

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 484**

51 Int. Cl.:

**C08F 36/04** (2006.01)

**C08L 9/00** (2006.01)

**A24D 3/06** (2006.01)

**B01D 3/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2012 PCT/US2012/022711**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO2012103327**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2012 E 12704956 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2668213**

54 Título: **Materiales poliméricos derivados del tabaco**

30 Prioridad:

**28.01.2011 US 201113015912**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.03.2017**

73 Titular/es:

**R. J. REYNOLDS TOBACCO COMPANY (100.0%)  
401 North Main Street, Bowman Gray Technical  
Center  
Winston-Salem, North Carolina 27101-3804, US**

72 Inventor/es:

**DUBE, MICHAEL FRANCIS y  
COLEMAN, III, WILLIAM MONROE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 606 484 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

Materiales poliméricos derivados del tabaco

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a productos fabricados o derivados del tabaco, o que incorporan tabaco, y diseñados para consumo humano. De particular interés son ingredientes o componentes obtenidos o derivados de plantas o porciones de plantas de especies de *Nicotiana*.

Antecedentes de la invención

10 Los artículos populares de fumar, como los cigarrillos, tienen una estructura de forma sustancialmente cilíndrica e incluyen una carga, cilindro o columna de material fumable, como tabaco desfibrado (por ejemplo, en forma de carga cortada) rodeada por un papel de envoltura, con lo que se forma el denominado "cilindro de tabaco". Normalmente, un cigarrillo tiene un filtro cilíndrico alineado en una relación de extremo a extremo con el cilindro de tabaco. Típicamente, un filtro comprende una estopa de acetato de celulosa plastificada circunscrita por un material de papel conocido como "envoltura del andullo". Ciertos cigarrillos incorporan un filtro que tiene varios segmentos y uno de estos segmentos puede comprender partículas de carbón activado. Típicamente, el filtro se acopla a un extremo del cilindro de tabaco usando un material de envoltura que lo circunscribe, conocido como "papel de la boquilla".

15 También ha sido deseable perforar el material de la boquilla y la envoltura del andullo para proporcionar dilución del humo de la corriente principal saliente con aire ambiente. Un cigarrillo lo emplea un fumador encendiendo uno de sus extremos y quemando el cilindro de tabaco. El fumador recibe entonces el humo de la corriente principal en su boca aspirando por el extremo opuesto (por ejemplo, el extremo del filtro) del cigarrillo.

20 El tabaco usado para la fabricación de cigarrillos se usa típicamente en forma mezclada. Por ejemplo, ciertas mezclas populares de tabaco, denominadas comúnmente "mezclas americanas", comprenden mezclas de tabaco curado en atmósfera artificial, tabaco "burley" (tabaco de hojas delgadas y color claro) y tabaco oriental y, en muchos casos, ciertos tabacos procesados, como tabaco reconstituido y hojas de tabaco procesado. La cantidad exacta de cada tipo de tabaco presente en una mezcla de tabacos usada para la fabricación de una marca particular de tabaco varía de una marca a otra. Sin embargo, en muchas mezclas de tabacos, el tabaco curado en atmósfera artificial constituye una proporción relativamente grande de la mezcla, mientras que el tabaco oriental constituye una proporción relativamente pequeña de la mezcla. Véase, por ejemplo, *Tobacco Encyclopedia*, Voges (Ed.), (1984), páginas 44-45, Browne, *The Design of Cigarettes*, 3ª edición, página 43 (1990), y *Tobacco Production, Chemistry and Technology*, Davis et al., (eds.), página 346 (1000).

25

30 El tabaco también se puede disfrutar en una forma denominada "fumífuga". Se emplean productos particularmente populares de tabaco fumífero insertando en la boca del usuario alguna forma de tabaco procesado o de una formulación que contiene tabaco. Se mencionan diversos tipos de productos de tabaco fumífero en las patentes de los Estados Unidos números 1.376.586 de Schwartz, 3.696.917 de Levi, 4.513.756 de Pittman et al., 4.528.993 de Sensabaugh Jr. et al., 4.624.269 de Story et al., 4.987.907 de Townsed, 5.092.352 de Sprinkle III et al. y 5.387.416 de White et al.; en las publicaciones de las solicitudes de patentes de los Estados Unidos números 2005/0244521 de Strickland et al., 2008/0196730 de Engstrom y 2009/0293889 de Humar et al.; y en las solicitudes de patentes PCT WO 05/016036 de Bjorkholm y PCT WO 05/041699 de Quinter et al. Véanse, por ejemplo, las formulaciones, ingredientes y metodologías de procesamiento de tabaco fumífero mencionadas en las patentes de los Estados Unidos números 6.953.040 y 7.032.601 de Atchley et al.

35

40 El documento DE 102 43 618 A1 sugiere una serie de compuestos que pueden servir como compuesto de aleatorización y regulador de microestructuras en un proceso para la fabricación de productos de polimerización obtenidos a base de dienos conjugados o copolímeros de dienos conjugados y compuestos aromáticos de vinilo mediante polimerización aniónica en un disolvente orgánico inerte en presencia de un compuesto de organo-litio que actúa como iniciador.

45 El documento EP 0 176 280 A1 describe un producto a base de tabaco masticable que comprende tabaco en una cantidad de 10 a 40% en peso y un masticatorio en una cantidad de por lo menos 60 a 90% en peso de la composición.

50 El documento CN 101 940 361 A se refiere a un método para procesar tabaco residual. El método comprende las etapas de hacer reaccionar el tabaco residual en una solución tampón con un pH de 4,5 a 6 durante 4 a 8 horas, en el que la proporción de ml/g de solución tampón a gramos de tabaco residual es 5 a 10:1; filtrar después de la reacción; añadir agua de extracción a los residuos del filtro, en el que la proporción de volumen a masa en ml/g de agua a tabaco residual es 2 a 4:1; y mezclar los extractos. El tabaco residual usado comprende 0,5 a 3% en peso de hidrolasa vegetal, 0,05 a 3% en peso de celulosa y 0,05 a 3% en peso de proteinasa neutra.

5 Durante años, se han utilizado diversos aditivos de productos de tabaco para alterar el carácter o naturaleza general de materiales de tabaco presentes en productos de tabaco. Por ejemplo, se han utilizado aditivos para alterar las propiedades químicas o sensoriales del material de tabaco o, en el caso de materiales de tabaco fumífero, para alterar las propiedades químicas o sensoriales del humo de la corriente principal generada fumando artículos que incluyen el material de tabaco. En algunos casos, se pueden usar aditivos para impartir al producto de tabaco un carácter visual del color deseado, propiedades sensoriales deseadas o una naturaleza o textura física deseada.

Sería deseable proporcionar métodos para alterar el carácter y naturaleza de productos de tabaco, o de sus envases, particularmente relativos a artículos de fumar y/o productos de tabaco ignífero.

#### Resumen de la invención

10 La presente invención proporciona polímeros preparados a partir de neofitadieno que ha sido obtenido de una planta de especies de *Nicotiana*.

15 En algunas realizaciones, la invención proporciona materiales que comprenden compuestos polimerizados aislados de especies de *Nicotiana* (por ejemplo, materiales obtenidos del tabaco) útiles para incorporarlos en composiciones de tabaco utilizadas en una diversidad de productos de tabaco, como artículos de fumar y productos de tabaco ignífero.

En algunos aspectos específicos de la invención se proporcionan polímeros preparados a partir de neofitadieno (3-metileno-7,11,15-trimetil-1-hexadeceno).

20 En algunas realizaciones, se controla la estereoquímica de los sustituyentes en la cadena del polímero. Por ejemplo, el polímero puede comprender más de aproximadamente 60% o más de aproximadamente 80% de enlaces 1,4 cis. Alternativamente el polímero puede comprender más de aproximadamente 60% de enlaces 1,4 trans o más de aproximadamente 80% de enlaces 1,4 trans.

25 El peso molecular de un polímero proporcionado por la presente invención puede variar. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, se proporciona un polímero que se prepara a partir de neofitadieno, que tiene un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 500.000 Da. En realizaciones específicas, la distribución del peso molecular en una muestra del polímero es relativamente baja. Por ejemplo, se puede proporcionar una muestra de polímero en el que el índice de polidispersidad del polímero es menor que aproximadamente 1,5.

30 En otro aspecto, la invención proporciona un producto de tabaco que comprende un polímero preparado a partir de neofitadieno obtenido de una planta de especies de *Nicotiana*. Ejemplos de productos de tabaco incluyen artículos de fumar y productos de tabaco ignífero. En una realización, el polímero se incorpora en el producto de tabaco mezclado con un material de tabaco. En otra realización, el polímero se incorpora en una bolsa que rodea a una composición de tabaco ignífero. También en otra realización, el producto de tabaco contiene una cápsula y la cápsula comprende el polímero de la invención (por ejemplo, como componente de la pared de la cápsula o mezclado con un aromatizante contenido en la cápsula). También en otra realización, el producto de tabaco comprende uno o más materiales de envoltura y el polímero se incorpora en, o está recubierto sobre la superficie de, por lo menos un material de envoltura. Por ejemplo, el polímero se puede usar en una composición adhesiva que asegura firmemente uno o más de los materiales de envoltura o se puede usar como parte de un recubrimiento desprendible sobre el exterior del material de la boquilla. En otra realización, el producto de tabaco es un cigarrillo con filtro que comprende un filtro y el filtro comprende el polímero (por ejemplo, en forma de fibras o como componente de un material fibroso).

45 En otros aspectos de la invención, se proporcionan métodos para la polimerización de neofitadieno. Por ejemplo, la invención proporciona métodos de polimerizar neofitadieno obtenido de una planta de especies de *Nicotiana*, que comprende hacer reaccionar neofitadieno obtenido de la planta de especies de *Nicotiana* con uno o más reaccionantes seleccionados del grupo que consiste en un iniciador aniónico, un iniciador de radicales y un catalizador Ziegler-Natta. El método por el que se polimeriza el 1,3-butadieno sustituido puede variar. Por ejemplo, se puede polimerizar neofitadieno mediante polimerización aniónica, por radicales o por coordinación. En ciertas realizaciones, la polimerización comprende hacer reaccionar neofitadieno con uno o más iniciadores aniónicos, que pueden comprender un compuesto a base de litio (por ejemplo, n-butil-litio). En ciertas realizaciones, la polimerización comprende hacer reaccionar neofitadieno con uno o más iniciadores de radicales, que pueden comprender un reaccionante seleccionado del grupo que consiste en un peróxido, un azocompuesto y un persulfato. El iniciador de radicales puede ser activado, por ejemplo, por calor, fotólisis, una reacción de oxidación-reducción, disociación o radiación ionizante. En ciertas realizaciones, la polimerización comprende hacer reaccionar neofitadieno con un catalizador que comprende un catalizador Ziegler-Natta. En algunas realizaciones, el catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio [por ejemplo, cloruro de titanio (IV) o cloruro de titanio (III)] y un compuesto de aluminio (por ejemplo, un hidruro de dialquilaluminio, un haluro de dialquilaluminio o un compuesto de

trialquilaluminio). Específicamente, el compuesto de aluminio puede comprender trietilaluminio, hidruro de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cloruro de diisobutilaluminio.

5 En ciertas realizaciones, el método de polimerizar neofitadieno comprende además entrecruzar el neofitadieno polimerizado. Dicho entrecruzamiento puede comprender, por ejemplo, hacer reaccionar neofitadieno polimerizado con un agente de vulcanización que comprende azufre.

En un aspecto, los métodos de la invención incluyen además la etapa de aislar un extracto que contiene neofitadieno procedente de una planta de especies de *Nicotiana* usando, por ejemplo, las técnicas de extracción aquí descritas.

Breve descripción de los dibujos

10 Para proporcionar una mejor comprensión de la invención, se hace referencia a los dibujos adjuntos, que no son necesariamente a escala y en los que los números de referencia se refieren a componentes de ejemplos de realizaciones de la invención. Los dibujos son sólo ejemplos y no se debe considerar que limitan la invención.

La figura 1 es una vista en perspectiva, en despiece ordenado, de un artículo de fumar que tiene la forma de un cigarrillo y que muestra el material fumable, los componentes del material de envoltura y el filtro del cigarrillo, y

15 la figura 2 es una vista en sección transversal de la realización de un producto de tabaco ignífugo, tomada a través del ancho del producto y que muestra una bolsa exterior rellena con una composición de tabaco ignífugo.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

20 A continuación se describe la presente invención con más detalle. Sin embargo, la invención puede ser realizada en muchas formas diferentes y no se debe considerar que esté limitada a las realizaciones aquí descritas; más bien, estas realizaciones se proporcionan para que esta descripción sea total y completa y pueda expresar totalmente el alcance de la invención a los expertos en la técnica. En esta memoria y en las reivindicaciones, las formas en singular “un”, “uno”, “una”, “el” y “la” incluyen referentes en plural salvo que el contexto indique claramente lo contrario. La referencia “porcentaje en peso seco” o “basado en peso seco” se refiere peso basado en ingredientes secos (esto es, todos los ingredientes excepto agua).

25 En ciertas realizaciones preferidas, el neofitadieno se obtiene o deriva de una o más partes de una planta (por ejemplo, la raíz, tallo, hojas y/o flores de la planta).

El neofitadieno se obtiene de una planta de especies de *Nicotiana* y la selección de la planta de la especie de *Nicotiana* puede variar. Descripciones de diversos tipos de tabacos, prácticas de cultivo y prácticas de recolección se mencionan en *Tobacco Production, Chemistry and Technology*, edición de Davis et al. (1999). Diversos tipos representativos de plantas de especies de *Nicotiana* se mencionan en Goodspeed, *The Genus Nicotiana* (Chonica Botanica) (1954), en las patentes de los Estados Unidos números 4.660.577 de Sensabaugh Jr. et al, 5.387.416 de White et al. y 7.025.066 de Lawson et al., y en las publicaciones de las solicitudes de patentes de los Estados Unidos números 2006/0037623 de Lawrence Jr. y 2008/0245377 de Marshall et al. La especie particular de *Nicotiana* de material usado en la invención puede variar. De particular interés son *N. alata*, *N. excelsior*, *N. forgetiana*, *N. glauca*, *N. glutinosa*, *N. gossei*, *N. kawakamii*, *N. knightiana*, *N. langsdorffii*, *N. otophora*, *N. setchellii*, *N. sylvestris*, *N. tomentosa*, *N. tomentosiformis*, *N. undulata* y *N. sanderaceae*. También son de interés *N. africana*, *N. amplexicaulis*, *N. benavidesii*, *N. bonariensis*, *N. debneyi*, *N. longiflora*, *N. maritima*, *N. megalosiphon*, *N. occidentalis*, *N. paniculata*, *N. plumbaginifolia*, *N. raimondii*, *N. rosulata*, *N. rustica*, *N. simulans*, *N. stocktonii*, *N. suaveolens*, *N. tabacum*, *N. umbratica*, *N. velutina* y *N. wigandioides*. Otras plantas de especies de *Nicotiana* incluyen *N. acaulis*, *N. acuminata*, *N. attenuata*, *N. benthamiana*, *N. cavicola*, *N. clevelandii*, *N. cordifolia*, *N. corymbosa*, *N. fragrans*, *N. goodspeedii*, *N. linearis*, *N. miersii*, *N. nudicaulis*, *N. obtusifolia*, *N. occidentales* subsp. *Hesperis*, *N. pauciflora*, *N. petunioides*, *N. quadrivalvis*, *N. repanda*, *N. rotundifolia*, *N. solanifolia* y *N. spegazzinii*.

45 La especie de *Nicotiana* se puede obtener usando modificación genética o técnicas de hibridación (por ejemplo, se pueden modificar genéticamente o hibridar plantas de tabaco para incrementar o disminuir la producción de componentes, características o atributos). Véanse, por ejemplo, los tipos de modificaciones genéticas de plantas mencionados en las patentes de los Estados Unidos números 5.539.093 de Fitzmaurice et al., 5.668.295 de Wahab et al., 5.705.624 de Fitzmaurice et al., 5.844.119 de Weigl, 6.730.832 de Domínguez et al., 7.173.170 de Liu et al., 7.208.659 de Colliver et al. y 7.230.160 de Benning et al., en la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos número 2006/0236434 de Conkling et al. y en la solicitud de patente PCT WO 2008/1039335 de Nielsen et al.

50 Por lo menos una porción de la planta de la especie de *Nicotiana* se puede emplear en forma inmadura. Esto es, la planta, o por lo menos una porción de la planta, se puede recolectar antes de alcanzar un estado considerado como adulto o maduro. Como tal, por ejemplo, la planta del tabaco se puede recolectar cuando está a punto de brotar, está

comenzando la formación de las hojas o está comenzando a florecer, etc. Por lo menos una porción de la planta de la especie de *Nicotiana* se puede emplear en forma madura. Esto es, la planta, o por lo menos una porción de la planta, se puede recolectar cuando la planta, o por lo menos una porción de la planta, alcanza un punto considerado tradicionalmente como adulto o maduro. Como tal, por ejemplo, usando técnicas de recolección del tabaco empleadas convencionalmente por los agricultores, se pueden recolectar plantas de tabaco oriental o plantas de tabaco "burley" o se pueden recolectar o preparar hojas de tabaco de Virginia en la posición del tallo.

De acuerdo con la presente invención, el neofitadieno se puede aislar de un componente de una planta de por lo menos una especie de *Nicotiana*. El neofitadieno se puede aislar de cualquier componente de dicha planta. Por ejemplo, el neofitadieno se puede aislar de la hoja, tallo, pedúnculo, raíz y/o flores de la planta.

Se pueden cultivar plantas de tabaco bajo condiciones diseñadas para maximizar el contenido de neofitadieno. Por ejemplo, la selección de los fertilizantes puede influir sobre el contenido de neofitadieno en la planta. Se pueden cultivar plantas de tabaco en invernaderos, cámaras de cultivo, en campos al aire libre o hidropónicamente.

El neofitadieno se puede aislar de la planta por cualquier medio. Por ejemplo, ciertos compuestos o mezclas de estos se aíslan comúnmente de las plantas mediante una o más etapas de procesamiento (por ejemplo, extracción usando disolventes polares, disolventes orgánicos o fluidos supercríticos, cromatografía, destilación, filtración, recristalización y/o reparto en disolvente-disolvente. Ejemplos de disolventes o medios de extracción y separación incluyen agua, alcoholes (por ejemplo, metanol y etanol), hidrocarburos (por ejemplo, heptano y hexano), dietil éter, cloruro de metileno y dióxido de carbono supercrítico. Ejemplos de técnicas para extraer componentes de especies de *Nicotiana* se describen en las patentes de los Estados Unidos números 4.144.895 de Fiore, 4.150.677 de Osborne Jr. et al., 4.267.847 de Reid, 4.289.147 de Wildman et al., 4.351.346 de Brummer et al., 4.359.059 de Brummer et al., 4.506.682 de Muller, 4.589.428 de Keritsis, 4.605.016 de Soga et al., 4.716.911 de Poulouse et al., 4.727.889 de Niven Jr. et al., 4.877.618 de Bernasek et al., 4.941.484 de Clapp et al., 4.967.771 de Fagg et al., 4.986.286 de Roberts et al., 5.005.593 de Fagg et al., 5.018.540 de Grubbs et al., 5.060.669 de White et al., 5.065.775 de Fagg, 5.074.319 de White et al., 5.099.862 de White et al., 5.121.757 de White et al., 5.131.414 de Fagg, 5.131.415 de Muñoz et al., 5.148.819 de Fagg, 5.197.494 de Kramer, 5.230.354 de Smith et al., 5.234.008 de Fagg, 5.243.999 de Smith, 5.301.694 de Raymond et al., 5.318.050 de González-Parra et al., 5.343.879 de Yeague, 5.360.022 de Newron, 5435.325 de Clapp et al., 5.445.169 de Brinkley et al., 6.131.584 de Lauterbach, 6.298.859 de Kierulff et al., 6.772.767 de Mua et al. y 7.337.782 de Thompson. Véanse también los tipos de técnicas de separación descritos en Brandt et al., *LC-GC Europe*, marzo de 2002, páginas 2-5, y Wellings, *A Practical Handbook of Preparative HPLC* (2006).

El proceso de separación usado para aislar ciertos compuestos de especies de *Nicotiana* puede implicar también los tipos de tratamiento descritos en Ishikawa et al., *Chem. Pharm. Bull.*, 50, 501-507 (2002), Tienpont et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, 373, 46-55 (2002), Ochiai, *Gerstel Solutions Worldwide*, 6, 17-19 (2006), Coleman III et al., *J. Sci. Food and Agric.*, 84, 1.223-1.228 (2004), Coleman III et al., *J. Sci. Food and Agric.*, 85, 2.645-2.654 (2005), Pawliszyn ed., *Applications of Solid Phase Microextraction, RSC Chromatography Monographs*, (Royal Society of Chemistry UK) (1999), Sahraoui et al., *J. Chrom.*, 1.210, 229-233 (2008), y en la patente de los Estados Unidos número 5.301.694 de Raymon et al.

En particular, en ciertas realizaciones, la planta de la especie de *Nicotiana* se somete a un proceso de destilación aplicado típicamente en la preparación de aceites esenciales. Véase, por ejemplo, Engineers India Res. Inst., *Essential Oils Processes and Formulations Handbook*, 2003, que se incorpora como referencia en la presente memoria.

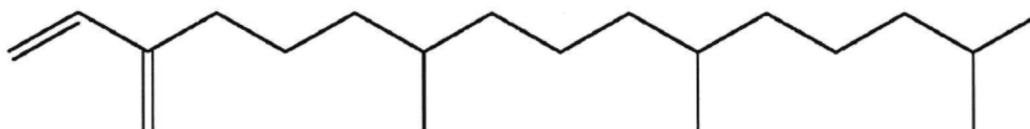
En ciertas realizaciones, se aísla neofitadieno de la planta de una especie de *Nicotiana* mediante un proceso de destilación por vapor de agua seco. Típicamente, en una destilación por vapor de agua seco, se pasa vapor de agua seco (anhidro) a través del material (en este caso, la planta de la especie de *Nicotiana*). El vapor de agua se condensa produciendo un condensado que comprende una capa de agua y una capa oleosa, que se pueden separar. La capa oleosa, que comprende típicamente, neofitadieno, se puede usar como origen del neofitadieno de acuerdo con la presente invención.

En algunas realizaciones, se puede aislar neofitadieno de la corriente residual recogida durante el proceso de destilación. El agua residual recogida durante el proceso de destilación puede ser procesada dando una muestra que contiene neofitadieno. Por ejemplo, el componente de agua residual se concentra para eliminar agua y se añaden uno o más disolventes orgánicos para disolver cualesquiera compuestos remanentes. Para este fin, se puede usar cualquier disolvente orgánico capaz de disolver neofitadieno que pueda estar presente en el agua residual [incluidos, pero sin carácter limitativo, hexanos, metil ter-butil éter (MTBE) y/o metanol]. Los disolventes orgánicos se separan dando una mezcla que comprende neofitadieno.

El neofitadieno se puede separar de los otros compuestos o se puede fraccionar en clases o mezclas químicas de

compuestos individuales. Como el producto aislado de la planta de una especie de *Nicotiana* puede comprender varios compuestos, el producto aislado se puede procesar aún más usando una o más técnicas de extracción proporcionadas en las referencias antes mencionadas (por ejemplo, diversos métodos de cromatografía) para aislar adicionalmente neofitadieno que se somete a los procesos de polimerización aquí descritos.

- 5 En ciertas realizaciones, el neofitadieno se proporciona en forma relativamente pura. Por ejemplo, la polimerización se puede realizar en una muestra pura de neofitadieno (por ejemplo, con una pureza mayor que aproximadamente 85%, mayor que aproximadamente 90%, mayor que aproximadamente 95%, mayor que aproximadamente 98% o mayor que aproximadamente 99% en peso de neofitadieno) o se puede realizar en una muestra de neofitadieno y uno o más compuestos adicionales (por ejemplo, uno o más 1,3-butadienos sustituidos adicionales) aislados de una  
10 planta de una especie de *Nicotiana*. En ciertas realizaciones, la polimerización se puede realizar en una mezcla aislada de fitadienos que comprende neofitadieno de la fórmula  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_3$  mostrada a continuación



- Como se ha descrito anteriormente, el neofitadieno se aísla de una o más partes de una planta de una especie de  
15 *Nicotiana*. Por ejemplo, de ciertos tipos de tabaco se ha aislado neofitadieno mediante extracción con  $\text{CO}_2$  supercrítico, dietil éter o acetato de etilo. Véase Niko et al., Chemical Composition of the Ether and Ethyl Acetate Extracts of Serbian Selected Tobacco Types: Yaha, Prilep y Otija, *J. Essential Oil Res.*, 18(5): 562-565 (2006). Sin embargo, se puede usar neofitadieno de otros orígenes. En algunas realizaciones, se puede recuperar neofitadieno de otras plantas, por ejemplo, por destilación de aceites esenciales. Véase la publicación de la solicitud de patente  
20 de los Estados Unidos número 2008/0254149 de Havkin-Frenkel et al. Plantas específicas de las que se puede recuperar neofitadieno incluyen, pero sin carácter limitativo, algas [véase Plaza et al., *J. Pharm. Biomed. Anal.* (2009)], *Acalpha segetalis* [véase Aboaba et al., *Nat. Prod. Commun.* 5(3):481-3 (2010)] y *Elaphoglossum Spathulatum* [véase Socolsky et al., *ARKIVOC* 347-355 (2003)]. También se ha encontrado neofitadieno en grasa subcutánea de cerdos (véase Tejeda et al., *Options Mediterraneennes*, Seies A, nº 76) y en grasa de ganado vacuno [Watanabe et al., *J. Food Sci.*, 73(5): C420-C425 (2008)].  
25

- El neofitadieno puede ser polimerizado por cualquier método conocido para la polimerización de 1,3-butadienos. Sin embargo, los métodos conocidos para la polimerización de 1,3-butadienos pueden requerir algún grado de modificación, porque se sabe que la presencia de sustituyentes voluminosos en el butadieno afecta a su comportamiento de polimerización. Véase Marconi et al., Stereospecific Polymerization of 2-substituted 1,3-butadienes, I. Crystalline Polymers of 2-tert-butyl-1,3-butadiene, *J. Poly. Sci. Part A*, 3(1): 123-129 (1965). Por ejemplo, puede ser necesario ajustar parámetros, como tiempo de reacción, disolvente, catalizador/iniciador y concentración de reaccionantes, para conseguir una polimerización satisfactoria del monómero.  
30

- En ciertas realizaciones, el neofitadieno se polimeriza mediante polimerización aniónica. En una polimerización aniónica, típicamente el monómero se combina con un iniciador, que actúa como nucleófilo hacia el monómero y reacciona con el monómero (iniciación). En la presente memoria, "iniciador aniónico" se refiere a cualquier reaccionante capaz de funcionar como nucleófilo en la mezcla de reacción. La selección del iniciador aniónico puede depender, en parte, de la estabilización del anión que se propaga en la reacción. Por ejemplo, si el anión que se propaga no está estabilizado muy fuertemente, se requiere un nucleófilo fuerte para iniciar la reacción. Sin embargo, si el anión que se propaga está estabilizado fuertemente, un nucleófilo débil es suficiente para iniciar la reacción.  
35

- Por ejemplo, las polimerizaciones aniónicas emplean comúnmente iniciadores aniónicos que comprenden complejos de metales alcalinos (por ejemplo, compuestos de organolitio, como butil-litio, sec-butil-litio, alil-litio, n-propil-litio, 2-naftil-litio y/o 4-butilfenil-litio). En ciertas realizaciones, los compuestos de organolitio se usan combinados con uno o más catalizadores adicionales (por ejemplo, compuestos de metales alcalinos basados en Cs, Rb, K y/o Na), y/o complejos de metales alcalinotérreos basados en Mg y/o Ba). Véanse, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos números 3.646.231 y 3.822.219 de Kamienski et al., 3.992.561 de Halasa et al. y 5.037.912 de Patterson et al. En ciertas realizaciones, los iniciadores aniónicos comprenden complejos basados en Mg que, en algunas realizaciones, se pueden usar combinados con uno o más componentes adicionales (por ejemplo, compuestos de Ba o K). Véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos número 3.846.385 de Hargis et al. En ciertas realizaciones, los iniciadores aniónicos útiles de acuerdo con la presente invención comprenden amidas metálicas covalentes o iónicas, alcóxidos, hidróxidos, cianuros, fosfinas, aminas y/o compuestos organometálicos, incluidos reactivos de Grignard.  
40  
45  
50

Típicamente las polimerizaciones aniónicas deben ser terminadas deteniendo la propagación de la cadena. El compuesto añadido para terminar la polimerización puede ser cualquier compuesto o compuestos suficientes para detener la propagación de la cadena. Por ejemplo, para terminar la reacción de polimerización se puede introducir agua, alcohol, oxígeno molecular, dióxido de carbono o mezclas de estos compuestos.

- 5 En algunas realizaciones, el neofitadieno se polimeriza mediante polimerización por radicales libres. Generalmente, en una polimerización por radicales libres, se forma una especie del radical libre, el radical ataca al monómero y el electrón emigra hacia el extremo de la cadena, que posteriormente puede atacar a otro monómero, permitiendo la propagación de la cadena. La polimerización por radicales libres emplea típicamente un iniciador del radical, monómero y, en algunas reacciones, uno o más catalizadores.
- 10 En la presente memoria, el término "iniciador del radical" se refiere a cualquier molécula capaz de reaccionar con uno o más radicales libres usados para iniciar y/o mantener la polimerización. El iniciador del radical puede comprender, por ejemplo, un peróxido orgánico (por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo, peróxido de dicumilo, peróxido de metil etil cetona o diversos peróxidos de alquilo-hidrógeno), un azocompuesto (por ejemplo, 2,2'ázo-bis-isobutirilnitrilo (AIBN), un persulfato, un yoduro metálico, un metal-alquilo y/o un haluro de alquilo. El iniciador del radical puede ser activado mediante cualquier método capaz de producir a partir de aquél uno o más radicales libres. Por ejemplo, el iniciador del radical puede ser activado por adición de calor, por fotólisis, por una reacción de oxidación-reducción (por ejemplo, reducción de peróxido de hidrógeno por un reductor, como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cu}^+$ ), por disociación (por ejemplo, disociación de un persulfato en solución acuosa), por radiación ionizante (por ejemplo,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  o rayos  $\text{s}$ ) o por electrolisis (por ejemplo, en la que el monómero y el iniciador del radical se combinan en solución, el monómero puede recibir un electrón en el cátodo y el monómero puede ceder un electrón en el ánodo formando un radical).

En una polimerización por radicales, estos se generan típicamente mediante la reacción de polimerización por descomposición del iniciador del radical a una velocidad adecuada para mantener la polimerización. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, las polimerizaciones por radicales se realizan sin ningún catalizador añadido. Sin embargo, en algunas realizaciones, se pueden usar uno o más catalizadores. Pueden ser deseables catalizadores, por ejemplo, para controlar la propagación del polímero en formación durante el transcurso de la reacción para manipular la estereoquímica del polímero y/o el índice de polidispersidad (PDI) del polímero.

Anteriormente se han descrito numerosos catalizadores y sistemas de catalizadores para la polimerización de dichos compuestos por radicales y se pueden usar de acuerdo con el método aquí proporcionado. Por ejemplo, típicamente se usan catalizadores en polimerizaciones por radicales realizadas de una manera más controlada. En ciertas realizaciones, se pueden usar métodos más controlados de polimerización por radicales, como polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP), polimerización por transferencia reversible de cadenas por adición-fragmentación (RAFT) o polimerización por radicales libres estables (SFRP). Ejemplos de catalizadores de ATRP incluyen, pero sin carácter limitativo, compuestos de metales de transición (por ejemplo, complejos de cobre) usados comúnmente combinados con un haluro de alquilo como iniciador. Ejemplos de catalizadores de RAFT son agentes de transferencia de cadenas (denominados también agentes "RAFT") incluidos, pero sin carácter limitativo, compuestos de tiocarbonilíto (por ejemplo, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y xantatos). Ejemplos de catalizadores de SFRP incluyen, pero sin carácter limitativo, radicales libres estables (por ejemplo, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiloxi (TEMPO) y 4-hidroxi-TEMPO).

40 En algunas realizaciones, se polimeriza neofitadieno mediante polimerización por adición/coordinación. La polimerización por coordinación requiere típicamente el uso de uno o más complejos metálicos, que facilitan la inserción de unidades de monómero en un enlace formado entre el metal y el monómero. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, un catalizador útil de acuerdo con la presente invención puede comprender uno o más complejos de un metal de transición (por ejemplo, complejos de Fe, Mb, Cr, Ti, V, La, Nd, Ni y/o Co). En algunas realizaciones, el catalizador comprende complejos de un metal de las tierras raras. Véase Jenkins, *Polymer*, 26, 147 (1985), que se incorpora como referencia en la presente memoria. En algunas realizaciones, el catalizador comprende un compuesto basado en un metaloceno o en un derivado de éste (por ejemplo, el denominado "catalizador de geometría forzada", en el que uno de los grupos ciclopentadienilo ha sido reemplazado por un ligando del tipo de heteroátomo, como un anión amino o fosfino). Estos catalizadores se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos números 5.324.800 de Welborn (compuestos metalocenos), 5.453.410 de Kolthammer, 5.399.635 y 5.350.723 de Neithamer y 7.851.644 de Ewen et al. (catalizadores de geometría forzada).

En la polimerización de 1,3-butadieno se usan catalizadores Ziegler-Natta. Los catalizadores Ziegler-Natta incluyen compuestos y mezclas de compuestos que se usan para facilitar la polimerización de olefinas por coordinación y que pueden hacerlo de una manera regular y/o estereoselectiva. Véase J. Boor Jr., "Ziegler Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, Nueva York (1979). En algunas realizaciones, los catalizadores Ziegler-Natta comprenden uno o más complejos de metales de transición, combinados con uno o más cocatalizadores. Por ejemplo, como complejo de metal de transición se usan comúnmente complejos de titanio, níquel, vanadio y/o

cobalto. En ciertas realizaciones, el cocatalizador comprende un ácido de Lewis (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio). Ejemplos de sistemas de catalizadores Ziegler-Natta comprenden catalizadores basados en titanio [por ejemplo, cloruro de titanio (IV) (tetracloruro de titanio) o cloruro de titanio (III)] y cocatalizadores basados en aluminio (por ejemplo, un compuesto de dialquil-aluminio, un hidruro de dialquil-aluminio o un haluro de dialquil-aluminio, como trietil-aluminio, hidruro de dietil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio o cloruro de diisobutil-aluminio). También se han desarrollado catalizadores del tipo Ziegler-Natta basados en otros metales (por ejemplo, metales de transición, lantánidos o actínidos) y están comprendidos en la presente invención. Se han descrito sistemas de catalizadores Ziegler-Natta específicos, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos números 3.047.559 de Mayor et al., 3.114.743 de S. E. Horne Jr., 3.979.372 de Van Der et al., 4.295.991 de Wrisyers, 4.632.912 de Bedell et al., 5.032.560 de Bailly et al., 5.064.918 de Malanga, 5.137.996 de Bailly et al., 5.747.407 de Martín, 6.579.998 de Sita et al., 6.730.753 y 7.015.169 de Fottinger et al. y 7.456.126 de Kim et al.

Se puede usar cualquiera de los catalizadores aquí descritos combinado con uno o más cocatalizadores. Los catalizadores pueden estar soportados (por ejemplo, sobre un óxido inorgánico, como sílice o alúmina, sobre un polímero, sobre carbono o sobre cloruro magnésico) o no soportados. La polimerización de 1,3-butadienos sustituidos de acuerdo con la presente invención se puede realizar en solución, emulsión (por ejemplo, una microemulsión, miniemulsión, suspensión, dispersión o microemulsión inversa) o en masa (esto es, sin solución). Cuando se use, la selección del disolvente dependerá en parte de las reactividades y/o solubilidades de los componentes de la mezcla de reacción. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, los disolventes adecuados comprenden pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, ciclohexano, metilciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, tetrahidrofurano, dietil éter, di-n-propil éter, di-n-butil éter, 1,4-dioxano, benceno y/o benceno sustituido (por ejemplo, anisol, tolueno, xileno, trimetilbenceno, tetrametilbenceno, etilbenceno, dietilbenceno, trietilbenceno y n-propilbenceno), disolventes halogenados (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, clorobenceno y 1,2-dicloroetano), agua y mezclas de estos disolventes. En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción se mantiene seca (esto es, excluidos de ella agua y/o aire). En algunas realizaciones, se pueden añadir reaccionantes adicionales, por ejemplo, para controlar la estereoquímica y/o el peso molecular del polímero. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, se pueden añadir agentes reguladores/controladores para controlar la estereoquímica del polímero resultante. Véanse, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos números 4.224.426 de Odar y 5.306.740 de Laas et al.

La concentración de los reaccionantes en la polimerización puede variar. La concentración de monómero puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 99% en peso. Típicamente, en una polimerización en solución, la concentración de monómero es relativamente baja (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 10% en peso).

La reacción de polimerización se puede realizar a cualquier temperatura suficiente que permita la propagación de la cadena. Los expertos en la técnica son conscientes de que, por ejemplo, variando los reaccionantes se puede requerir variar la temperatura de la reacción para proporcionar suficiente propagación de la cadena. Un ejemplo de intervalo de la temperatura es de aproximadamente 0 a aproximadamente 150°C aunque, en algunas realizaciones, se puede realizar la polimerización a temperaturas fuera de este intervalo. En algunas realizaciones, la reacción se realiza entre aproximadamente 0 y aproximadamente 100°C, entre aproximadamente 0 y aproximadamente 50°C o entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100°C. En ciertas realizaciones, la reacción se realiza a temperatura ambiente (esto es, de aproximadamente 20 a aproximadamente 25°C). En algunas realizaciones, se controla la temperatura de la reacción para que sea constante durante todo el transcurso de la reacción. El tiempo de la reacción puede variar en un amplio intervalo. Por ejemplo, el tiempo de la reacción puede ser tan corto como unos pocos minutos o tan largo como unos pocos días. En algunas realizaciones, el tiempo de la reacción puede ser entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 48 horas, por ejemplo, entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 30 minutos, entre aproximadamente 30 minutos y aproximadamente 2 horas, entre aproximadamente 2 horas y aproximadamente 5 horas, entre aproximadamente 5 horas y aproximadamente 10 horas, entre aproximadamente 10 horas y aproximadamente 15 horas, entre aproximadamente 15 horas y aproximadamente 24 horas, entre aproximadamente 24 horas y aproximadamente 36 horas o entre aproximadamente 36 horas y aproximadamente 48 horas.

Se pueden añadir unidades de monómero al extremo de la cadena en formación por medio de un mecanismo de adición 1,2 o de adición 1,4. En una adición 1,4, el doble enlace formado puede tener una configuración cis o trans. Los porcentajes de dobles enlaces cis y trans en un polímero formado a partir de neofitadieno de acuerdo con la presente invención puede variar. Estos porcentajes se controlan típicamente en alguna medida por la temperatura y selección del catalizador y por la concentración de los reaccionantes. Por ejemplo, un catalizador del tipo de organolitio produce generalmente un polímero que tiene predominantemente enlaces 1,4 cis de neofitadieno, pero la adición de una base de Lewis puede incrementar el porcentaje de enlaces de 1,2-butadieno. Véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos número 3.140.278 de Kuntz. En algunas realizaciones, se selecciona el catalizador

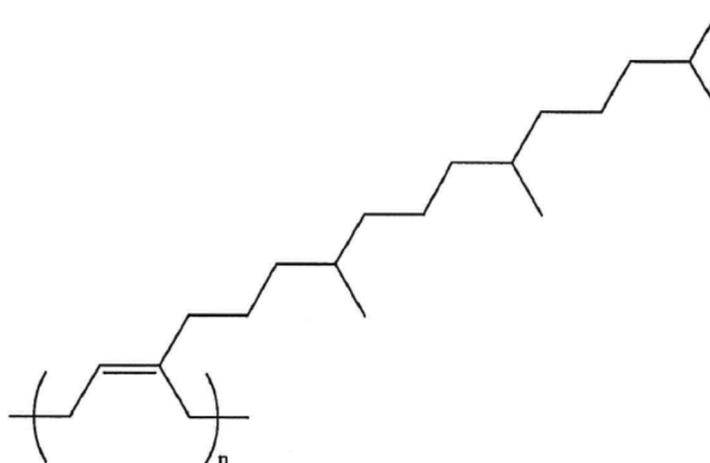
en base a su capacidad comprobada de catalizar estereoselectivamente butadieno. Por ejemplo, se ha publicado que ciertos sistemas de catalizadores producen principalmente trans-polibutadieno. Véanse, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos números 3.268.500 de Royston, 3.887.536 de Ichikawa et al., 4.225.690 de Halasa et al., 4.931.376 de Ikematsu y 5.596.053 de Kang et al. Se ha publicado que otros sistemas de catalizadores producen principalmente cis-polibutadieno. Véanse, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos números 3.135.725 de Carlson et al., 4.383.097 de Castner et al., 5.691.429 de Van der Arend et al. y 6.887.956 de Van der Hulzen et al.

La polimerización de neofitadieno de acuerdo con la presente invención se puede realizar hasta cualquier grado de conversión. En otras palabras, en el polímero producido de acuerdo con la presente invención se puede incorporar cualquier porcentaje de monómero presente en la mezcla de reacción. La conversión depende, por ejemplo, de la concentración de monómero, concentración de catalizador, naturaleza del disolvente, tiempo de reacción y temperatura de reacción. Típicamente, el grado de conversión puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 95%. Sin embargo, en ciertas realizaciones, la conversión es típicamente alta (por ejemplo, aproximadamente 50% o más, aproximadamente 60% o más, aproximadamente 70% o más, aproximadamente 80% o más o aproximadamente 90% o más).

El peso molecular medio del polímero producido a partir de neofitadieno dependerá en parte de la carga de monómero y/o tiempo de reacción. De acuerdo con la presente invención se pueden producir polímeros con pesos moleculares medios relativamente altos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) es mayor que aproximadamente 5.000 Da, mayor que aproximadamente 10.000 Da, mayor que aproximadamente 100.000 Da o mayor que aproximadamente 1.000.000 Da. En ciertas realizaciones, el  $M_n$  es entre aproximadamente 20.000 Da y aproximadamente 500.000 Da. En ciertas realizaciones, el  $M_n$  es entre aproximadamente 500.000 Da y aproximadamente 1.000.000 Da.

La distribución del peso molecular en una muestra dada de polímero producido de acuerdo con la presente invención puede variar. En algunos casos, puede ser deseable producir polímeros que tengan una distribución estrecha del peso molecular (esto es, la relación del peso molecular medio ponderal al peso molecular medio numérico, denominada también índice de polidispersidad, o PDI, es próxima a 1. Aunque en algunas aplicaciones no es necesario tener un grado alto de control sobre la distribución del peso molecular en el polímero, en ciertas realizaciones puede ser deseable proporcionar un polímero que tenga un PDI bajo. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un PDI menor que aproximadamente 1,8, menor que aproximadamente 1,5, menor que aproximadamente 1,3, menor que aproximadamente 1,2 o menor que aproximadamente 1,1. Estos polímeros se preparan típicamente mediante métodos denominados de polimerización "viva", que generalmente implican métodos de preparación controlados. Por ejemplo, se puede obtener cierto grado de control sobre el PDI usando una forma controlada de polimerización por radicales (por ejemplo, ATRP, RAFT o SFRP) o usando polimerización por coordinación (por ejemplo, con catalizadores Ziegler-Natta), como se ha descrito anteriormente.

La arquitectura de un polímero producido de acuerdo con la presente invención puede variar. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, se proporciona un polibutadieno lineal sustituido. Por ejemplo, se puede preparar a partir de neofitadieno un polímero lineal con la estructura mostrada a continuación, en la que  $n$  es un número entero que representa el número de unidades de monómero y es típicamente mayor que aproximadamente 10, mayor que aproximadamente 20, mayor que aproximadamente 50, mayor que aproximadamente 75, mayor que aproximadamente 100, mayor que aproximadamente 250, mayor que aproximadamente 500, mayor que aproximadamente 750, mayor que aproximadamente 1.000 o mayor que aproximadamente 2.000. En ciertas realizaciones  $n$  es, por ejemplo, aproximadamente 2 a aproximadamente 3.000 o aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500.



También son posibles otras arquitecturas, incluidos, pero sin carácter limitativo, polímeros ramificados (por ejemplo, polímeros en estrella, polímeros en peine, polímeros en cepillo, dendrímeros y polímeros en escalera) y/o polímeros en anillo.

- 5 La estereoquímica (esto es, los porcentajes de dobles enlaces cis y trans) de un polímero producido de acuerdo con la presente invención puede variar. Como se ha indicado anteriormente, los porcentajes de dobles enlaces cis y trans se pueden controlar en alguna medida por selección de la temperatura y del catalizador y por la concentración de los reaccionantes. En algunas realizaciones, un polímero de acuerdo con la presente invención comprende principalmente enlaces 1,4 cis, por ejemplo, más de aproximadamente 60%, más de aproximadamente 70%, más de aproximadamente 80%, más de aproximadamente 90% o más de aproximadamente 95% de enlaces 1,4 cis. En algunas realizaciones, un polímero de acuerdo con la presente invención comprende principalmente enlaces 1,4 cis, por ejemplo, más de aproximadamente 60%, más de aproximadamente 70%, más de aproximadamente 80%, más de aproximadamente 90% o más de aproximadamente 95% de enlaces 1,4 trans. En algunas realizaciones, un polímero de acuerdo con la presente invención tiene aproximadamente porcentajes iguales de enlaces 1,4 cis y trans. La estereoquímica del polímero puede afectar al grado de cristalinidad. Generalmente, un polímero que tiene un porcentaje alto de enlaces 1,4 trans tiene un grado de cristalinidad mayor que un polímero que tiene un porcentaje alto de enlaces 1,4 cis. Así, los polímeros de acuerdo con la presente invención pueden tener niveles variables de cristalinidad, desde aproximadamente 0% (completamente amorfos) hasta aproximadamente 95% (predominantemente cristalinos).
- 10
- 15
- 20 De acuerdo con la presente invención, también se proporcionan polímeros que incorporan en su estructura monómeros de neofitadieno y uno o más componentes adicionales. Por ejemplo, la solicitud de patente PCT WO 94/12450 de De Graaf et al. describe un polímero con una estructura que contiene azufre, preparado a partir de neo-1,3-fitadieno cis y trans, reaccionado en presencia de reaccionantes que contienen azufre. En la estructura de polímeros preparados de acuerdo con la presente invención se pueden incorporar otros diversos componentes,
- 25 También, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan copolímeros preparados a partir de neofitadieno y uno o más monómeros adicionales. La referencia a "polímeros de la presente invención" comprende: homopolímeros preparados a partir de neofitadieno y uno o más reaccionantes adicionales, copolímeros preparados a partir de neofitadieno y uno o más monómeros adicionales, polímeros y copolímeros tratados (por ejemplo, entrecruzados), y mezclas de dichos polímeros y copolímeros.
- 30 Los copolímeros pueden tener cualquier tipo de disposición de los monómeros y, en algunas realizaciones, pueden ser copolímeros alternantes (que tienen monómeros regularmente alternantes), copolímeros periódicos (que tienen monómeros dispuestos en una secuencia repetitiva), copolímeros estadísticos (que tienen monómeros dispuestos de acuerdo con una regla estadística conocida, incluidos copolímeros al azar), copolímeros de bloques (que tienen dos o más subunidades de homopolímeros unidas por enlaces covalentes, por ejemplo, copolímeros dibloques, copolímeros tribloques, etc.) y/o copolímeros de injertos o injertados (que tienen cadenas laterales con una composición diferente que la cadena principal)).
- 35

El uno o más monómeros adicionales incorporados en un copolímero de la presente invención puede ser de cualquier tipo. Pueden ser naturales o sintéticos. Los monómeros adicionales se pueden elegir para modificar las propiedades de un polímero basado en neofitadieno introduciendo una funcionalidad deseada (por ejemplo, para incrementar o reducir la cristalinidad, modificar la temperatura de transición vítrea y/o modificar la solubilidad). En

40

algunas realizaciones, los monómeros adicionales son alquenos y/o dienos. En algunas realizaciones, los copolímeros pueden comprender, además de un componente basado en monómeros de neofitadieno, uno o más componentes basados en los siguientes monómeros: etileno, propileno, isobutileno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, oct-1-eno, butadieno, isopreno, cloropreno, penta-1,3-dieno, 2,3-dimetilbutadieno, penta-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, vinilciclohexeno, estireno, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, -óxido de etileno (o etilenglicol), caprolactona y lactida. En algunas realizaciones preferidas, la invención proporciona copolímeros preparados a partir de neofitadieno y estireno, butadieno, isopreno y/o acrilonitrilo. En ciertas realizaciones, los copolímeros de acuerdo con la presente invención comprenden poli(neofitadieno) y uno o más de poliuretano, nailon, poli(tereftalato de etileno), policarbonato, poli(cloruro de vinilo) y poli(tetrafluoroetileno).

Los medios por lo que se pueden producir los copolímeros pueden variar. Para la polimerización de los monómeros deseados se pueden usar cualesquiera reaccionantes y condiciones. Por ejemplo, para preparar copolímeros al azar, se pueden combinar varios tipos de monómeros bajo condiciones adecuadas que aseguren la incorporación de todos los tipos de monómeros en la cadena que se propaga. Para preparar copolímeros de bloques, se puede polimerizar el polímero A, seguido de la polimerización del polímero B desde el extremo de la cadena del polímero A. Un copolímero de bloques comprende típicamente dos o más "bloques" de diferentes tipos de polímeros. Para la preparación de los diferentes componentes se pueden usar mecanismos de polimerización similares o diferentes, pero típicamente se requieren métodos de polimerización controlada (en crecimiento). En ciertas realizaciones, el extremo de la cadena del polímero A se mantiene activo después de que haya sido preparado el polímero A y se puede añadir después a la mezcla de reacción un monómero adecuado para formar el polímero B. En ciertas realizaciones, el extremo de la cadena del polímero A puede tener que ser funcionalizado para proporcionar un sitio de iniciación para la polimerización del polímero B. Por ejemplo, los polímeros A y B se pueden preparar mediante polimerización aniónica o el polímero A se puede preparar mediante polimerización por radicales y el polímero B se puede preparar mediante polimerización por apertura del anillo. En algunas realizaciones, el polímero A y el polímero B se pueden preparar por separado y después se les hace reaccionar para unir covalentemente los polímeros entre sí, produciendo un copolímero de bloques. Se pueden preparar otros tipos de copolímeros que comprenden neofitadieno de acuerdo con procedimientos estándar.

Un polímero producido de acuerdo con la presente invención puede ser usado directamente o puede ser tratado de alguna manera antes de usarlo. Por ejemplo, se puede mezclar el polímero con uno o más de otros tipos de monómeros para alterar sus propiedades. En algunas realizaciones, el polímero se puede mezclar con por lo menos un caucho, seleccionado de caucho natural y cauchos sintéticos. En algunas realizaciones, se puede hidrogenar el polímero. En algunas realizaciones, se introducen en el polímero uno o más aditivos para alterar sus propiedades (por ejemplo, antioxidantes, aditivos de mezclado, adyuvantes de procesamiento, plastificantes y/o resinas).

En algunas realizaciones, se puede entrecruzar el polímero antes de usarlo. "Entrecruzamiento" se refiere a cualquier medio por el que se unen entre sí una o más cadenas de un polímero (por ejemplo, mediante enlaces covalentes o iónicos). El número, longitud y fuerza de los entrecruzamientos pueden variar. El entrecruzamiento se puede realizar por adición de uno o más reaccionantes apropiados y/o por tratamiento físico (por ejemplo, tratando el polímero con calor y/o radiación). Un tipo específico de entrecruzamiento que se puede aplicar es vulcanización. La vulcanización es un método de entrecruzamiento que emplea típicamente reaccionantes basados en azufre, reaccionantes basados en peróxidos, azocompuestos, uretanos y/u óxidos metálicos. Ejemplos específicos de reaccionantes (agentes de vulcanización, denominados también "agentes de curado") que pueden vulcanizar polímeros olefínicos se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos números 2.477.015 y 2.567.135 de Sturgis et al., 4.873.291 de Cohen et al. y 6.245.861 de Class. Ejemplos de otros reaccionantes que se pueden usar para la vulcanización incluyen los descritos en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edición, Wiley Interscience, N. Y. (1982) 20: 365-468. En ciertas realizaciones, el neofitadieno se puede curar junto con otros polímeros que contienen dobles enlaces.

Las propiedades del polímero producido a partir de neofitadieno pueden variar ampliamente, dependiendo de varias variables, incluidas, pero sin carácter limitativo, la selección y concentración de monómero, iniciador y catalizador; la selección de las condiciones de la reacción (por ejemplo, temperatura y tiempo de reacción); la longitud y arquitectura del polímero resultante y cualquier tratamiento posterior a la síntesis realizado en el polímero. Por ejemplo, incrementos en la longitud, ramificación y/o entrecruzamiento tienden a incrementar la resistencia de un polímero y a incrementar su temperatura de transición vítrea.

En ciertas realizaciones, los polímeros de la presente invención exhiben propiedades similares al caucho. En algunas realizaciones, los polímeros de la presente invención pueden exhibir propiedades físicas significativamente diferentes a las de 1,3-butadieno sustituido. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la presencia de ramificaciones (esto es, los sustituyentes R<sub>1</sub> o R<sub>2</sub>) a lo largo de la estructura principal de un polímero puede originar una resistencia, rigidez y temperatura de transición vítrea mayores.

Los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención pueden ser útiles en una gama de industrias y para

una diversidad de aplicaciones. En algunas realizaciones, se puede usar un polímero de acuerdo con la presente invención como componente de una composición que encuentra uso en un producto de tabaco o en el envase de dichos productos.

5 Por ejemplo, en algunas realizaciones, dichos polímeros se pueden usar como componentes de composiciones de tabaco, particularmente composiciones de tabaco incorporadas en artículos de fumar o productos de tabaco ignífugo. De acuerdo con la presente invención, un producto de tabaco puede incorporar tabaco combinado con un polímero de acuerdo con la invención obtenido del tabaco. Esto es, una porción del producto de tabaco puede estar compuesta de alguna forma del polímero preparado de acuerdo con la invención. Por ejemplo, el polímero se puede usar como aglutinante o carga o como componente de estos en una composición de tabaco destinada a ser usada  
10 en un artículo de fumar o en un producto de tabaco ignífugo. En algunas realizaciones, el polímero se puede usar como agente de refuerzo. Se puede usar un agente de refuerzo, por ejemplo, para mejorar la capacidad de relleno o solidez de una composición de tabaco.

Ejemplos de tipos de composiciones de tabaco ignífugo a las que se puede añadir el polímero de la invención incluyen rapé húmedo a granel [por ejemplo, "snus" (mezcla líquida de tabaco, agua y sal, muy consumida en Suecia), rapé seco a granel, tabaco para mascar, trozos granulados de tabaco (por ejemplo, que tienen forma de gránulos, comprimidos, tabletas, esferas, monedas, perlas, obloides o alubias), tiras, trozos, rollos, cilindros o varillas de tabaco extrudido o conformado, polvos triturados finamente divididos, aglomerados finamente divididos o molidos de trozos o componentes pulverizados, trozos similares a escamas, trozos de tabaco procesado moldeado, trozos de goma que contiene tabaco, rollos de películas similares a cintas, películas o tiras solubles en agua o dispersables  
20 en agua (descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente de los Estados Unidos número 2006/0198873 de Chan et al.), o materiales similares a cápsulas que tienen una capa exterior (por ejemplo, una capa exterior dura o flexible, que puede ser de naturaleza transparente, incolora, traslúcida o muy coloreada) y una región interior que tiene tabaco o un aromatizante del tabaco (por ejemplo, un fluido newtoniano o un fluido tixotrópico que incorpora alguna forma de tabaco). En ciertas realizaciones, se puede usar un polímero de la invención como material de una matriz porosa que incorpora en ella una composición de tabaco para placer bucal. Se especifican diversos tipos de productos de tabaco ignífugo en los que se pueden incorporar los polímeros de la invención en las patentes de los Estados Unidos números 1.376.586 de Schwartz, 3.696.917 de Levi, 4.153.756 de Pittman et al., 4.528.993 de Sensabaugh Jr. et al., 4.624.269 de Story et al., 4.987.907 de Townsend, 5.092.352 de Sprinkle III et al., 5.387.416 de White et al., 6.668.839 de Williams y 6.845.777 de Pera, en las publicaciones de las solicitudes de patentes de los Estados Unidos números 2005/0244521 de Strickland et al. y 2008/0196730 de Engstrom et al., y en las solicitudes de patentes PCT WO 04/095959 de Arnarp et al., PCT WO 05/063060 de Atchley et al., PCT WO 05/016036 de Bjorkholm y PCT WO 05/041699 de Quinter et al. Véanse también los tipos de formulaciones de tabaco ignífugo, ingredientes y metodologías de procesamiento que se pueden combinar con los polímeros de la invención especificados en las patentes de los Estados Unidos números 6.953.040 y 7.032.601 de Atchley et al. y  
35 7.819.124 de Strickland et al., y en las publicaciones de las solicitudes de patentes de los Estados Unidos números 2002/0162562 de Williams, 2002/0162563 de Williams, 2003/0070687 de Atchley et al., 2004/0020503 de Williams, 2005/0178398 de Breslin et al., 2006/0191548 de Strickland et al., 2007/0062549 de Holton Jr. et al., 2007/0186941 de Holton Jr. et al., 7.819.124 de Strickland et al., 2008/00291 de Dube et al., 2008/0029116 de Robinson et al., 2008/0029117 de Mua et al., 2008/0149121 de Wrenn et al., 2008/0173317 de Robinson et al., 2008/0209586 de Neilsen et al., 2009/0095313 de Fuisz, 2010/0018541 de Gerardi et al., 2010/0018540 de Goolittle et al., 2010/0116281 de Marshall et al. y 2010/0163062 de Atchley et al.

En algunas realizaciones, el polímero puede ser útil para encapsular material en un artículo de fumar o en un producto de tabaco ignífugo. Por ejemplo, se puede usar el polímero como componente exterior de una cápsula aromatizante (por ejemplo, como componente de la pared de la cápsula) como se describe en la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos número 2009/0277465 de Jupe et al. Véanse también las tecnologías de cápsulas, incluida la tecnología de cápsulas rompibles, que se pueden combinar con los polímeros de la invención especificados en las patentes de los Estados Unidos números 3.550.598 de McGlumphy, 3.575.180 de Carty, 4.865.056 de Tamaoki et al., 4.889.144 de Tateno et al., 5.004.595 de Cherukuri et al., 5.186.185 de Mashiko et al., 5.331.981 de Tamaoki et al., 5.690.990 de Bonner, 5.724.997 de Smith et al., 5.759.599 de Wampler et al.,  
50 6.039.901 de Soper et al., 6.045.535 de Soper et al., 6.056.992 de Lew, 6.106.875 de Soper et al., 6.117.455 de Takada et al., 6.325.859 de DeRoos et al., 6.482.433 de DeRoos et al., 6.612.429 de Dennen, 6.929.814 de Bouwmeesters et al., 7.249.605 de McAdamet al. y 7.578.298 de Karles et al.; en las publicaciones de las solicitudes de patentes de los Estados Unidos números 2004/0261807 de Dube et al., 2006/0112964 de Jupe et al., 2007/0012327 de Karles et al., 2007/0062549 de Holton Jr. et al., 2007/0095357 de Besso et al., 2007/0186941 de Holton Jr. et al., 2008/0029110 de Dube et al., 2008/0156336 de Wyss-Peters et al., 2009/0038628 de Shen et al. y 2009/0050163 de Hartmann et al. y en la solicitud de patente PCT WO 03/009711 de Kim.

En algunas realizaciones, se puede formar un derivado químico del polímero para proporcionar diversos grupos colgantes. Por ejemplo, se puede formar un derivado del polímero para acoplar uno o más grupos aromatizantes,

como se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos número 4.206.301 de Yolles.

En ciertas realizaciones, se puede incorporar el polímero en un filtro para un artículo de fumar. Por ejemplo, se puede procesar el polímero para producir fibras útiles como material de estopa en el filtro o se puede aplicar el polímero a un material de estopa (por ejemplo, como agente aglutinante). Se describe el uso de polímeros en filtros, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos números 2.780.228 de Touey, 2.966.157 de Touey et al., 3.144.025 de Erlich, 3.393.120 de Touey, 3.878.853 de Lipson et al., 3.880.173 de Hill, 4.261.373 de Tamaoki et al., 4.579.130 de Coffiman, 5.025.815 de Hill et al., 5.063.945 de Sugihara et al. y 5.817.159 de Cahill et al. En algunas realizaciones, se puede usar el polímero como sustrato del aromatizante adsorbido en el filtro, como se describe en la patente de los Estados Unidos número 4.729.391 de Woods et al

En algunas realizaciones, se puede usar el polímero en el papel de la boquilla de un artículo de fumar, por ejemplo, como recubrimiento exterior o como ingrediente interno del papel, para alterar las propiedades de desprendimiento de la boquilla del artículo de fumar. Se describe el uso de polímeros para dicho fin, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos número 5.595.196 de Salomon et al. y en la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos número 2010/108084 de Normal et al. En algunas realizaciones, se puede usar el polímero como componente de una composición de varias capas, por ejemplo, como material de barrera.

En algunas realizaciones, se puede usar el polímero como componente adhesivo. Se puede usar el adhesivo en un artículo de fumar (por ejemplo, como adhesivo de unión lateral para fijar el papel del cigarrillo alrededor del cilindro de tabaco o como adhesivo del filtro para fijar la envoltura al filtro y/o el filtro al cilindro de tabaco en un artículo de fumar).

Se puede usar el polímero como pigmento para alterar el color de uno o más componentes de un producto de tabaco. En algunas realizaciones, se puede usar como componente de la tinta de un monograma o se puede usar como componente de un colorante usado en diversos componentes (por ejemplo, para colorear el papel de la boquilla de un artículo de fumar).

En ciertas realizaciones, se puede usar el polímero en una bolsa degradable para contener tabaco ignífugo, destinado a administración bucal. Por ejemplo, se puede combinar un polímero de acuerdo con la presente invención, en forma de copolímero, o en una mezcla o combinación, con uno o más polímeros que tengan enlaces hidrolizables (incluidos, pero sin carácter limitativo, polianhídridos, poliésteres, policarbonatos, poliortoésteres, polifosfacenos, poliesteruretanos, policarbonatouretanos y poliaminoácidos) para permitir su degradación en la boca del usuario. Véase, por ejemplo, la publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos número 2008/0302682 de Engstrom et al.

También se puede incorporar un polímero de la presente invención en una composición adecuada para aporte oral de nicotina que no está diseñada que sea degradable. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, se puede incluir el polímero en una composición insoluble en agua que es un sustitutivo de tabaco de mascar. Véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos número 4.907.605 de Ray et al. En ciertas realizaciones, se puede incorporar el polímero en una goma de mascar, por ejemplo, como componente de la base de la goma (por ejemplo, como elastómero). En algunas realizaciones, se incorpora el polímero en una goma que contiene nicotina. Véase, por ejemplo, las publicaciones de las solicitudes de patentes de los Estados Unidos números 2008/0124283 y 2009/0196834 de Andersen et al. y 2010/074987 de Neergaard. El polímero de la invención se puede incorporar en una amplia diversidad de otros productos de nicotina de administración oral (por ejemplo, hojas, comprimidos, pastillas o cápsulas).

En ciertas realizaciones, el polímero se usa para producir un dispensador oral de nicotina para uso no pirolítico por ejemplo, un cigarrillo electrónico). Véanse, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos número 7.832.410 de Hon ejemplos de componentes de un cigarrillo electrónico que puede comprender un material polimérico. En ciertas realizaciones, el polímero se puede usar en el cuerpo de un cigarrillo electrónico o en un elemento combustible de un cigarrillo electrónico. En algunas realizaciones, el polímero se puede usar como componente de un tapón poroso en un dispensador de nicotina para uso no pirolítico, como se describe en la patente de los Estados Unidos número 4.800.903 de Ray et al. Ejemplos de referencias adicionales que describen artículos de fumar de un tipo que genera vapor aromatizado, aerosol visible o una mezcla de vapor aromatizado y aerosol visible incluyen las patentes de los Estados Unidos números 3.258.015 y 3.356.094 de Ellis et al., 3.516.417 de Moses, 4.347.855 de Lanzellotti et al., 4.340.072 de Bolt et al., 4.391.285 de Burnett et al., 4.917.121 de Riehl et al., 4.924.886 de Litzinger, 5.060.676 de Hearn et al. y 7.726.320 de Robinson et al. Muchos de estos tipos de artículos de fumar emplean un combustible que se quema para proporcionar un aerosol y/o proporcionar un material que forma un aerosol y que puede ser modificado por inclusión de un polímero de la invención. Véanse, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos números 4.756.318 de Clearman et al., 4.714.082 de Banerjee et al., 4.771.795 de White et al., 4.793.365 de Sensabaugh et al., 4.917.128 de Clerman et al., 4.961.438 de Korte, 4.966.171 de Serrano et al., 4.969.476 de Bale et al., 4.991.606 de Serrano et al., 5.020.548 de Farrier et al., 5.033.483 de Clearman et al., 5.040.551 de Schlatter et

al., 5.050.621 de Creighton et al., 5.065.776 de Lawson, 5.076.296 de Nystrom et al., 5.076.297 de Farrier et al., 5.099.861 de Clearman et al., 5.105.835 de Drewett et al., 5.105.837 de Barnes et al., 5.115.820 de Hauser et al., 5.148.821 de Best et al., 5.159.940 de Hayward et al., 5.178.167 de Riggs et al., 5.183.062 de Clearman et al., 5.211.684 de Shannon et al., 5.240.014 de Deevi et al., 5.240.016 de Nichols et al., 5.345.955 de Clearman et al.,  
 5 5.551.451 de Riggs et al., 5.595.577 de Bensalem et al., 5.819.751 de Barnes et al., 6.089.857 de Matsuura et al., 6.095.152 de Beven et al., 6.578.584 de Beven y 6.730.832 de Domínguez.

En algunas realizaciones, el polímero se puede usar como componente de un envase. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el polímero se puede usar para producir una bolsa para guardar nicotina, como se describe en la patente de los Estados Unidos número 5.268.209 de Hunt et al. Se puede usar como película o envoltura superior  
 10 sobre un envase. En ciertas realizaciones, el polímero se puede usar en un envase estratificado, como se describe en la patente de los Estados Unidos número 4.784.885 de Carespodí. En otras realizaciones, el polímero se puede usar en diversos tipos de receptáculos, películas, envolturas y cierres herméticos de receptáculos/envases. Por ejemplo, se puede usar como componente de envases moldeados por inyección para contener productos de tabaco (por ejemplo, botes de "snus" y conjuntos solubles. En ciertas realizaciones, el polímero es útil como agente texturizante de cartones y/o materiales de envase. Véanse, por ejemplo, los diversos tipos de receptáculos para tipos de productos ignífugos que pueden ser modificados por inclusión de un polímero de la invención especificados en las patentes de los Estados Unidos números 7.014.039 de Henson et al., 7.537.110 de Kutsch et al., 7.584.843 de Kutsch et al., D592.956 de Thiellier y D594.154 de Patel et al.; en las publicaciones de las solicitudes de patentes de los Estados Unidos número 2008/0173317 de Robinson et al., 2009/143343 de Clark et al., 2009/0014450 de Bjorkholm, 2009/0250360 de Bellamah et al., 2009/0266837 de Gelardi et al., 2009/0223989 de Gelardi, 2009/0230003 de Thiellier, 2010/0084424 de Gelardi y 2010/0133140 de Bailey et al.; y en las solicitudes de patentes de los Estados Unidos números de serie 29/342.212 presentada el 20 de agosto de 2009 de Bailey et al., 12/425.180 presentada el 16 de abril de 2009 de Bailey et al., 12/685.819 presentada el 12 de enero de 2010 de Bailey et al. y 12/814.015 presentada el 11 de junio de 2010 de Gelardi et al.

Con referencia a la figura 1, se muestra un artículo de fumar 10 en forma de un cigarrillo que puede incluir el polímero de la presente invención aquí descrito. El cigarrillo 10 incluye un rollo generalmente cilíndrico 12 de una carga o cilindro de un material de carga fumable (por ejemplo, aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,0 g de un material de carga fumable, como material de tabaco). contenido en un material de envoltura circundante 16. El cilindro 12 se denomina convencionalmente "cilindro de tabaco". Los extremos del cilindro de tabaco 12 son abiertos para dejar expuesto el material de carga fumable. Se muestra que el cigarrillo 10 tiene una banda opcional 22 (por ejemplo, un recubrimiento impreso que incluye un agente formador de una película, como almidón, etilcelulosa o alginato sódico) aplicado al material de envoltura 16, y esa banda circunscribe al cilindro del cigarrillo en dirección transversal al eje del cigarrillo. La banda 22 puede estar impresa sobre la superficie interior del material de envoltura (esto es, frente al material de carga fumable) o, menos preferiblemente, sobre la superficie exterior del material de envoltura.  
 35

En un extremo del cilindro de tabaco 12 está el extremo que se enciende 18 y en el extremo de la boca 20 está situado el filtro 26. El filtro 26 situado adyacente a un extremo del cilindro de tabaco 12 de modo que el filtro y el cilindro de tabaco están alineados axialmente en una relación de extremo a extremo, preferiblemente lindantes entre sí. El filtro 26 puede tener forma generalmente cilíndrica y su diámetro puede ser esencialmente igual que el diámetro del cilindro de tabaco. Los extremos del filtro 26 permiten el paso de aire y humo a través de aquél. Un tapón 28 envuelve al filtro y un material de boquilla (no mostrado) envuelve al tapón y a una porción del material de envoltura exterior 16 del cilindro 12, fijando así el cilindro al filtro 26.

Se puede proporcionar un artículo de fumar ventilado o diluido con aire con un medio opcional de dilución con aire, como una serie de perforaciones 30, cada una de las cuales se extiende a través del material de la boquilla y de la envoltura de tapón. Las perforaciones opcionales 30 se pueden hacer mediante diversas técnicas conocidas por los expertos ordinarios en la materia, como técnicas de perforación láser. Alternativamente, se pueden usar técnicas de dilución denominadas sin aire (por ejemplo, mediante el uso de envoltura de tapón de papel poroso y papel de la boquilla perforado previamente).

Con referencia a la figura 2, se muestra un tipo "snus" representativo de producto de tabaco que puede incorporar un polímero de la presente invención como el aquí descrito. En particular, la figura 2 ilustra un producto de tabaco ignífugo 40 que tiene una bolsa exterior 42 permeable al agua, que contiene una composición de tabaco ignífugo 44, en la que la composición de tabaco o la bolsa o el receptáculo que alberga al producto de tabaco (no mostrado) incluye un polímero de la invención.

Además de encontrar uso en diversas aplicaciones relacionadas con productos de tabaco, los polímeros de la presente invención pueden ser útiles en una gama de otras industrias. Por ejemplo. Los polímeros de la presente invención se pueden usar en cualquier aplicación en la que se use polibutadieno, polibutadieno funcionalizado/modificado químicamente (por ejemplo, entrecruzado), copolímeros que comprenden polibutadieno y/o mezclas que

comprendan polibutadieno.

Por ejemplo, los polímeros se pueden usar en productos tales como cubiertas (bandas de rodadura, paredes laterales y tubos interiores), cintas transportadoras, herramientas, sellados herméticos, componentes de transporte, calzos, botes de almacenamiento, mangueras, guantes, raspadores, pelotas de golf, recubrimientos de dispositivos electrónicos, cierres hidráulicos, baldosas de suelos y otros recubrimientos de suelos, y componentes cosméticos. Véanse las patentes de los Estados Unidos números 3.900.456 de Naylor et al., 4.076.255 de Moore et al., 4.111.499 de McCloskey, 4.955.613 de Gendreau et al. y 6.291.374 de Landi. En algunas realizaciones, los polímeros pueden ser útiles en adhesivos, resinas, materiales moldeados, materiales aglutinantes de asfaltos y combustibles de cohetes. Para ejemplos de estas y otras aplicaciones, véanse las patentes de los Estados Unidos números 3.741.927 de Takeuchi et al., 3.992.561 de Hargis et al., 4.795.778 de Bond et al., 4.904.725 de Himes, 4.931.376 de Ikematsu et al., 4.976.961 de Norbury et al., 5.540.983 de Maris et al., 6.486.258 de Noguchi et al., 7.799.725 de Suzuki et al. y 7.846.461 de Hwang et al.

### Parte experimental

La presente invención se ilustra con más detalle por los siguientes ejemplos, que se especifican para ilustrar ciertos aspectos de la presente invención y no deben ser considerados como limitativos de ésta.

#### Ejemplo 1

Aislamiento de un aceite esencial que comprende neofitadieno

Se somete a destilación por vapor de agua seco una mezcla de tabaco curado en atmósfera artificial, tabaco "burley" y tabaco oriental. Específicamente, se coloca una tira de una mezcla de tabaco curado al fuego, tabaco "burley" y tabaco oriental en una vagoneta de 18,1 m<sup>3</sup>, con capacidad de destilación por vapor de agua. Se pasa a través de la vagoneta vapor de agua seco, que se condensa produciendo aproximadamente 15 litros por minuto de destilado de vapor de agua. El destilado se procesa empleando equipo empleado tradicionalmente para el aislamiento de aceites esenciales de menta. Pocos minutos después del inicio del proceso de destilación por vapor de agua, empieza a aparecer sobre la superficie del destilado recogido un brillo de aceite. A medida que pasa el tiempo, el brillo se convierte en una capa definida de aceite que permanece sobre la superficie del agua condensada. El aceite esencial de color pardo rojizo se separa suavemente del agua.

El aceite esencial se disuelve en cloruro de metileno y se analiza por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) (por ejemplo, con un instrumento Agilent 6890 GC provisto de Agilent 5973 MSD). Los resultados indican que el aceite esencial comprende, como componentes volátiles y semivolátiles principales, solanona, neofitadieno, ácido palmítico y ácido oleico. Otros componentes del aceite esencial son isómeros de megastigmatrienona, derivados de ionol,  $\beta$ -damascenona y norsolanadiona.

Además, se recoge el agua del destilado que pasó primero a través del equipo de aislamiento del aceite esencial y se arroja posteriormente al alcantarillado (esto es, la corriente "residual"). Se disuelven en cloruro de metileno muestras de la corriente residual recogidas durante la destilación en función del tiempo y se analizan por GC/MS. Los cromatogramas obtenidos indican que la corriente "residual" contiene un número importante de compuestos volátiles y semivolátiles, incluidos algunos de los compuestos presentes en el aceite esencial (por ejemplo, neofitadieno, nicotina, alcohol furfúrico y biperidina).

La corriente "residual" se separa en componentes acuosos y orgánicos para facilitar el procesamiento/separación corriente abajo del aceite esencial en mezclas menos complejas o componentes individuales. Específicamente, el agua "residual" procedente del proceso de destilación por vapor de agua se añade a sílice contenida en un cilindro de vidrio fritado. El agua se separa suavemente de la sílice usando vacío producido por un aspirador de agua. A través de la columna se percola agua, después MTBE y después metanol. Los disolventes orgánicos se separan por evaporación rotativa y los materiales resultantes se reconstituyen en cloruro de metileno. Las muestras en cloruro de metileno se analizan por GC/MS. El componente principal del extracto en hexano es neofitadieno.

#### Ejemplo 2

Polimerización de neofitadieno mediante polimerización aniónica

Se purga a fondo con nitrógeno un reactor de polimerización y se carga con hexanos y n-butil-litio. Se añade neofitadieno. La mezcla de reacción resultante se agita a aproximadamente 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta conseguir una conversión de monómero de aproximadamente 80%. [determinada mediante cromatografía de penetrabilidad (GPC)]. Se añade metanol para terminar la reacción. El polímero producido se precipita, se lava y se seca en vacío.

Se analiza el polímero por GPC para determinar su peso molecular y PDI. Se usa espectroscopia de infrarrojos para

determinar el contenido de isómeros cis/trans del polímero. La temperatura de transición vítrea y/o el punto de fusión se determinan por calorimetría de exploración diferencial. El contenido de isómeros cis/trans y el porcentaje de enlaces 1,2 y 1,4 del polímero se determinan por espectroscopia de infrarrojos.

Ejemplo 3

5 Polimerización de neofitadieno mediante polimerización por coordinación

Se purga a fondo con nitrógeno un reactor de polimerización y se carga con trietilaluminio en hexanos. Se añade a la solución tetracloruro de titanio, produciéndose un precipitado. Se añade neofitadieno en forma de solución en hexanos y el reactor se cierra herméticamente y se agita a 50°C durante 24 horas. El producto polimérico se precipita en alcohol isopropílico, se lava y se seca en vacío.

10 Se analiza el polímero por GPC para determinar su peso molecular y PDI. Se usa espectroscopia de infrarrojos para determinar el contenido de isómeros cis/trans del polímero. La temperatura de transición vítrea y/o el punto de fusión se determinan por calorimetría de exploración diferencial. El contenido de isómeros cis/trans y el porcentaje de enlaces 1,2 y 1,4 del polímero se determinan por espectroscopia de infrarrojos.

## REIVINDICACIONES

1. Un polímero preparado a partir de neofitadieno obtenido de una planta de una especie de *Nicotiana*.
2. El polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero comprende más de 60% de enlaces 1,4 cis y, en particular, en el que el polímero comprende más de 80% de enlaces 1,4 cis, medido por espectroscopia de infrarrojo.
3. El polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero comprende más de 60% de enlaces 1,4 trans y, en particular, en el que el polímero comprende más de 80% de enlaces 1,4 trans, medido por espectroscopia de infrarrojo.
4. El polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el índice de polidispersidad del polímero es menor que 1,5.
5. Un producto de tabaco que comprende un polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.
6. El producto de tabaco de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el producto de tabaco es un artículo de fumar o un producto de tabaco ignífugo.
7. El producto de tabaco de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el polímero se incorpora en un producto de tabaco de acuerdo con por lo menos uno de los siguientes: (1) incorporado en el producto de tabaco mezclado con un material de tabaco, (2) incorporado en una bolsa que rodea a una composición de tabaco ignífugo, (3) incorporado en un producto de tabaco en forma de una cápsula que comprende al polímero, (4) incorporado en, o recubierto sobre la superficie de, por lo menos un material de envoltura de un producto de tabaco, y (5) incorporado en el filtro de un cigarrillo con filtro.
8. Un método de polimerizar neofitadieno obtenido de una planta de especies de *Nicotiana*, que comprende hacer reaccionar neofitadieno obtenido de una planta de la especie de *Nicotiana* con uno o más reaccionantes seleccionados del grupo que consiste en un iniciador aniónico, un iniciador de radicales y un catalizador Ziegler-Natta.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa de reacción comprende hacer reaccionar neofitadieno con uno o más iniciadores aniónicos y, en particular, en el que el uno o más iniciadores aniónicos comprende un compuesto basado en litio.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto basado en litio es n-butil-litio.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa de reacción comprende hacer reaccionar neofitadieno con uno o más iniciadores de radicales y, en particular, en el que el uno o más iniciadores de radicales comprende un reaccionante seleccionado del grupo que consiste en un peróxido, un azocompuesto y un persulfato, opcionalmente, en el que el iniciador de radicales se activa por calor, fotólisis, una reacción de oxidación-reducción, disociación o radiación ionizante.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa de reacción comprende hacer reaccionar neofitadieno con un catalizador que comprende un catalizador Ziegler-Natta y, en particular, en el que el catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio y un compuesto de aluminio, opcionalmente, en el que el compuesto de titanio es cloruro de titanio (IV) o cloruro de titanio (III) y el compuesto de aluminio es un hidruro de dialquilaluminio, un haluro de dialquilaluminio o un compuesto de trialkilaluminio, más preferiblemente, en el que el compuesto de aluminio es trietilaluminio, hidruro de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cloruro de diisobutilaluminio.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además entrecruzar el neofitadieno polimerizado, opcionalmente, en el que la etapa de entrecruzamiento comprende hacer reaccionar neofitadieno polimerizado con un agente de vulcanización que comprende azufre.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además la etapa de aislar un extracto que contiene neofitadieno procedente de una planta de especies de *Nicotiana*.

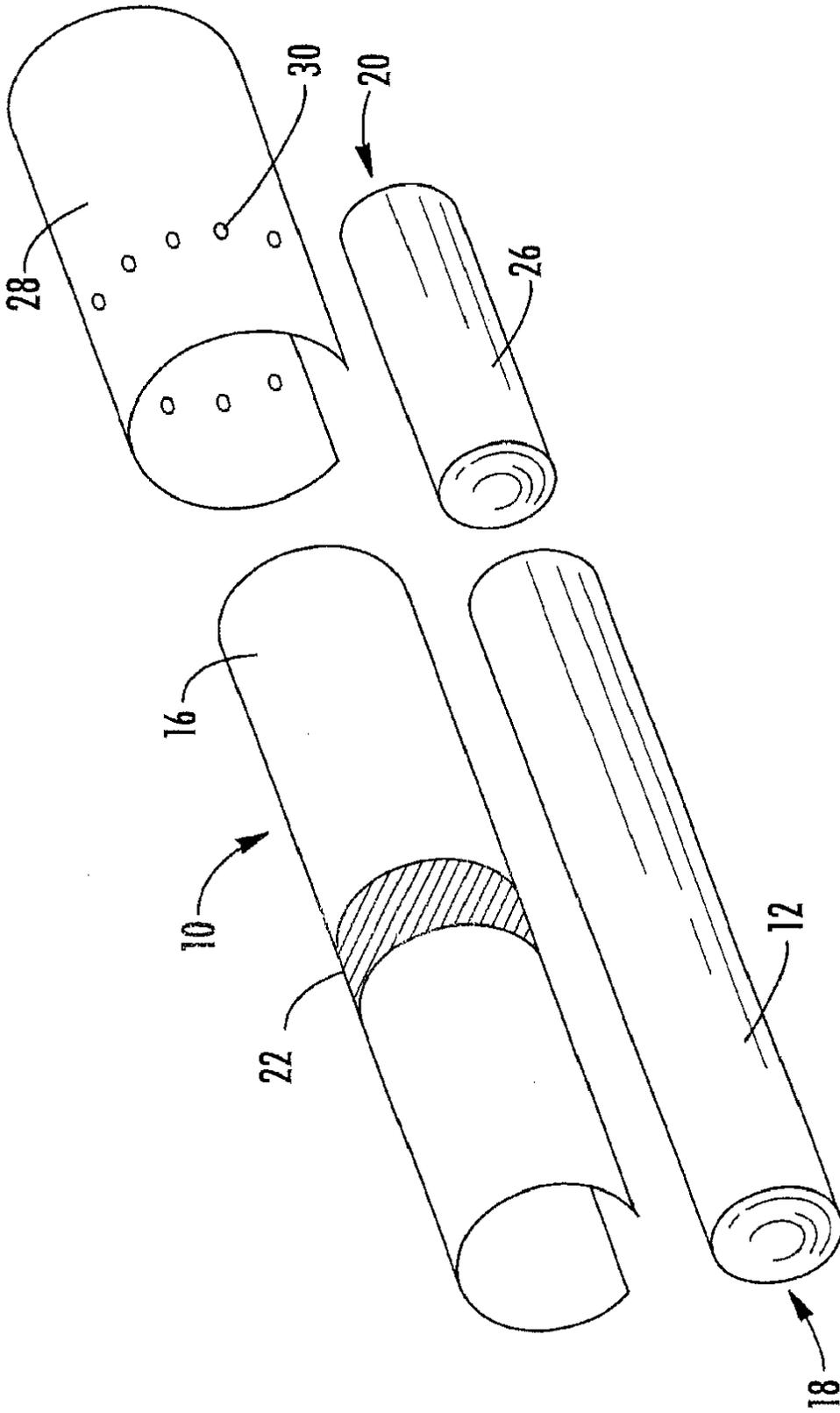
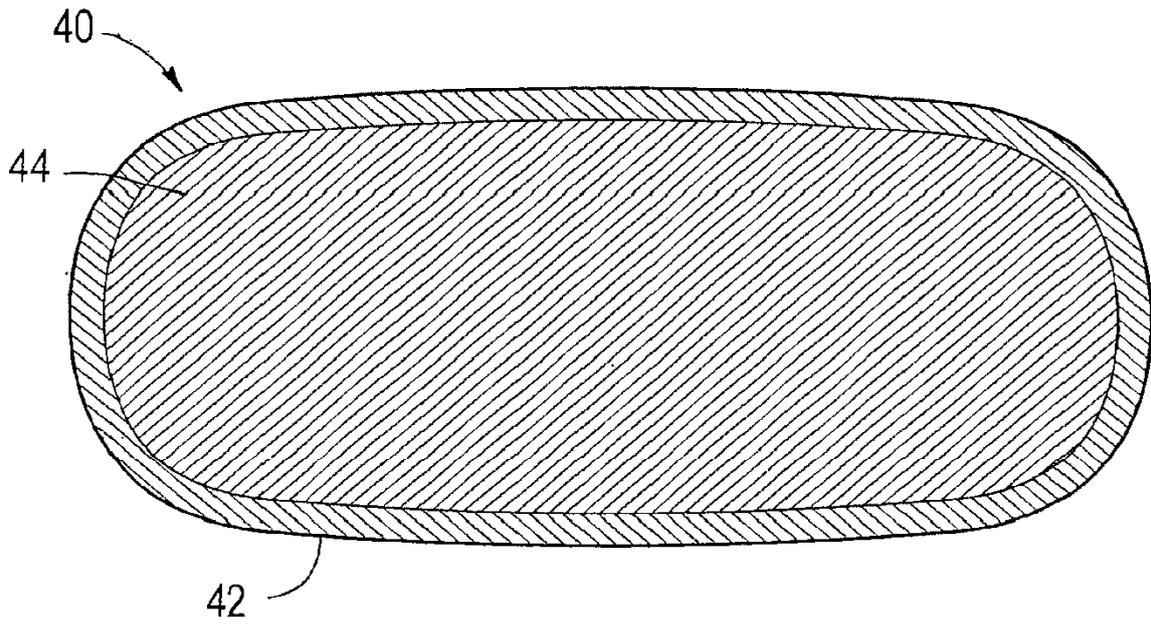


FIG. 7



**FIG. 2**