primer recipiente y el segundo recipiente. En otras palabras, dentro de esta última realización, la terminación de la polimerización comienza antes de que el medio de polimerización penetre en el segundo recipiente.

Un aspecto opcional de la segunda etapa del proceso incluye la separación del disolvente y del monómero que no ha reaccionado del producto polimérico. En aquellas realizaciones en las que se puede retirar una cantidad insuficiente o una cantidad menor que la cantidad deseada de disolvente o monómero que no ha reaccionado del producto polimérico de la segunda etapa, puede tener lugar un tratamiento adicional del producto polimérico.

La reacción de polimerización se puede inactivar antes de una conversión de monómero significativa (o polimerización) en la segunda etapa. La reacción de polimerización se puede terminar antes de una conversión total de monómero menor de un 25%, donde la conversión total del monómero se refiere a la cantidad o grado de conversión del monómero en las etapas tanto primera como segunda. En otras realizaciones, la reacción de polimerización se puede terminar antes de una conversión total de monómero de menos de 22%, en otras realizaciones menos de un 20%, y en otras realizaciones menos de un 17%. Por ejemplo, si se retira el medio de polimerización del recipiente en la primera etapa en un punto en el que la conversión de monómero es de un 15%, entonces la reacción de polimerización se puede terminar dentro de la segunda etapa antes de la conversión de otro 10% del monómero, lo cual daría lugar a una conversión total de monómero menor de un 25%. Los expertos en la técnica serán capaces de determinar el alcance con el cual se puede permitir la continuación de la polimerización dentro de la segunda etapa sin que tenga lugar una experimentación o cálculo no deseado. Dicho de otra forma, el grado de polimerización dentro de la segunda etapa

puede estar limitado de manera que se polimerice menos de un 5%, en otras realizaciones menos de un 3% y en otras realizaciones menos de un 1% del monómero total añadido al sistema, dentro de la segunda etapa.

La reacción de polimerización se puede terminar usando muchas técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, las técnicas útiles incluyen la adición de un agente de protonación o inactivación, la adición de un agente de acoplamiento, la adición de un agente de terminación funcionalizado, o una combinación de los mismos, que reacciona o interacciona con las cadenas poliméricas en desarrollo y evitan el crecimiento adicional o polimerización. En una o más realizaciones, se puede añadir un agente de terminación suficiente para evitar que los complejos de alquil-aluminio tengan un impacto apreciable sobre el producto polimérico.

Por ejemplo, se pueden inactivar o protonar los polímeros reactivos o de reacción haciéndolos reaccionar con una fuente de protones. Los compuestos o agentes que se pueden emplear para proporcionar la fuente de protones incluyen agua, alcoholes (*por ejemplo*, alcohol isopropílico), hidroxilo tolueno butilado (BHT), terc-butyl-catecol (TBC), así como también otros glicoles y ácidos orgánicos.

De igual forma, los polímeros en desarrollo o pseudo-desarrollo se pueden hacer reaccionar con un compuesto que no solo termine la polimerización, sino que también establezca una funcionalidad terminal o se acople con el polímero. En una o más realizaciones, la capacidad para reaccionar del polímero con un agente de funcionalización puede ser el resultado del carácter en desarrollo o carácter de pseudo-desarrollo del polímero. Los agentes de acoplamiento o de funcionalización ejemplares incluyen, aunque no de forma limitativa, haluros de metal, haluros de metaloide, alcoxisilanos, compuestos que contienen imina, ésteres, complejos de metal de éster-carboxilato, complejos de metal de carboxilato de éster de alquilo, aldehídos o cetonas, amidas, isocianatos, isotiocianatos, iminas y epóxidos. Estos tipos de agentes de funcionalización y acoplamiento se describen, entre otros, en las patentes US-4.906.706, US-4.990.573, US-5.064.910, US-5.567.784, US-5.844.050, US-6.977.281 y US-6.992.147; Solicitudes de Patente Japonesa N.º 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A. El polímero, que puede estar en desarrollo o pseudo-desarrollo, se puede poner en contacto con un agente de funcionalización o acoplamiento antes de la puesta en contacto con la mezcla de polimerización con el agente de terminación o un antioxidante.

En una o más realizaciones, la cantidad de agente de funcionalización o acoplamiento empleado puede variar de 0,01 a 100 moles, en otras realizaciones de 0,1 a 50 moles y en otras realizaciones de 0,2 a 25 moles por mol del polímero en desarrollo o pseudo-desarrollo.

En determinadas realizaciones, al menos un 80%, en otras realizaciones al menos un 90%, en otras realizaciones al menos un 95% y en otras realizaciones al menos un 99% del monómero (*es decir*, monómero que no ha reaccionado) dentro del medio de polimerización se puede retirar en la segunda etapa.

En determinadas realizaciones, al menos un 50%, en otras realizaciones al menos un 80%, en otras realizaciones al menos un 95% y en otras realizaciones al menos un 99% de cualquier disolvente presente en el medio de polimerización se puede retirar durante la segunda etapa.

Se puede retirar el monómero y el disolvente mediante el empleo de una diversidad de técnicas, o una combinación de ellas, como se sabe en la técnica. Por ejemplo, la temperatura del medio de polimerización se puede aumentar o mantener a una temperatura suficiente para volatilizar el monómero. De igual forma, la presión dentro del recipiente en el que se lleva a cabo la segunda etapa se puede disminuir, lo cual, de igual forma, puede contribuir a la volatilización del monómero. Aún más, el medio de polimerización se puede agitar, lo cual puede contribuir de forma adicional a la retirada de monómero procedente del medio de polimerización. En una realización, se puede emplear una combinación de calor, presión baja y agitación.

En una realización, la temperatura del medio de polimerización en la segunda etapa se puede mantener en una temperatura mayor de 60°C, en otras realizaciones mayor de 66°C y en otras realizaciones mayor de 71°C.

En una realización, la presión dentro del recipiente en el que se lleva a cabo la segunda etapa del proceso puede mantenerse por debajo de 10 kPa, en otras realizaciones por debajo de 105 kPa y en otras realizaciones por debajo de 100 kPa.

Se pueden emplear diversos métodos conocidos por los expertos en la técnica, para agitar el medio de polimerización en la segunda etapa del proceso. La agitación puede exponer una mayor área superficial del medio de polimerización y, de este modo, facilitar el desprendimiento del monómero que no ha reaccionado.

En una realización, se puede emplear un agente de desvolatilización como recipiente en el que se lleva a cabo la segunda etapa del proceso. Los agentes de desvolatilización pueden incluir un extrusor de desvolatilización, que normalmente incluye un aparato de tornillo que se puede calentar por medio de una camisa de calentamiento externa. Estos extrusores se conocen en la técnica tal como extrusores de tornillo individual o doble.

Alternativamente, los agentes de desvolatilización pueden incluir un aparato de tipo extrusor que incluya un eje que tenga álabes unidos al mismo. Este aparato de tipo extrusor puede incluir un eje individual o ejes múltiples. El eje puede ser axial con respecto a la longitud del aparato y el flujo de polímero o medio de polimerización. El

- polímero o medio de polimerización se puede forzar para que pase a través del aparato usando una bomba, y el eje rota, permitiendo de este modo que los álabes agiten el polímero o medio de polimerización y, de este modo, se contribuya al desprendimiento del monómero que no ha reaccionado. Los álabes pueden tener un ángulo para contribuir al movimiento del medio de polimerización a través del desvolatilizador, aunque el movimiento del medio de polimerización a través del desvolatilizador se pueda facilitar por medio de la bomba que puede dirigir el medio de polimerización al interior del desvolatilizador y puede, opcionalmente, estar ayudado de forma adicional por un extrusor que puede estar opcionalmente unido en serie o al extremo del desvolatilizador (*es decir*, el extrusor contribuye a tirar del medio de polimerización a través del desvolatilizador).
- Los desvolatilizadores pueden incluir además recipientes de retro-mezcla. En general, estos recipientes de retro-mezcla incluyen un eje individual que incluye un álabe que se puede emplear para mezclar de forma intensa y amasar el medio de polimerización.
- En determinadas realizaciones, se pueden emplear combinaciones de diversos equipos de desvolatilización para lograr los resultados deseados. Estas combinaciones también pueden incluir el uso de extrusores. En un ejemplo, se puede emplear un desvolatilizador de “tipo extrusor” de eje individual (*por ejemplo*, uno que incluye álabes) junto con un extrusor de doble tornillo. En este ejemplo, el medio de polimerización primero penetra en el desvolatilizador de “tipo extrusor” seguido del extrusor de doble tornillo. El extrusor de doble tornillo contribuye ventajosamente a tirar del medio de polimerización a través del desvolatilizador. Los álabes del desvolatilizador se pueden ajustar para cumplir las necesidades de transporte.
- En otro ejemplo, se puede emplear un desvolatilizador “de tipo extrusor” de eje doble. En determinadas realizaciones, los álabes de cada eje se pueden alinear para formar una malla uno con el otro a medida que rotan. La rotación de los ejes puede tener lugar en la misma dirección o en direcciones opuestas.
- En otro ejemplo adicional, el recipiente de volatilización de retromezcla puede estar seguido de un extrusor de doble tornillo, que puede después estar seguido de un recipiente de desvolatilización de tipo extrusor de eje doble, que puede después estar seguido de un extrusor de doble tornillo.
- El equipo de desvolatilización se conoce en la técnica y se encuentra comercialmente disponible. Por ejemplo, se puede obtener un equipo de desvolatilización a partir de LIST (Suiza); Coperion Werner & Phleiderer; o NFM Welding Engineers, Inc. (Ohio). El equipo a modo de ejemplo disponible a partir de LIST incluye DISCOTHERM™ B, que es un desvolatilizador de “tipo extrusor” de eje individual que incluye diversas barras de mezcla/amasado o álabes; CRP™, que es un desvolatilizador de “tipo extrusor” de eje doble en donde cada eje está correlacionado con el otro; ORP™, que es un desvolatilizador de eje doble en donde cada eje rota en dirección opuesta al otro.
- En una o más realizaciones, los desvolatilizadores están unidos a un sistema de recuperación de monómero. En otras palabras, a medida que el monómero se separa del producto polimérico, el monómero puede dirigirse a un sistema de enfriamiento o evaporación. El monómero que se recupera puede opcionalmente devolverse como materia prima a la primera etapa.
- En una o más realizaciones, se puede añadir un antioxidante al medio de polimerización en la segunda etapa. Se puede añadir un antioxidante antes de la entrada en el segundo recipiente (*por ejemplo*, desvolatilizador), al tiempo que se encuentra en el recipiente empleado en la segunda etapa o con carácter posterior. Los antioxidantes útiles incluyen los disponibles bajo los nombres comerciales Irganox™ 1076 e Irganox™ 1520. También se pueden añadir otros ingredientes que se emplean convencionalmente en la producción de caucho durante la segunda etapa.
- La segunda etapa del proceso de la presente invención puede incluir o puede estar seguida de un procesado posterior del medio de polimerización. En una realización, el procesado posterior del medio de polimerización puede incluir la eliminación de disolvente posterior o la retirada del monómero del medio de polimerización. Esto se puede conseguir mediante el empleo de una variedad de técnicas que se conocen en la técnica. En una realización, la eliminación de disolvente adicional y la retirada de monómero se pueden conseguir por medio del procesado del medio de polimerización a través de otro extrusor, tal como un extrusor de tornillo individual o doble. El producto polimérico después se puede embalar, y en determinadas realizaciones se pueden formar cubos y microgránulos antes del embalaje.
- Una configuración de sistema a modo de ejemplo para llevar a cabo el proceso se puede describir con referencia a la Fig. 1, que muestra una configuración 100. En general, la primera etapa del proceso 110 se puede lograr usando un reactor 111 de tanque agitado continuo. Este reactor incluye un aparato 115 de mezcla, que incluye álabes 112 de mezcla unidos a un eje 113, que está accionado por un motor 114. Los ingredientes de catalizador y monómero, así como otras materias primas que se pueden emplear, se pueden añadir al reactor 111, por medio de la entrada 118 (aunque pueden existir otros materiales).
- El reactor 111 también puede equiparse con un bucle 120 de auto-refrigeración. El monómero vaporizado puede penetrar en el bucle 120 por medio de una salida 121 y se puede dirigir hacia el condensador 122 por medio del empleo del conducto apropiado. El monómero condensado (*es decir*, monómero líquido) se puede introducir de nuevo en el reactor 111 por medio de la entrada 125. Alternativamente, el monómero condensado se puede dirigir hacia y almacenar en el interior de un tanque de almacenamiento (no mostrado).

El medio de polimerización, que puede incluir polímero y monómero, se puede retirar de forma continua a partir del reactor 111 por medio de la salida 126. El medio de polimerización se puede transferir después a la segunda etapa 130 por medio del uso de una bomba 127.

5 Dentro de la segunda etapa 130, se puede bombear el medio de polimerización desde la primera etapa 110 a través del conducto apropiado hasta un desvolatilizador 131, que puede incluir diversos álabes 132 unidos a un eje 133 que se puede accionar por medio de un motor hidráulico o eléctrico. El medio de polimerización penetra en el desvolatilizador 131 en la entrada 135. La fuerza aplicada al medio de polimerización por medio de la bomba 127 obliga al medio de polimerización a pasar a través del desvolatilizador 131.

10 El vapor de monómero que se puede desprender a partir del medio de polimerización dentro del desvolatilizador 131 puede abandonar el desvolatilizador 131 por medio de la salida 136. Este vapor de monómero se puede después comprimir por medio del compresor 137, se puede transferir al condensador 138 por medio del conducto apropiado, y el monómero condensado (*es decir*, monómero líquido) se puede transferir de nuevo a una primera etapa 110 usando el conducto apropiado y se puede añadir al reactor 111 en la entrada 129. Alternativamente, el monómero condensado se puede almacenar dentro de un tanque de almacenamiento (no mostrado).

15 El flujo del medio de polimerización en el interior del desvolatilizador 131 por medio de la entrada 135 junto con el flujo del medio de polimerización fuera del desvolatilizador 131 por medio de la salida 140 se pueden controlar para que no llene por completo el volumen del desvolatilizador 131 y, de este modo, se cree un espacio 141 de cabecera.

20 El medio de polimerización que abandona el desvolatilizador 131 por medio de la salida 140 puede incluir menos monómero que no ha reaccionado que el medio de polimerización que penetra en el desvolatilizador 131 por medio de la entrada 135. Esta reducción del monómero puede deberse al hecho de que el monómero que no ha reaccionado se ha retirado por medio de la salida 136 y se ha condensado. No obstante, el medio de polimerización que abandona el desvolatilizador 131 en la salida 140 puede contener monómero que no ha reaccionado, y por tanto el medio de polimerización se puede transferir por medio del uso de un conducto apropiado, hasta un extrusor 145 de tornillo individual. El medio de polimerización penetra en el extrusor 145 en la entrada 146 y abandona el extrusor 145 por medio de la salida 25 147. El extrusor 145 incluye un tornillo doble 148 que puede estar accionado mediante un motor hidráulico o eléctrico. El producto polimérico que abandona el extrusor 145, en la salida 147 se puede transferir después mediante el empleo de técnicas que se conocen en la técnica y que incluyen, aunque no de forma limitativa, empaclado.

30 La introducción de las materias primas en el reactor 111 puede variar en base al tipo de sistema de catalizador empleado. En una realización, cuando se emplea un sistema de catalizador de cobalto, la introducción del catalizador y la materia prima puede lograrse mediante el empleo de un sistema que se explica en la Fig. 2. Concretamente, el sistema 150 para introducción del catalizador y la materia prima en el reactor 111 puede incluir una primera línea 155 de alimentación para la introducción de un agente alquilante (*por ejemplo*, tributil aluminio) y una fuente de halógeno (*por ejemplo*, cloruro de dibutil aluminio) por medio de la entrada 156. El agente alquilante se puede alimentar a la primera línea 155 de alimentación por medio de la entrada 153 de agente alquilante y se puede alimentar una fuente de halógeno en la primera línea 155 de alimentación por medio de una línea 154 de alimentación de fuente de halógeno. Por consiguiente, en esta realización, el agente alquilante y la fuente de halógeno se combinan dentro de la primera línea 155 de alimentación antes de la introducción en el interior del reactor 111 por medio de la entrada 156. El compuesto de cobalto se puede inyectar en el reactor 111 en la entrada 158 por medio de una segunda línea 157 de alimentación. El monómero puede entrar en el reactor 40 111 por medio de la tercera línea 159 de alimentación en la entrada 160 (*es decir*, se puede añadir junto con el agente alquilante y la fuente de halógeno). Alternativamente, el monómero se puede añadir por medio de la tercera línea 159 de alimentación en el interior de una entrada separada o diferente (no mostrada). Se pueden inyectar otros ingredientes, tales como un disolvente y un inhibidor de gel (*por ejemplo*, 1,2-butadieno) en el reactor 111 en diversas otras entradas mediante el empleo de líneas de alimentación de tipo similar.

45 En otra realización, cuando se emplea un sistema de catalizador basado en lantánido, en la Fig. 3 se muestra un sistema a modo de ejemplo para introducir el ingrediente de catalizador y la materia prima en el interior del reactor 111. Este sistema 170 incluye un recipiente 175 de curado de catalizador. Se pueden inyectar el compuesto de lantánido (*por ejemplo*, versatato de neodimio), un agente alquilante (*por ejemplo*, tributil aluminio) y el monómero en un recipiente 175 de agitación en la entrada 176 por medio de la primera línea 171 de alimentación. El compuesto de lantánido se puede alimentar en la primera línea 171 de alimentación por medio de la línea 172 de alimentación de lantánido, el agente alquilante se puede alimentar en la primera línea 171 de alimentación por medio de la línea 173 de alimentación de agente alquilante y el monómero se puede alimentar en la primera línea 171 de alimentación por medio de la línea 174 de alimentación de monómero. El monómero puede penetrar en la primera línea 171 de alimentación antes que los ingredientes de catalizador. Por consiguiente, en esta realización, el compuesto de lantánido, el agente de alquilación y el monómero pueden combinarse dentro de la primera línea 171 de alimentación 55 antes de la introducción en el interior del reactor 175 en la entrada 176.

60 El recipiente 175 de curado puede diseñarse para permitir que el curado del compuesto de lantánido, el agente alquilante y el monómero durante múltiples intervalos de tiempo antes de la introducción en el reactor 111 en la entrada 190 por medio de la cuarta línea 191 de alimentación. Por ejemplo, el recipiente 175 de curado puede tener múltiples salidas (*por ejemplo*, primera salida 181, segunda salida 183, tercera salida 185 y cuarta salida 187), de

modo que cada salida libera una mezcla de compuesto de lantánido, agente alquilante y monómero, que se ha curado durante distintos intervalos de tiempo. Por ejemplo, la mezcla que abandona la salida 181 se puede curar durante aproximadamente de 0 a 1 minuto, la mezcla que abandona la salida 183 se puede curar durante aproximadamente 5 minutos, la mezcla que abandona la salida 185 se puede curar durante aproximadamente 10 minutos, y la mezcla que abandona la salida 187 se puede curar durante aproximadamente 20 minutos. Estas diversas mezclas se pueden introducir después en la cuarta línea 191 de alimentación por medio de las líneas 180, 182, 184 y 186 de salida, respectivamente. En una o más realizaciones, el recipiente 175 de curado se puede operar únicamente con una salida abierta de manera que el catalizador suministrado al proceso puede tener un tiempo de curado sustancialmente constante en lugar de una distribución de tiempos de curado. La fuente de halógeno se puede alimentar al reactor 111 por medio de una línea 192 de alimentación de halógeno en la entrada 193.

En una o más realizaciones, el proceso de la presente invención puede permitir la producción de polímeros que tienen propiedades deseadas. En determinadas realizaciones, el proceso se puede emplear ventajosamente para sintetizar polibutadieno que tiene características particulares que permiten el empleo de polibutadieno para usos especializados.

En una o más realizaciones, en las cuales se emplea un sistema de catalizador basado en lantánido, el proceso de la presente invención puede producir polibutadieno que tiene una distribución de peso molecular menor de 4, en otras realizaciones menor de 3,5, en otras realizaciones menor de 3, y en otras realizaciones menor de 2,5.

En una o más realizaciones, cuando se emplea un sistema de catalizador basado en lantánido, el proceso de la presente invención se puede emplear ventajosamente para producir un polibutadieno que tiene un contenido *cis* mayor de un 97%, en otras realizaciones mayor de un 98% y en otras realizaciones mayor de un 99%.

En una o más realizaciones, donde se emplea un sistema de catalizador basado en lantánido, el proceso de la presente invención puede permitir ventajosamente la funcionalización de un número significativo de extremos de polibutadieno. Como apreciarán los expertos en la técnica, la capacidad de funcionalizar los extremos del polibutadieno puede relacionarse con la reactividad del polímero con un nucleófilo (*es decir*, la capacidad del polímero para experimentar ataque nucleófilo). Esto se denomina comúnmente como naturaleza en pseudo-desarrollo del polímero antes de la terminación o inactivación de la polimerización, de manera que la terminación o inactivación reduce en gran medida o impide esta reactividad al nucleófilo. En una o más realizaciones, el proceso de la presente invención puede proporcionar ventajosamente un medio de polimerización a la segunda etapa del proceso en donde el medio de polimerización en este punto está caracterizado por tener al menos un 10% de los polímeros con extremos reactivos o en desarrollo, en otras realizaciones al menos un 20% de los polímeros con extremos reactivos o en desarrollo, en otras realizaciones más de un 40% de polímeros con extremos reactivos o en desarrollo y en otras realizaciones más de un 60% de polímeros con extremos reactivos o en desarrollo.

De igual forma, cuando se emplea un sistema de catalizador basado en cobalto, el proceso de la presente invención puede producir ventajosamente polímeros altamente ramificados. Estos polímeros altamente ramificados se pueden caracterizar por tener una viscosidad en solución menor que un polímero lineal del mismo peso molecular.

En una o más realizaciones, el proceso de la presente invención se puede emplear para lograr determinadas viscosidades de Mooney deseadas para el producto polimérico. Por ejemplo, cuando se emplea un sistema de catalizador basado en neodimio, se pueden lograr una viscosidad de Mooney ($ML_{1+4}@100^{\circ}C$) de 15 a 45, en otras realizaciones de 20 a 40 y en otras realizaciones de 25 a aproximadamente 35. Alternativamente, cuando se emplea un sistema de catalizador basado en cobalto, se puede lograr una viscosidad de Mooney de aproximadamente 30 a aproximadamente 55, en otras realizaciones de aproximadamente 33 a aproximadamente 48 y en otras realizaciones de aproximadamente 38 a aproximadamente 45.

Diversas modificaciones y alteraciones se harán evidentes para los expertos en la materia. La presente invención no queda limitada a las realizaciones ilustrativas expuestas en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción continua de polidienos, que comprende:
 - (a) introducir una mezcla de uno o más monómeros, sistema de catalizador y menos de un 20 por ciento en peso de disolvente orgánico basado en el peso total del monómero, catalizador y disolvente, en un primer recipiente;
- 5 (b) polimerizar el monómero a una conversión de hasta un 20% en peso del monómero para formar una mezcla de polímero reactivo y monómero;
- (c) retirar la mezcla de polímero reactivo y monómero del recipiente; y
- (d) terminar el polímero reactivo antes de una conversión total de monómero de un 25% en peso.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, donde dicha etapa de polimerización del monómero logra hasta un 15% en peso de conversión del monómero.
3. El método de la reivindicación 1, donde dicha mezcla inicial incluye menos de un 5 por ciento en peso de disolvente orgánico basado en el peso total del monómero, catalizador y disolvente.
4. El método de la reivindicación 1, donde el monómero comprende 1,3-butadieno.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, donde el sistema de catalizador comprende un sistema de catalizador basado en lantánido o un sistema de catalizador basado en cobalto.
6. El método de la reivindicación 5, donde el sistema de catalizador comprende un sistema de catalizador basado en lantánido y el monómero comprende 1,3-butadieno, y en donde el proceso produce polibutadieno caracterizado por tener una distribución de peso molecular menor de 4, un contenido cis mayor de un 97% y al menos un 10% del polímero tiene extremos en desarrollo.
- 20 7. El método de la reivindicación 1, donde el monómero incluye dienos conjugados, el sistema de catalizador incluye un sistema de catalizador basado en cobalto y donde el método produce polidienos altamente ramificados.
8. El método de la reivindicación 1, que además comprende mantener la mezcla de polímero reactivo y monómero a una temperatura por debajo de 65°C.
- 25 9. El método de la reivindicación 1, que además comprende la etapa de mantener la mezcla de polímero reactivo y monómero a una temperatura por debajo de 30°C.
10. El método de la reivindicación 6, donde dicha etapa de terminación del polímero reactivo incluye funcionalizar el polímero reactivo.
11. El método de la reivindicación 1, que además comprende funcionalizar el polímero reactivo.
12. El método para la producción continua de polidienos según la reivindicación 1, en donde:
 - 30 en dicha etapa de introducción (a), el monómero es un monómero líquido de dieno conjugado y el sistema de catalizador es un sistema de catalizador de coordinación, logrando la mezcla inicial un medio de polimerización líquido;
 - en dicha etapa de polimerización del monómero, se permite que el catalizador polimerice el monómero para dar lugar a polidienos, lo cual aumenta la temperatura del medio de polimerización y convierte una parte del monómero en monómero en fase gas; y
 - 35 en dicha etapa de retirada de la mezcla de polímero reactivo y monómero, se retira una parte del medio de polimerización del primer recipiente con el fin de mantener una concentración de monómero dentro del primer recipiente de al menos un 80% en peso del medio de polimerización dentro del primer recipiente, y con el fin de mantener un espacio de cabecera dentro del primer recipiente que es de un 40 a un 60% del volumen del primer recipiente, donde dicha parte del medio de polimerización que se retira incluye monómero residual;
 - 40 comprendiendo el proceso además las etapas de:
 - (e) agitar el medio de polimerización para, de este modo, facilitar la conversión de una parte del monómero en el monómero de fase gas;
 - (f) retirar el monómero en fase gas del recipiente;
 - 45 (g) opcionalmente condensar el monómero en fase gas que se retira del recipiente hasta monómero líquido;
 - (h) opcionalmente transferir el monómero líquido condensado de nuevo al primer recipiente;

- (i) transferir el medio de polimerización retirado del primer recipiente a un segundo recipiente, en donde en dicha etapa de terminación, se añade un agente de inactivación al segundo recipiente;
 - (j) agitar y mantener el flujo del medio de polimerización dentro del segundo recipiente;
 - 5 (k) mantener la temperatura suficiente dentro del segundo recipiente con el fin de convertir una parte del monómero residual en un monómero residual en fase gas;
 - (l) opcionalmente condensar el monómero residual en fase gas retirado del segundo reactor hasta monómero líquido;
 - (m) opcionalmente transferir un monómero líquido convertido en monómero en fase gas retirado del segundo recipiente al primer recipiente;
 - 10 (n) opcionalmente añadir un agente de funcionalización al segundo recipiente con el fin de funcionalizar los polidienos dentro del segundo reactor; y
 - (o) recuperar los polidienos.
13. El método de la reivindicación 12, en donde se mantiene un espacio de cabecera de un 30 a un 70% del volumen del segundo recipiente dentro del segundo recipiente.
- 15 14. El método de la reivindicación 12, donde el sistema de catalizador de coordinación comprende un sistema de catalizador basado en lantánido o un sistema de catalizador basado en cobalto.
15. El método de la reivindicación 12, donde el monómero de dieno conjugado comprende 1,3-butadieno, donde los polidienos recuperados del proceso se caracterizan por tener una distribución de peso molecular menor de 4, un contenido cis mayor de 97% en peso, e incluyen un exceso de un 10% de los polímeros individuales que tienen extremos en desarrollo.
- 20 16. El método según la reivindicación 1, donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en ausencia sustancial de un disolvente orgánico.

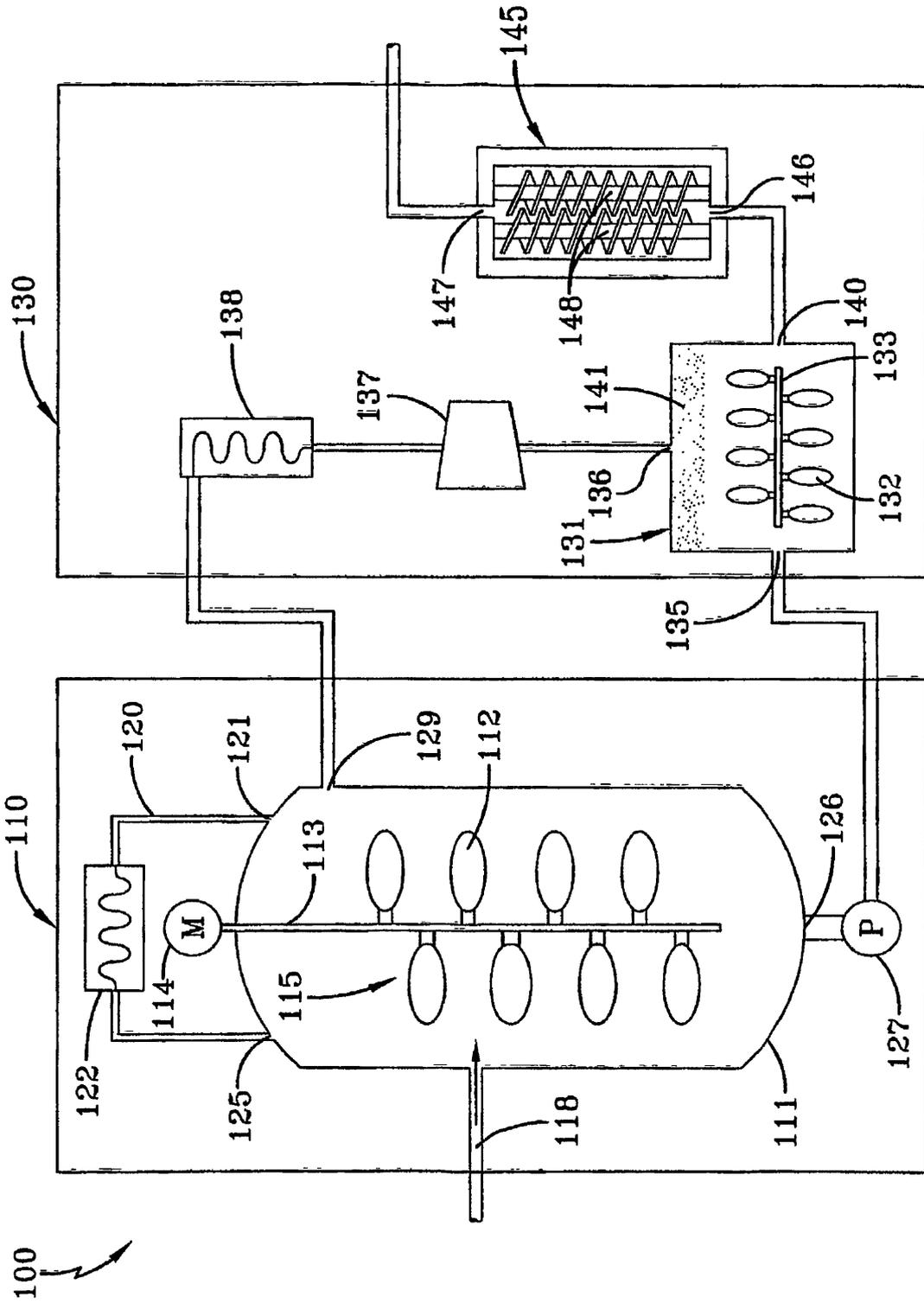


FIG-1

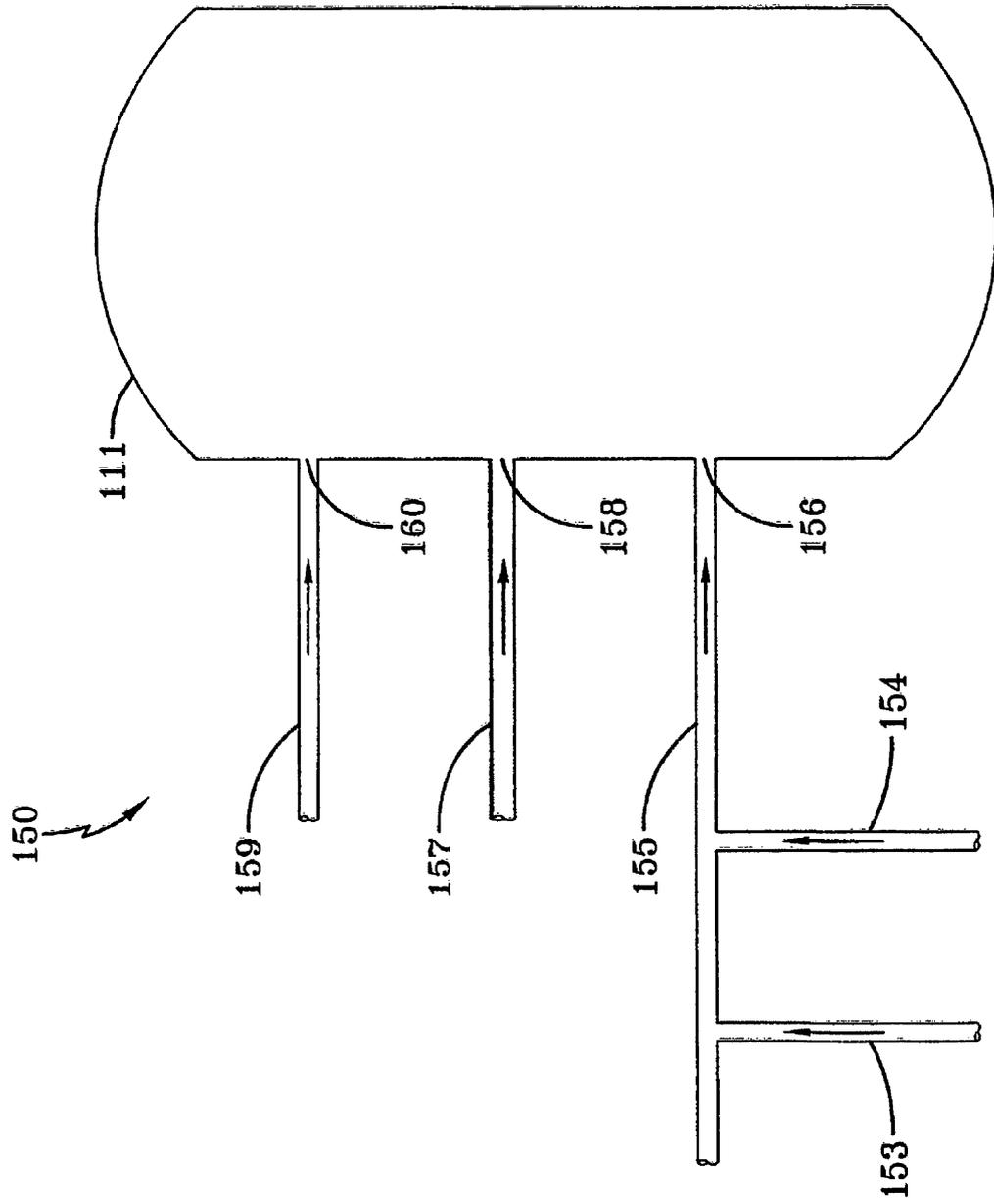


FIG-2

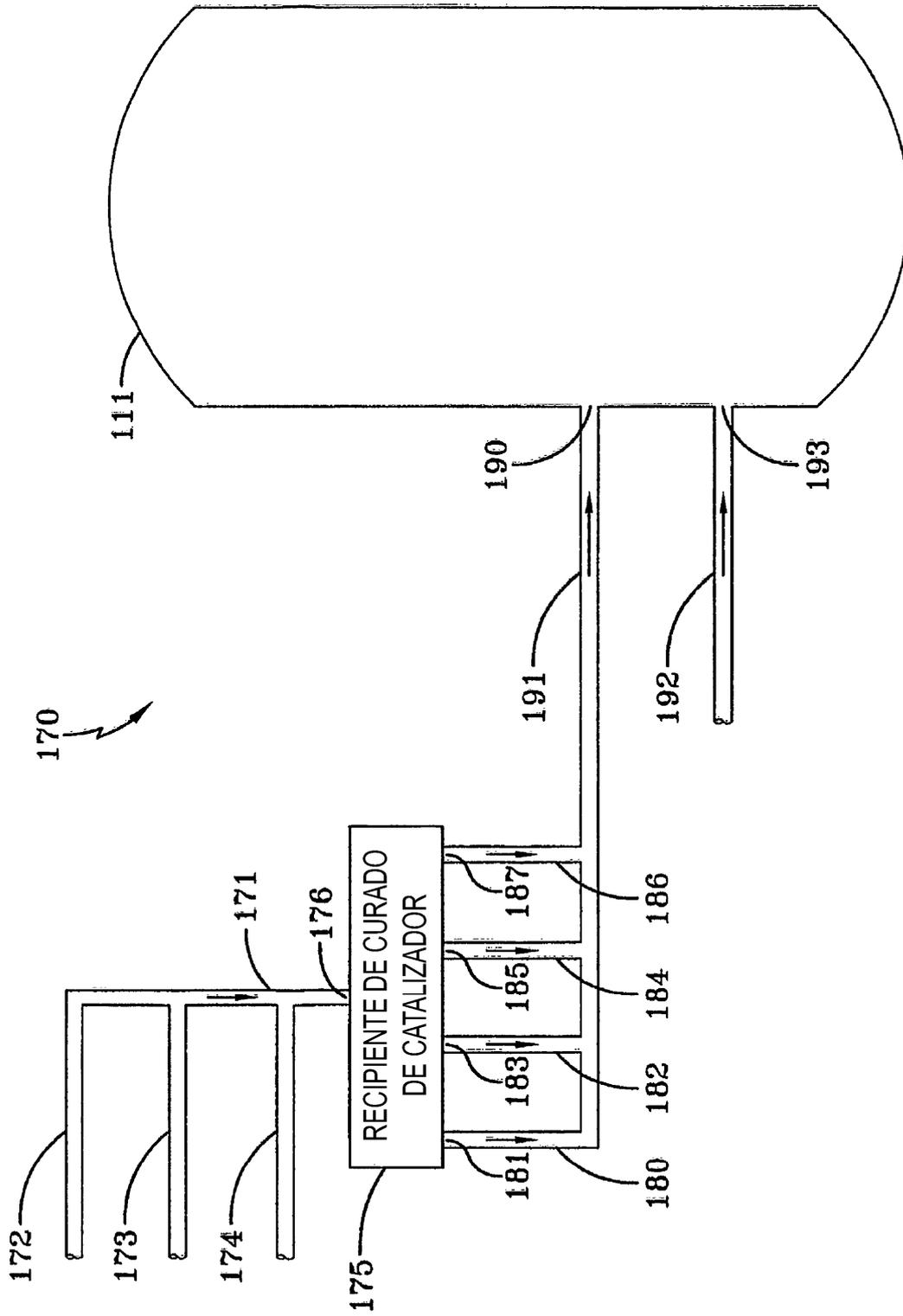


FIG-3