

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 463**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/44** (2006.01)

**C08F 36/06** (2006.01)

**C08F 4/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2008 E 08252620 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2022803**

54 Título: **Proceso para producir polímeros funcionalizados**

30 Prioridad:

**07.08.2007 US 890590**

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

**31.03.2017**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, KYOBASHI 1-CHOME  
CHŪO-KU, TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**LUO, STEVEN;  
TARTAMELLA, TIMOTHY L.;  
SMALE, MARK W. y  
MCCAULEY, KEVIN M.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 607 463 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 para producir polímeros funcionalizados

**Campo de la invención**

5 Una o más realizaciones de la presente invención se dirigen a un proceso para preparar polímeros funcionalizados, incluyendo el proceso tratar una mezcla de polimerización activa con una base de Lewis y polímeros de reacción contenidos en su interior con un agente funcionalizante.

**Antecedentes de la invención**

10 Los polímeros pueden prepararse mediante polimerización de solución, en donde un monómero se polimeriza en un disolvente o diluyente. Los polímeros también pueden prepararse mediante polimerización a granel (también llamada polimerización en masa), en donde el monómero se polimeriza en la ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, y de hecho, el propio monómero actúa como diluyente.

15 Los polímeros estereorregulares, tales como cis-1,4-polidienos, pueden producirse mediante monómeros de polimerización, tales como dienos conjugados en presencia de un sistema catalizador de coordinación. Un ejemplo de un sistema catalizador de coordinación es un sistema catalizador basado en lantánido. El sistema catalizador basado en lantánido que comprende un compuesto de lantánido, un agente alquilante y una fuente halógena se conocen como útiles para producir polímeros de dieno conjugados que tienen altos contenidos de enlace de cis-1,4.

20 En ciertas situaciones, el polímero producido mediante el sistema catalizador de coordinación es reactivo. Como resultado, puede ser ventajoso hacer reaccionar adicionalmente el polímero con un agente funcionalizante para producir un polímero funcionalizado con propiedades adaptadas. Una vez que el polímero funcionalizado se ha preparado, la mezcla de polimerización en la que el polímero se contiene puede inactivarse con un agente de inactivación para hacer que la mezcla de polimerización no sea reactiva. Por ejemplo, la inactivación de la mezcla puede cesar una polimerización adicional del monómero así como desactivar cualquier polímero, catalizador y/o componentes de catalizador reactivos residuales. Esta inactivación puede tener lugar mediante la protonación del polímero, catalizador y/o componentes de catalizador reactivos residuales.

25 La capacidad para hacer reaccionar un agente funcionalizante con un polímero producido mediante un sistema catalizador de coordinación a menudo no es trivial. La reactividad del polímero puede recibir el impacto de un número de factores y a menudo es impredecible. Además, el índice de reacción entre un agente funcionalizante y un polímero producido mediante un sistema catalizador de coordinación puede ser muy lento o puede recibir el impacto de reacciones competitivas que ocurren dentro de la mezcla de polimerización, tales como la polimerización de un monómero.

30 El documento EP-A-1 939 221 describe un método para producir polímeros de dieno funcionalizados cis-1,4 mediante la polimerización de monómero de dieno conjugado con un catalizador basado en lantánido donde el catalizador basado en lantánido es la combinación de un producto de reacción de un compuesto de lantánido, un aluminóxano, un compuesto de organoaluminio diferente del aluminóxano y un halógeno que contiene un compuesto y que hace contactar el polímero reactivo con un agente funcionalizante. Un compuesto de base de Lewis puede estar presente en el sistema catalizador pero no se añade después de la formación de un polímero viviente y antes de la funcionalización del polímero reactivo. El documento EP-A-0 713 885 se refiere a un polímero de dieno conjugado y funcionalizado preparado mediante la polimerización de un monómero de dieno conjugado en presencia de un catalizador de coordinación basado en un compuesto que contiene un elemento térreo raro. El polímero viviente se modifica después finalmente con un agente funcionalizante. El catalizador se obtiene mediante la reacción de una base de Lewis con el producto de reacción de un compuesto hidruro de organoaluminio y un compuesto que contiene un elemento térreo raro de lantánido. Finalmente, el documento JP-10 02531 describe un proceso para preparar polímeros de dieno conjugados que implica las etapas de formar un polímero viviente mediante la polimerización de un monómero de dieno conjugado en un disolvente de hidrocarburo en presencia de un organolitio y haciendo reaccionar el polímero viviente con un alcóxilano. La etapa funcionalizante va seguida por la adición de al menos 300 ppm de una base de Lewis.

35 El índice de reacción lento y/o la impredecibilidad de la reacción entre un agente funcionalizante y un polímero reactivo presentan diversas desventajas. En primer lugar, la conversión de monómero (y correspondientemente el peso molecular) no puede controlarse fácilmente. Esto puede ser especialmente dañino en los sistemas de polimerización a granel por que el control de temperatura puede ser muy difícil y las zonas calientes locales pueden ocurrir dentro de la mezcla de polimerización que puede tener como resultado una degradación de polímero, congelación y/o decoloración. En un caso extremo, la aceleración descontrolada del índice de polimerización puede conducir a reacciones "autorreplicantes" desastrosas. De manera similar, la conversión de monómero descontrolada puede conducir a productos de polímero de peso molecular muy alto que forman geles. El aumento indeseable de polímero gelificado insoluble puede contaminar el equipo, lo que reduce la productividad e incrementa el coste de funcionamiento.

55 Para evitar estos problemas en los sistemas de polimerización a granel, debe tenerse mucho cuidado al temporizar apropiadamente la introducción del agente funcionalizante en la mezcla de polimerización. Y la temporización de la adición de un agente de inactivación para protonar y por tanto desactivar la mezcla debe igualmente temporizarse

con cuidado. En algunas situaciones, el agente de inactivación debe introducirse en la mezcla de polimerización antes de que se permita un tiempo adecuado para que el agente funcionalizante reaccione con el polímero.

5 Ya que existen muchas ventajas asociadas con los polímeros funcionalizados preparados con sistemas catalizadores de coordinación, existe la necesidad de mejorar el proceso de polimerización empleado para realizar estos polímeros funcionalizados.

### Sumario de la invención

10 Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de (a) polimerizar un monómero en presencia de un catalizador de coordinación para formar un polímero, (b) inhibir dicha etapa de polimerización con una base de Lewis y (c) hacer reaccionar el polímero con un agente funcionalizante.

15 Una o más realizaciones de la presente invención también proporcionan un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de (a) introducir un monómero y un catalizador de coordinación en un reactor para formar una mezcla de polimerización, (b) polimerizar al menos una porción del monómero en la presencia del catalizador, (c) añadir una base de Lewis a la mezcla de polimerización después de dicha etapa de polimerización del monómero y (d) añadir un agente funcionalizante a la mezcla de polimerización después de dicha etapa de adición de la base de Lewis.

20 Una o más realizaciones de la presente invención también proporcionan un método de polimerización continuo para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de (a) introducir continuamente un catalizador de coordinación y un monómero para formar una mezcla de polimerización, (b) permitir que al menos una porción del monómero se polimerice en un polímero reactivo dentro de una primera zona, (c) retirar continuamente la mezcla de polimerización de la primera zona y transferir la mezcla a una segunda zona, (d) introducir continuamente una base de Lewis en la mezcla de polimerización dentro de la segunda zona, (e) retirar continuamente la mezcla de polimerización de la segunda zona y transferir la mezcla a una tercera zona e (f) introducir continuamente un agente funcionalizante en la mezcla de polimerización dentro de la tercera zona.

25 Una o más realizaciones de la presente invención también proporcionan un polímero funcionalizado preparado mediante un método que comprende las etapas de (a) polimerizar un monómero en presencia de un catalizador de coordinación para formar un polímero, (b) inhibir dicha etapa de polimerización con una base de Lewis y (c) hacer reaccionar el polímero con un agente funcionalizante.

### Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

30 De acuerdo con una o más realizaciones de la presente invención, una mezcla de polimerización activa preparada con un sistema catalizador de coordinación se trata con una base de Lewis, y el polímero reactivo dentro de la mezcla de polimerización reacciona con un agente funcionalizante en presencia de la base de Lewis. Al introducir una base de Lewis en una mezcla de polimerización activa, pueden conseguirse varias ventajas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la base de Lewis puede inhibir la polimerización sin tener un impacto dañino en la capacidad del polímero reactivo de reaccionar con un agente funcionalizante. Por tanto, puede permitirse el suficiente tiempo para que el polímero reaccione con el agente funcionalizante sin perder el control sobre la conversión del monómero y el peso molecular del polímero. Esto es particularmente ventajoso donde el índice de reacción entre el polímero reactivo y el agente funcionalizante es bajo. En aquellas realizaciones donde la polimerización se realiza en un sistema de sólidos grandes o de polimerización a granel, tratar la mezcla de polimerización activa con una base de Lewis ofrece ventajas adicionales. Por ejemplo, el riesgo de una polimerización autorreplicante se reduce en gran medida ya que la conversión del monómero puede controlarse durante el curso de reacción entre el polímero y el agente funcionalizante. Y la contaminación del equipo se reduce en gran medida por que el peso molecular del polímero puede controlarse.

45 En una o más realizaciones, una mezcla de polimerización activa incluye un monómero, un catalizador, un polímero de propagación (que también puede denominarse polímero reactivo) y opcionalmente un disolvente. En algunas realizaciones, la mezcla de polimerización también puede incluir opcionalmente un polímero de no propagación y un residuo de catalizador.

50 En una o más realizaciones, los monómeros incluyen aquellos que pueden sufrir polimerizaciones de coordinación, es decir, polimerizaciones provocadas por catalizadores de coordinación que funcionan mediante un mecanismo que implica la coordinación de un monómero en un centro de metal activo. En realizaciones particulares, los monómeros incluyen monómeros de dieno conjugados opcionalmente junto con monómeros copolimerizables con monómeros de dieno conjugados. Los ejemplos de monómeros de dieno conjugados incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. Pueden emplearse mezclas de dos o más de los anteriores monómeros de dieno. Los ejemplos de monómero copolimerizable con dienos conjugados incluyen monómero aromático sustituido con vinilo, tales como estireno, *p*-metilestireno, *α*-metilestireno y vinilnaftaleno.

55 Los polímeros de propagación incluyen especies poliméricas que son capaces de experimentar polimerización adicional a través de la adición de un monómero. En una o más realizaciones, los polímeros de propagación

pueden incluir un anión o carga negativa en su extremo activo. Estos polímeros pueden incluir aquellos iniciados por un catalizador de coordinación. En estas u otras realizaciones, las especies poliméricas de propagación pueden denominarse polímeros pseudovivientes. Los polímeros de no propagación incluyen especies poliméricas que no pueden sufrir polimerización adicional a través de la adición de un monómero.

- 5 En una o más realizaciones, los catalizadores incluyen compuestos de metal que son capaces de polimerizar monómeros mediante un mecanismo de polimerización de cadena. Estos compuestos metálicos pueden incluir una o más especies organometálicas o el producto de reacción de las mismas (*es decir*, residuo de catalizador) opcionalmente junto con componentes de cocatalizador. Aquí se incluyen los catalizadores de coordinación, es decir, catalizadores que inician la polimerización de un monómero mediante un mecanismo que implica la coordinación o complejación de un monómero en un centro metálico activo antes de la inserción del monómero en una cadena de polímero en crecimiento. Las características clave de los catalizadores de coordinación se han analizado en muchos libros (*por ejemplo*, Kuran, W., *Principles of Coordination Polymerization*; John Wiley & Sons: Nueva York, 2001) y artículos de revistas (*por ejemplo* Mulhaupt, R., *Macromolecular Chemistry and Physics* 2003, volumen 204, páginas 289-327). Una característica ventajosa de los catalizadores de coordinación es su capacidad para proporcionar control estereoquímico de polimerizaciones y producir por tanto polímeros estereorregulares. Tal como se conoce en la técnica, existen numerosos métodos para generar catalizadores de coordinación, pero todos los métodos generan eventualmente un intermediario activo que es capaz de coordinarse con un monómero e insertar el monómero en una unión covalente entre un centro metálico activo y una cadena de polímero en crecimiento. Se cree que la polimerización de coordinación de dienos conjugados prosigue mediante compuestos de pi-alilo como intermediarios. Los catalizadores de coordinación pueden ser sistemas de uno, dos, tres o múltiples componentes. En una o más realizaciones, un catalizador de coordinación puede formarse mediante la combinación de un compuesto metálico pesado (*por ejemplo*, un compuesto metálico de transición o un compuesto de lantánido), un agente alquilante (*por ejemplo*, un compuesto de organoaluminio) y opcionalmente otros compuestos de cocatalizador.

- 25 Pueden usarse diversos procedimientos para preparar catalizadores de coordinación. En una o más realizaciones, un catalizador de coordinación puede formarse in situ añadiendo por separado los componentes de catalizador al monómero a polimerizar de una manera escalonada o simultánea. En otras realizaciones, un catalizador de coordinación puede preformarse. Es decir, los componentes de catalizador se premezclan o bien fuera del sistema de polimerización en la ausencia de cualquier monómero o en presencia de una pequeña cantidad de monómero. La composición de catalizador resultante preformada puede envejecerse, en caso deseado, y después añadirse al monómero que va a polimerizarse.

- 30 Los ejemplos de sistemas catalizadores de coordinación incluyen sistemas basados en níquel, sistemas basados en cobalto y sistemas basados en lantánido. Los sistemas catalizadores útiles basados en níquel se divulgan en las patentes US-6.479.601, US-6.451.934, US-4.562.172, US-4.562.171 y US-4.223.116, que se incorporan en el presente documento por referencia. Los sistemas útiles basados en cobalto se divulgan en las patentes US-6.479.601, US-4.954.125, US-4.562.172, US-4.562.171 y US-4.522.988, que se incorporan en el presente documento por referencia. Los sistemas catalizadores útiles basados en lantánido se divulgan en las patentes US-6.897.270, US-7.094.849, US-6.992.147 y US-7.008.899, que se incorporan en el presente documento por referencia; así como los N.º de serie de Estados Unidos 60/875.484, 11/640.711, 11/710.713 y 11/710.845, que se incorporan en el presente documento por referencia. En realizaciones particulares, un sistema catalizador basado en lantánido se emplea para polimerizar monómeros de dieno conjugados en *cis*-1,4-polidienos.

- 40 En una o más realizaciones, la mezcla de polimerización puede incluir opcionalmente un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen aquellos compuestos orgánicos que no sufrirán polimerización o incorporación en la cadena de polímero de propagación en la presencia del catalizador. En una o más realizaciones, dichas especies orgánicas son líquidas a temperatura y presión ambiental. En una o más realizaciones, estos disolventes orgánicos son inertes a la composición de catalizador. Los disolventes orgánicos ilustrativos incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Los ejemplos no limitativos de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Ejemplos no limitativos de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isoocitanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y fracciones ligeras del petróleo. Y ejemplos no limitativos de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano. Se pueden utilizar también mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores. Por motivos medioambientales, se prefieren en gran medida hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. Los disolventes hidrocarbonados con bajo punto de ebullición se separan de forma típica del polímero una vez terminada la polimerización.

- 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 incorporados en el polímero.

- La mezcla de polimerización activa puede prepararse combinando o introduciendo un monómero, un catalizador que puede iniciar la polimerización del monómero en condiciones apropiadas, y opcionalmente disolvente.

- 60 En una o más realizaciones, la cantidad de catalizador empleada para iniciar la polimerización puede depender de varios factores. Por ejemplo, la cantidad puede depender del tipo de catalizador empleado, la pureza de los

ingredientes, la temperatura de polimerización, el índice de polimerización y conversión deseado, el peso molecular deseado y muchos otros factores. Por consiguiente, una concentración específica total de catalizador no puede exponerse de manera definitiva excepto para decir que pueden usarse cantidades eficaces catalíticamente de los respectivos catalizadores o ingredientes de catalizador.

- 5 En una o más realizaciones, donde se emplea un catalizador de coordinación basado en lantánido, níquel o cobalto, la cantidad del compuesto de lantánido, níquel o cobalto usada puede variar desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1 mmol, en otras realizaciones desde aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 mmol y en otras realizaciones adicionales desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2 mmol por 100 gramos de monómero.

- 10 En una o más realizaciones, el sistema de polimerización puede considerarse generalmente un sistema de polimerización de solución que incluye una cantidad sustancial de disolvente. En estos casos, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser más del 20% en peso, en otras realizaciones más del 50% en peso y en otras realizaciones adicionales más del 80% en peso basándose en el peso total de la mezcla de polimerización. Los ejemplos de disolventes adecuados se han expuesto anteriormente.

- 15 En otras realizaciones, el sistema de polimerización empleado puede considerarse generalmente un sistema de polimerización a granel que no incluye sustancialmente nada de disolvente o una cantidad mínima de disolvente. En estos casos, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser inferior a aproximadamente el 20% en peso, en otras realizaciones inferior a aproximadamente el 10% en peso, y en otras realizaciones adicionales inferior a aproximadamente el 5% en peso basándose en el peso total de la mezcla de polimerización. En otra realización, la mezcla de polimerización está sustancialmente exenta de disolvente, lo que significa la ausencia de la cantidad de disolvente que tendría si no un efecto apreciable en el proceso de polimerización. En otras realizaciones, los expertos en la materia apreciarán los beneficios del proceso de polimerización a granel (es decir, proceso donde el monómero actúa como el disolvente), y por tanto la mezcla de polimerización incluye menos disolvente que tendrá un impacto dañino en los beneficios pretendidos al realizar la polimerización a granel. En realizaciones específicas, la mezcla de polimerización está exenta de disolvente.

- 25 Independientemente del tipo de sistema de polimerización empleado, en ciertas realizaciones, una pequeña cantidad de un disolvente orgánico, que puede ser de punto de ebullición bajo o alto, puede emplearse como un vehículo ya sea para disolver o suspender los ingredientes de catalizador para facilitar el suministro de los ingredientes de catalizador al sistema de polimerización. En otras realizaciones, el monómero puede usarse como el vehículo de catalizador. En otras realizaciones adicionales, los ingredientes de catalizador pueden usarse en su estado puro sin ningún disolvente.

- 30 La mezcla de polimerización puede formarse empleando cualquier procedimiento convencional conocido en la técnica. En una o más realizaciones, la polimerización en solución puede llevarse a cabo en un reactor de tanque agitado convencional. En otras realizaciones, la polimerización a granel se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado convencional, especialmente si la conversión monomérica es inferior a aproximadamente el 60%. En otras realizaciones adicionales, especialmente si la conversión monomérica en un proceso de polimerización a granel es superior a aproximadamente el 60%, que da lugar de forma típica a un cemento altamente viscoso, la polimerización a granel se puede llevar a cabo en un reactor alargado en el que el cemento viscoso que se polimeriza se impulsa mediante pistón, o sustancialmente mediante pistón. Por ejemplo, para este fin son adecuados los extrusores en los que el cemento se inyecta mediante un husillo único autolimpiador o un agitador de doble husillo.

- 40 En una o más realizaciones, todos los ingredientes usados para preparar la mezcla de polimerización pueden combinarse en un único vaso (*por ejemplo*, un reactor convencional de tanque agitado), y todas las etapas del proceso de polimerización pueden realizarse dentro de este vaso. En otras realizaciones, dos o más de los ingredientes pueden precombinarse en un vaso y después transferirse a otro vaso donde la polimerización del monómero (o al menos una porción de la misma) puede realizarse. Por ejemplo, tal como se conoce en la técnica, puede ser ventajoso combinar ciertos ingredientes de catalizador en la ausencia o presencia de un monómero y permitir que envejezcan antes de iniciar la polimerización. Las técnicas de este tipo se divulgan en las patentes US-6.699.813, US-6.897.270 y US-7.094.849, que se incorporan en el presente documento por referencia.

- 50 Una vez que se han introducido todos los ingredientes, puede dejarse continuar la polimerización del monómero. La polimerización se puede realizar como un proceso en discontinuo, un proceso continuo o un proceso semicontinuo. En el proceso semicontinuo, el monómero se carga de forma intermitente según sea necesario para reemplazar el monómero ya polimerizado. En una o más realizaciones, las condiciones en las que continúa la polimerización pueden controlarse para mantener la temperatura de la mezcla de polimerización en un intervalo que va de aproximadamente -10°C a aproximadamente 200°C, en otras realizaciones desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C, y en otras realizaciones desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C. En una o más realizaciones, el calor de polimerización puede retirarse mediante el enfriamiento externo por una envoltura de reactor térmicamente controlada, enfriamiento interno por evaporación y condensación del monómero a través del uso de un condensador de reflujo conectado al reactor, o una combinación de los dos métodos. Además, las condiciones pueden controlarse para realizar la polimerización en una presión desde aproximadamente 0,01 MPa a aproximadamente 5 MPa (desde aproximadamente 0,1 atmósferas a aproximadamente 50 atmósferas), en otras realizaciones desde aproximadamente 0,05 MPa a aproximadamente 2 MPa (desde aproximadamente 0,5 atmósferas a aproximadamente 20 atmósferas), y

en otras realizaciones, desde aproximadamente 0,1 MPa a aproximadamente 1 MPa (desde aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 10 atmósferas). En una o más realizaciones, las presiones a las que se puede llevar a cabo la polimerización incluyen las que garantizan que la mayor parte del monómero esté en la fase líquida. En estas o en otras realizaciones, la mezcla de polimerización se puede mantener en condiciones anaeróbicas.

5 Una vez que se ha logrado una conversión de monómero deseada, la mezcla de polimerización se trata con una base de Lewis. En una o más realizaciones, el tratamiento de la mezcla puede lograrse introduciendo la base de Lewis y la mezcla de polimerización. Esto puede ocurrir añadiendo una base de Lewis a la mezcla de polimerización. En una o más realizaciones, la base de Lewis puede introducirse como un material puro en la mezcla de polimerización. En otras realizaciones, la base de Lewis puede diluirse con un disolvente o monómero  
10 antes de introducirse en la mezcla de polimerización.

Las bases de Lewis se definen normalmente como sustancias (ya sean compuestos neutrales o iones) que son capaces de donar uno o más pares de electrones a otras sustancias. Por otro lado, las sustancias (ya sean compuestos neutrales o iones) que son capaces de aceptar uno o más pares de electrones se llaman ácidos de Lewis. Muchos tipos de bases de Lewis pueden emplearse para tratar la mezcla de polimerización. En una o más  
15 realizaciones, la base de Lewis no contiene ningún átomo de hidrógeno prótico. Los átomos de hidrógeno próticos incluyen aquellos átomos de hidrógeno que pueden liberarse como un protón en condiciones de polimerización.

Las bases de Lewis pueden clasificarse de acuerdo con los tipos de átomos donantes que pueden unirse a un ácido de Lewis. Los átomos donantes típicos incluyen nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, selenio, telurio y átomos de halógeno. Las bases de Lewis también pueden clasificarse de acuerdo con  
20 sus denticidades. La denticidad de una base de Lewis se refiere al número de átomos donantes que pueden unirse a un ácido de Lewis. Las bases de Lewis adecuadas pueden tener diversas denticidades, por ejemplo, monodentado, bidentado, tridentado, cuadridentado o multidentado.

Los ejemplos de bases de Lewis monodentadas incluyen tetrahidrofurano, furano, N-metilpirrol, N-metilimidazol, piridina, tiofeno, éteres, tioéteres, aminas, fosfinas, fosfitos, arsinas, estibinas, bismutinas, nitrilos, isocianuros, cianatos, isocianatos, tiocianatos e isotiocianatos.  
25

Los ejemplos de bases de Lewis bidentadas incluyen N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, 2,2-bis(2'-tetrahydrofuranil)propano, 1,2-bis(piperidino)etano, dipiperidinometano, 2,2'-dipiridilo (también llamado 2,2'-bipiridina), 1,10-fenantrolina, 1,2-dimetoxietano, bis(2-piridil)metano,  $\beta$ -dicetonas, bis(difenilfosfino)metano, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, cis-1,2-bis(difenilfosfino)etileno, 1,2-bis(difenilfosfino)benceno, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, bis(dimetilfosfino)metano, 1,2-bis(dimetilfosfino)etano, 1,3-bis(dimetilfosfino)propano, 1,4-bis(dimetilfosfino)butano, cis-1,2-bis(dimetilfosfino)etileno, 1,2-bis(dimetilfosfino)benceno, 1,1'-bis(dimetilfosfino)ferroceno y 1,2-bis(dimetilarsino)benceno.  
30

Los ejemplos de bases de Lewis tridentadas incluyen 2,2':6',2''-terpiridina, N,N,N',N'', N''-pentametildietilentriamina, tris(2-piridil)metano, bis(2-difenilfosfinoetil)fenilamina, bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina, tris(difenilfosfino)metano, 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano y bis(3-dimetilarsinopropil)metilarsina.  
35

Los ejemplos de bases de Lewis cuadridentadas incluyen N,N,N',N'',N''',N''''-hexametiltrietilentetramina, tris(2-difenilfosfinoetil)fosfina, tris(2-difenilfosfinoetil)amina, tris(2-dimetilaminoetil)amina, tris(2-difenilfosfinofenil)fosfina, tris(2-difenilarsinofenil)arsina y tris(2-metiltioetil)amina.

Los ejemplos de bases de Lewis multidentadas incluyen bases de Lewis basadas en nitrógeno macrocíclico (por ejemplo, porfina, porfirina y ftalocianinas), polióteres macrocíclicos (también llamados éteres de corona), politioéteres macrocíclicos (también denominados tioéteres de corona), bases de Lewis macrobíclicas o macropolicíclicas que contienen átomos donantes mezclados de oxígeno y nitrógeno (también llamados criptatos o criptandos) y tetraacetato de etilendiamina (también llamado EDTA).  
40

La temporización de la adición de la base de Lewis a la mezcla de polimerización, la ubicación dentro de un proceso en el que la base de Lewis se introduce en la mezcla de polimerización y la cantidad de base de Lewis introducida en la mezcla de polimerización pueden variar dependiendo de un número de factores. Por ejemplo, la temporización puede variar dependiendo del contenido de sólidos de la mezcla de polimerización, el equipo de procesamiento y el diseño del proceso que se emplea. La ubicación puede variar dependiendo del diseño de proceso incluyendo si se emplea un proceso continuo o por lotes. La cantidad puede variar dependiendo del tipo de base de Lewis empleada, el tipo y cantidad de catalizador de polimerización empleada y el grado de inhibición de la polimerización que se desea. En algunas  
50 realizaciones, puede ser ventajoso realizar un cese completo de la polimerización de un monómero. En otras realizaciones, puede ser ventajoso reducir sustancialmente o reducir parcialmente el índice de polimerización.

En una o más realizaciones, la base de Lewis se añade a la mezcla de polimerización después de una conversión de monómero de al menos el 5%, en otras realizaciones al menos el 10%, en otras realizaciones al menos el 20%, en otras realizaciones al menos el 50% y en otras realizaciones al menos el 80%. En estas u otras realizaciones, la base de Lewis se añade a la mezcla de polimerización antes de una conversión de monómero del 90%, en otras realizaciones antes del 70% de la conversión de monómero, en otras realizaciones antes del  
55

50% de la conversión de monómero, en otras realizaciones antes del 20% de la conversión de monómero y en otras realizaciones antes del 15% de la conversión de monómero.

- 5 En una o más realizaciones, la base de Lewis puede añadirse a la mezcla de polimerización en una ubicación (*por ejemplo*, dentro de un vaso) donde ha ocurrido la polimerización de un monómero (o al menos una porción de la misma). En otras realizaciones, la base de Lewis puede introducirse en la mezcla de polimerización en una ubicación que es distinta de donde ha ocurrido la polimerización de un monómero (o al menos una porción de la misma). Por ejemplo, la base de Lewis puede introducirse en la mezcla de polimerización corriente abajo de los vasos incluidos reactores o tanques corriente abajo, reactores en línea o mezcladores, extrusores o desvolatilizadores.
- 10 En realizaciones particulares, el proceso de polimerización es un proceso continuo donde la introducción de la base de Lewis ocurre dentro de una zona distinta del proceso. Por ejemplo, la polimerización de un monómero (o al menos una porción de la misma) ocurre dentro de una zona del proceso (*por ejemplo*, un reactor), zona que puede denominarse primera zona. Después de una conversión de monómero deseada, la mezcla de polimerización se retira de la primera zona y se introduce en una zona posterior (*por ejemplo*, reactor corriente abajo), que puede denominarse segunda zona, donde la base de Lewis puede introducirse en la mezcla de polimerización. En realizaciones particulares, especialmente donde se realiza la polimerización a granel, la mezcla de polimerización se retira de la primera zona antes de completar la conversión de monómero (*por ejemplo*, antes del 50% de conversión), y la base de Lewis se añade a la mezcla de polimerización en la segunda zona para inhibir por tanto o cesar adicionalmente la conversión de monómero.
- 15 En una o más realizaciones, donde se emplea un catalizador de coordinación basado en lantánido, níquel o cobalto, la cantidad de base de Lewis introducida en la mezcla de polimerización puede variar desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 100 moles, en otras realizaciones desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 moles y en otras realizaciones desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10 moles por mol del compuesto de lantánido, níquel o cobalto.
- 20 En una o más realizaciones, la introducción de la base de Lewis en la mezcla de polimerización tiene un impacto en la polimerización del monómero. En una o más realizaciones, la base de Lewis inhibe la polimerización del monómero, que se refiere a una reducción en el índice en el que se polimeriza el monómero. En realizaciones particulares, la base de Lewis reduce sustancialmente el índice en el que el monómero se polimeriza, que se refiere a una reducción apreciable en el índice de polimerización. En otras realizaciones, la base de Lewis cesa completamente la polimerización del monómero.
- 25 En una o más realizaciones, un agente funcionalizante se introduce en la mezcla de polimerización, y el polímero reactivo dentro de la mezcla reacciona con el agente funcionalizante en presencia de la base de Lewis.
- 30 La selección de un agente funcionalizante puede depender del sistema catalizador empleado y/o la naturaleza de las cadenas de polímero reactivo. En una o más realizaciones, los agentes funcionalizantes incluyen aquellos compuestos o reactivos que pueden reaccionar con un polímero reactivo y proporcionar por tanto al polímero un grupo reactivo que es distinto de una cadena de propagación que no ha reaccionado con el agente funcionalizante. El grupo reactivo puede ser reactivo o interactivo con otras cadenas de polímero (de propagación y/o de no propagación) o con otros constituyentes que pueden combinarse con el polímero tales como cargas de refuerzo (*por ejemplo*, negro de carbón). En una o más realizaciones, la reacción entre el agente funcionalizante y el polímero reactivo continúa como una adición o reacción de sustitución.
- 35 En una o más realizaciones, los agentes funcionalizantes incluyen agentes acoplantes que sirven para combinar dos o más cadenas de polímero reactivo en una única macromolécula. En otras realizaciones, los agentes funcionalizantes incluyen compuestos que añadirán o transmitirán un heteroátomo a la cadena de polímero. En realizaciones particulares, los agentes funcionalizantes incluyen aquellos compuestos que transmitirán un grupo a la cadena de polímero que reduce la pérdida de histéresis de 50°C de unos vulcanizados cargados con negro de carbón preparados a partir del polímero funcionalizado en comparación con vulcanizados similares cargados de negro de carbón preparados a partir de polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción en la pérdida de histéresis es al menos el 5%, en otras realizaciones al menos el 10% y en otras realizaciones al menos el 15%.
- 40 En una o más realizaciones, especialmente donde se emplea un sistema catalizador de coordinación basado en lantánido para producir un polímero pseudoviviente, los agentes funcionalizantes adecuados incluyen aquellos compuestos que pueden contener grupos tales como grupos de cetona, aldehído, amida, éster, imidazolidinona, isocianato e isotiocianato. Los ejemplos de estos compuestos se divulgan en la publicación de Estados Unidos con n.º 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 y 2004/0147694 A1, que se incorporan en el presente documento por referencia. Otros ejemplos de agentes funcionalizantes incluyen compuestos de azina, tal como se describe en el N.º de serie de Estados Unidos 11/640.711, compuestos de hidrobencamida tal como se divulga en el n.º de serie de Estados Unidos 11/710.713, compuestos nitro tal como se divulga en N.º de serie de Estados Unidos 11/710.845, y compuestos de oxima protegida tal como se divulga en el N.º de serie de Estados Unidos 60/875.484, todos los cuales se incorporan en el presente documento por referencia. Otros se divulgan en las patentes US-4.906.706, US-4.990.573, US-5.064.910, US-5.567.784 y US-5.844.050, US-6.992.147, US-6.977.281; la publicación de Estados Unidos con N.º 2006/0004131A1; la solicitud de patente JP-
- 45
- 50
- 55

05-051406A, JP-05-059103A, JP-10-306113A y JP-11-035633A, que se incorporan en el presente documento por referencia.

Los agentes funcionalizantes útiles que pueden usarse para acoplarse a cadenas de polímero reactivo, compuestos que también pueden denominarse agentes acoplantes, incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica que incluyen, pero no se limitan a haluros metálicos tales como tetracloruro de estaño, haluros metaloides tales como tetracloruro de silicio, compuestos metálicos de carboxilato de éster tales como dioctilina bis (octilmaleato), alcoxisilanos tales como tetraetil ortosilicato y alcoxiestanos tales como tetraetoxiestaño. Los agentes acoplantes se pueden emplear solos o en combinación con otros agentes funcionalizantes. La combinación de agentes funcionalizantes se puede utilizar en cualquier relación molar.

El agente funcionalizante puede introducirse en la mezcla de polimerización después de una conversión de monómero deseada pero antes de la adición de un agente de inactivación que contiene un átomo de hidrógeno prótico. En una realización, el agente funcionalizante puede añadirse a la mezcla de polimerización una vez que se ha observado una temperatura de polimerización máxima. En otras realizaciones, el agente funcionalizante puede añadirse aproximadamente de 25 a 35 minutos después de que se alcance la temperatura de polimerización máxima. En una o más realizaciones, el agente funcionalizante se añade a la mezcla de polimerización después de una conversión de monómero de al menos el 5%, en otras realizaciones al menos el 10%, en otras realizaciones al menos el 20%, en otras realizaciones al menos el 50% y en otras realizaciones al menos el 80%. En estas u otras realizaciones, el agente funcionalizante se añade a la mezcla de polimerización antes de una conversión de monómero del 90%, en otras realizaciones antes del 70% de conversión de monómero, en otras realizaciones antes del 50% de conversión de monómero, en otras realizaciones antes del 20% de conversión de monómero y en otras realizaciones antes del 15% de conversión de monómero.

En realizaciones particulares, un agente funcionalizante puede introducirse en la mezcla de polimerización inmediatamente antes de la introducción de una base de Lewis. Puede ser aconsejable, sin embargo, no añadir el agente funcionalizante con demasiada antelación respecto a la base de Lewis de manera que la temporización de la adición del agente funcionalizante tendrá un impacto dañino en la capacidad de la base de Lewis para inhibir la polimerización del monómero. En realizaciones particulares, el agente funcionalizante se introduce junto con la base de Lewis. En otras realizaciones, el agente funcionalizante se añade a la mezcla de polimerización después de la introducción de la base de Lewis en la mezcla de polimerización.

En una o más realizaciones, el agente funcionalizante puede añadirse a la mezcla de polimerización en una ubicación (por ejemplo, dentro un vaso) donde se añade la base de Lewis. En otras realizaciones, el agente funcionalizante puede introducirse en la mezcla de polimerización en una ubicación que es distinta de donde se añade la base de Lewis. Por ejemplo, el agente funcionalizante puede introducirse en la mezcla de polimerización en vasos corriente abajo incluidos reactores o tanques corriente abajo, reactores o mezcladores en línea, extrusores o desvolatilizadores.

En realizaciones particulares, el proceso de polimerización es un proceso continuo donde la introducción del agente funcionalizante ocurre dentro de una zona distinta del proceso. Por ejemplo, la polimerización de un monómero (o al menos una porción de la misma) puede ocurrir en una primera zona, la introducción de la base de Lewis puede ocurrir en una zona posterior (una segunda zona) y la introducción del agente funcionalizante puede ocurrir dentro de otra zona posterior, que puede denominarse tercera zona. En realizaciones particulares, la introducción del agente funcionalizante ocurre dentro de una zona sustancialmente corriente abajo respecto a la adición de la base de Lewis.

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

En una o más realizaciones, donde se emplea un catalizador basado en lantánido, la cantidad de agente funcionalizante puede estar en el intervalo desde aproximadamente 1 a aproximadamente 200 moles, en otras realizaciones desde aproximadamente 5 a aproximadamente 150 moles y en otras realizaciones desde aproximadamente 10 a aproximadamente 100 moles por mol del compuesto de lantánido.

Una vez que un agente funcionalizante se ha introducido en la mezcla de polimerización y se ha proporcionado un tiempo de reacción deseado, un agente de inactivación puede añadirse opcionalmente a la mezcla de polimerización para desactivar cualquier polímero reactivo residual, catalizador y/o componente de catalizador. En una o más realizaciones, los agentes de inactivación incluyen compuestos próticos, tales como pero sin limitarse a alcoholes, ácidos carboxílicos, ácidos inorgánicos o una mezcla de los mismos. En realizaciones particulares, el agente de inactivación incluye un compuesto de polihidroxi. Los compuestos de polihidroxi y los métodos para su uso como agentes de inactivación se divulgan en el n.º de serie de Estados Unidos en trámite con la presente \_\_\_\_\_ (n.º de Expediente del Mandatario P06050US1A), que se presenta contemporáneamente con la misma, titulada Polyhydroxy Compounds as Polymerization Quenching Agents y se incorpora en el presente documento por referencia.

En una o más realizaciones, los compuestos de polihidroxi incluyen aquellos compuestos que contienen dos o más grupos de hidroxilo (es decir, OH) por molécula. En una o más realizaciones, los compuestos de polihidroxi pueden caracterizarse por un peso molecular equivalente de menos de 100 g/mol, en otras realizaciones inferior a 80 g/mol, en otras

realizaciones inferior a 60 g/mol y en otras realizaciones inferior a 40 g/mol, donde el peso molecular equivalente se define como igual al peso molecular del compuesto de polihidroxi dividido por el número de grupos de hidroxi por molécula.

5 En una o más realizaciones, los compuestos de polihidroxi pueden caracterizarse por un punto de ebullición que supera los 180°C, en otras realizaciones supera los 200°C, en otras realizaciones supera los 220°C, en otras realizaciones supera los 240°C, y en otras realizaciones supera los 260°C a presión atmosférica ambiental.

Los tipos de compuesto de polihidroxi incluyen compuestos de dihidroxi, compuestos de trihidroxi, compuestos de tetrahidroxi y compuestos de multihidroxi. Los compuestos de polihidroxi pueden incluir compuestos alifáticos de polihidroxi, compuestos cicloalifáticos de polihidroxi y compuestos aromáticos de polihidroxi.

10 La cantidad del agente de inactivación introducida en la mezcla de polimerización puede variar basándose en varios factores incluyendo el tipo y cantidad del catalizador usado para iniciar la polimerización así como el tipo de agente de inactivación.

15 En una o más realizaciones, el agente de inactivación puede añadirse a la mezcla de polimerización en una ubicación (*por ejemplo*, dentro de un vaso) donde se añade el agente funcionalizante. En otras realizaciones, el agente de inactivación puede introducirse en la mezcla de polimerización en una ubicación que es distinta de donde se añade el agente funcionalizante. Por ejemplo, el agente de inactivación puede introducirse en la mezcla de polimerización en vasos corriente abajo que incluyen reactores o tanques corriente abajo, reactores o mezcladores en línea, extrusores o desvolatilizadores.

20 En realizaciones particulares, el proceso de polimerización es un proceso continuo en el que la introducción de un agente de inactivación ocurre dentro de una zona distinta del proceso. Por ejemplo, tras la introducción de un agente funcionalizante, que ocurre dentro de una zona particular del proceso (*por ejemplo*, una tercera zona) la mezcla de polimerización se retira de esa zona y se introduce en una zona posterior, que puede denominarse cuarta zona, donde el agente de inactivación se introduce en la mezcla de polimerización. En realizaciones particulares, la introducción del agente de inactivación ocurre dentro de una zona suficientemente corriente abajo respecto a la zona donde se introduce el agente funcionalizante para proporcionar suficiente tiempo para que el agente funcionalizante reaccione con el polímero reactivo.

25 En una o más realizaciones, un antioxidante puede añadirse conjuntamente, antes o después de la introducción del agente de inactivación, a la mezcla de polimerización. Los antioxidantes útiles incluyen aquellos conocidos en la técnica tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. En una o más realizaciones, la cantidad del antioxidante empleado puede ser de aproximadamente el 0,2% a aproximadamente el 1% en peso del producto de polímero. El antioxidante puede añadirse como material puro, o en caso necesario, disolverse en un disolvente o monómero antes de añadirse a la mezcla de polimerización.

30 Una vez que la mezcla de polimerización se ha inactivado, los diversos constituyentes de la mezcla de polimerización pueden recuperarse. En una o más realizaciones, el monómero no reaccionado puede recuperarse desde la mezcla de polimerización. Por ejemplo, el monómero puede destilarse desde la mezcla de polimerización mediante el uso de métodos conocidos en la técnica. En una o más realizaciones, un desvolatilizador puede emplearse para retirar el monómero de la mezcla de polimerización. Una vez que el monómero se ha retirado de la mezcla de polimerización, el monómero puede purificarse, almacenarse y/o reciclarse de nuevo en el proceso de polimerización.

35 El producto de polímero también puede recuperarse desde la mezcla de polimerización usando métodos conocidos en la técnica. En una o más realizaciones, la desolventización y las técnicas de secado pueden usarse. Por ejemplo, especialmente donde se realizan polimerizaciones a granel, el polímero puede recuperarse pasando la mezcla de polimerización a través de un aparato de husillo calentado, tal como un extrusor de desolventización, en el que las sustancias volátiles se retiran mediante evaporación a temperaturas apropiadas (*por ejemplo*, aproximadamente 100°C a aproximadamente 170°C) y a una presión atmosférica o subatmosférica. Este tratamiento sirve para retirar el monómero no reaccionado así como cualquier disolvente de punto de fusión bajo. Como alternativa, el polímero también puede recuperarse sometiendo a la mezcla de polimerización a una desolventización de vapor, seguida por un secado de los grumos de polímero resultantes en un túnel de aire caliente. El polímero también puede recuperarse secando directamente la mezcla de polimerización en un secador de tambor.

40 El producto de polímero preparado de acuerdo con esta invención puede emplearse en la preparación de componentes de neumático. Estos componentes de neumático pueden prepararse usando el producto de polímero de la presente invención solo o junto con otros polímeros de caucho. Otros polímeros de tipo caucho que se pueden utilizar incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos se derivan normalmente de la polimerización de monómeros de dieno conjugados. Dichos monómeros de dieno conjugados se pueden copolimerizar con otros monómeros como, *por ejemplo*, monómeros aromáticos de vinilo. Otros polímeros de tipo caucho se pueden obtener mediante la polimerización de etileno con una o más  $\alpha$ -olefinas y, de forma opcional, con uno o más monómeros de dieno.

45 50 55 Los polímeros de caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epíclorhidrina y mezclas de los mismos. Dichos elastómeros

pueden tener innumerables estructuras macromoleculares, incluidas forma lineal, ramificada y de estrella. Se pueden añadir también otros ingredientes utilizados de forma típica en la preparación de mezclas de caucho.

Las composiciones de caucho pueden incluir cargas, tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Las cargas orgánicas incluyen negro de humo y almidón. Las cargas inorgánicas pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y mezclas de los mismos.

Se pueden utilizar muchos agentes de curado de caucho (también llamados agentes de vulcanización), incluidos sistemas de curado basados en azufre o en peróxido. Los agentes de curado se describen en *Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, Volumen 20, páginas. 365-468, (3ª ed. 1982), particularmente *Vulcanization Agents and Auxiliary Materials*, páginas 390-402, y A.Y. Coran, *Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, (2ª Ed. 1989), que se incorporan por referencia en el presente documento. Los agentes vulcanizantes se pueden utilizar solos o combinados.

Otros ingredientes que se pueden utilizar incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de la vulcanización prematura, coadyuvantes de procesamiento, óxido de cinc, resinas para aumentar la capacidad adhesiva, resinas reforzantes, ácidos grasos tales como ácido esteárico, agentes peptizantes y uno o más cauchos adicionales.

Dichas composiciones de caucho son útiles para formar componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, subbandas de rodadura, flancos negros, capas de refuerzo, materiales de relleno y similares.

En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable puede prepararse formando una mezcla madre que incluye el componente de caucho y la carga. Esta mezcla madre inicial puede mezclarse a una temperatura inicial desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 125°C con una temperatura de descarga de aproximadamente 135°C a aproximadamente 180°C. Para evitar la vulcanización prematura (también conocida como decoloración), esta mezcla madre inicial puede excluir los agentes de vulcanización. Una vez procesado el concentrado de color inicial, los agentes vulcanizantes se pueden introducir y mezclar con el concentrado de color inicial a temperaturas bajas en una etapa de mezclado final, que preferiblemente no inicia el proceso de vulcanización. De forma opcional, entre la etapa de mezclado del concentrado de color y la etapa de mezclado final pueden emplearse etapas de mezclado adicionales, a veces conocidas como de remolido. Diversos ingredientes pueden añadirse durante estos remolidos. Las técnicas de composición de caucho y los aditivos empleados en las mismas se conocen generalmente como divulgados en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, in *Rubber Technology* (2ª Ed. 1973).

Las condiciones de mezclado y los procedimientos aplicables a las formulaciones para neumáticos rellenos de sílice también son bien conocidos y se describen en las patentes US-5.227.425, US-5.719.207, US-5.717.022 y en la patente europea N.º 890.606, que se incorporan en la presente memoria como referencia. En una o más realizaciones, si se emplea sílice como agente de carga (sola o en combinación con otras cargas), se puede añadir un agente de acoplamiento y/o de apantallamiento a la formulación de caucho durante el mezclado. Se describen agentes de acoplamiento y de apantallamiento útiles en las patentes US-3.842.111, US-3.873.489, US-3.978.103, US-3.997.581, US-4.002.594, US-5.580.919, US-5.583.245, US-5.663.396, US-5.674.932, US-5.684.171, US-5.684.172, US-5.696.197, US-6.608.145, US-6.667.362, US-6.579.949, US-6.590.017, US-6.525.118, US-6.342.552 y US-6.683.135, que se incorporan en la presente memoria como referencia. En una realización, la mezcla madre inicial se prepara incluyendo un polímero de la presente invención y sílice en la ausencia sustancial de agentes acoplantes y de protección.

Si se emplean las composiciones de caucho vulcanizable en la fabricación de neumáticos, dichas composiciones se pueden transformar en componentes de neumáticos de acuerdo con técnicas ordinarias de fabricación de neumáticos, incluidas técnicas estándar de conformado, moldeado y curado de caucho. De forma típica, la vulcanización se lleva a cabo calentando la composición vulcanizable en un molde; *por ejemplo*, puede calentarse a aproximadamente 140 a aproximadamente 180°C. Las composiciones de caucho curadas o reticuladas pueden denominarse como vulcanizados, que contienen generalmente redes poliméricas en tres dimensiones que son termoestables. El resto de ingredientes, por ejemplo, los coadyuvantes de procesamiento y las cargas se pueden dispersar de manera uniforme por toda la red vulcanizada. Los neumáticos se pueden fabricar como se describe en las patentes US-5.866.171, US-5.876.527, US-5.931.211 y US-5.971.046, que se incorporan en la presente memoria como referencia.

En otras realizaciones, el producto de polímero de la presente invención puede emplearse en la fabricación de mangueras, cinturones, suelas de zapato, precintos en general incluidos precintos de ventana, caucho de amortiguación de vibración y otros productos industriales y del consumidor.

Los siguientes ejemplos fueron preparados y probados para demostrar la práctica de la presente invención. No obstante, dichos ejemplos no se deben contemplar como limitativos del ámbito de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

En este ejemplo, se polimerizó 1,3-butadieno en cis-1,4-polibutadieno mediante un lote y esencialmente un proceso de polimerización a granel. El reactor de polimerización consistía en un cilindro inoxidable de cuatro litros (un galón)

equipado con un agitador mecánico (árbol y palas) capaz de mezclar cemento de polímero de alta viscosidad. La parte superior del reactor se conectó a un sistema de condensador de reflujo para el transporte, condensación y reciclado del vapor de 1,3-butadieno desarrollado dentro del reactor durante la duración de la polimerización. El reactor también se equipó con una camisa de enfriamiento con agua fría corriendo a través de ella. El calor de polimerización se disipó parcialmente mediante enfriamiento interno a través del uso de un sistema de condensador de reflujo, y parcialmente mediante enfriamiento externo a través de la transferencia de calor a la camisa de enfriamiento.

El reactor se purgó concienzudamente con una corriente de nitrógeno seco, que se sustituyó por vapor de 1,3-butadieno mediante la carga de 100 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor, calentando el reactor a 65,5°C (150°F), y después ventilando el vapor de 1,3-butadieno desde la parte superior del sistema de condensador de reflujo hasta que no quedó líquido de 1,3-butadieno restante en el reactor. El agua de enfriamiento se aplicó al condensador de reflujo y la envoltura del reactor y se cargaron 1302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor. Después de que el monómero se controlara por termostato a 32°C (90°F), se cargaron 29,1 ml de triisobutilaluminio 0,68 M (TIBA) en hexano en el reactor, seguido de la adición de 4,7 ml de versatato de neodimio (III) 0,053 M (NdV<sub>3</sub>) en hexano. Después de que se permitiera envejecer la mezcla dentro del reactor durante 5 minutos, la polimerización se inició cargando 5,0 ml de dicloruro de etilaluminio 0,074 M (EADC) en hexano en el reactor. Después de 15 minutos desde el inicio de la polimerización, la mezcla de polimerización se inactivó con la disolución de 1360 g de hexano que contenía 4,6 ml de isopropanol y después dejando caer el lote a 11 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol. El polímero coagulado se secó por tambor. El rendimiento del polímero fue 159,1 g (12,2% de conversión). La viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub>) del polímero se determinó como 21,5 a 100°C usando un viscosímetro de Monsanto Mooney con un rotor grande, un minuto de tiempo de calentamiento y cuatro minutos de tiempo de ejecución. Como se pudo determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), el peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) del polímero era 102.000 g/mol, el peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) 291.000 g/mol y la distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de 2,9. El análisis espectroscópico de infrarrojos del polímero indicó una cantidad de enlaces cis-1,4 del 98,9%, una cantidad de enlaces trans-1,4 del 0,8% y una cantidad de enlaces 1,2 del 0,3%.

#### 25 Ejemplo 2

El experimento de polimerización descrito en el Ejemplo 1 se repitió excepto que después de 15 minutos desde el inicio de la polimerización, se cargaron 2,6 ml de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina 0,10 M (TMEDA) en hexano en el reactor para tratar la mezcla de polimerización. Después de 5 minutos desde la adición del TMEDA, se cargaron 2,6 ml de di-*n*-octilil bis (2-etilhexilmaleato) 0,050 M (también llamado DOTBOM) en hexano en el reactor. Después de 5 minutos, la mezcla de polimerización se inactivó mediante la disolución con 1360 g de hexano que contenía 4,6 ml de isopropanol y después dejando caer el lote a 11 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol. El polímero coagulado se secó por tambor. El rendimiento del polímero fue 165,1 g (12,7% de conversión). El polímero resultante tuvo las siguientes propiedades: ML<sub>1+4</sub> = 35,0, M<sub>n</sub> = 115,000 g/mol, M<sub>w</sub> = 329,000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,9, cis-1,4-unión = 98,8%, trans-1,4-unión = 0,9% y 1,2-unión = 0,3%.

#### 35 Ejemplo 3

El experimento de polimerización descrito en el Ejemplo 1 se repitió excepto que después de 14 minutos del inicio de la polimerización, la mezcla de polimerización se inactivó. El rendimiento del polímero fue 155,0 g (11,9% de conversión). El polímero resultante tuvo las siguientes propiedades: ML<sub>1+4</sub> = 23,8, M<sub>n</sub> = 108,000 g/mol, M<sub>w</sub> = 301,000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,8, cis-1,4-unión = 98,9%, contenido de trans-1,4-unión = 0,8% y 1,2-unión = 0,3%.

#### 40 Ejemplo 4

El experimento de polimerización descrito en el Ejemplo 3 se repitió excepto que después de 14 minutos desde el inicio de la polimerización se cargaron 1,24 ml de 2,2-bis(2'-tetrahydrofuranil)propano 0,20 M en hexano en el reactor para tratar la mezcla de polimerización. Después de 20 segundos respecto a la adición de 2,2-bis(2'-tetrahydrofuranil)propano, se añadieron al reactor 1,12 ml de di-*n*-octilil bis(2-etilhexilmaleato) 0,11 M (también llamado DOTBOM) en hexano. Después de 5 minutos, la mezcla de polimerización se inactivó mediante la disolución con 1360 g de hexano que contenía 4,6 ml de isopropanol y después dejando caer el lote a 11 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol. El polímero coagulado se secó por tambor. El rendimiento del polímero fue 143,5 g (11,0% de conversión). El polímero resultante tuvo las siguientes propiedades: ML<sub>1+4</sub> = 42,2, M<sub>n</sub> = 116,000 g/mol, M<sub>w</sub> = 338,000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,9, cis-1,4-unión = 98,9%, trans-1,4-unión = 0,8% y 1,2-unión = 0,3%.

Una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 1 con los obtenidos en el Ejemplo 2 y una comparación de los resultados obtenidos en el Ejemplo 3 con los obtenidos en el Ejemplo 4 indican que la adición de una base de Lewis (por ejemplo, TMEDA o 2,2-bis(2'-tetrahydrofuranil)propano) con la mezcla de polimerización inhibe la polimerización sin tener un impacto dañino en la capacidad del polímero reactivo para reaccionar con el agente acoplante (DOTBOM), y por tanto puede permitirse suficiente tiempo para que el polímero reaccione con DOTBOM sin perder el control sobre la conversión de monómero.

#### 50 Ejemplo 5

En este ejemplo, 1,3-butadieno se polimerizó en cis-1,4-polibutadieno mediante un proceso de polimerización continuo y esencialmente a granel. Se suministró continuamente 1,3-butadieno puro, NdV<sub>3</sub> 0,0335 M en hexano y 0,68 MTIBA a

un vaso de envejecimiento de catalizador en donde los tres componentes estuvieron en contacto entre sí durante un periodo de 10 minutos. El vaso de envejecimiento de catalizador incluía un tubo enrollado con un diámetro interior de aproximadamente 1,1 cm y una longitud de aproximadamente 122 m, que era suficientemente largo para proporcionar el tiempo de residencia deseado y donde el diámetro del tubo interior era tal que se logró un perfil de velocidad turbulento de los componentes de flujo. La mezcla envejecida de 1,3-butadieno, TIBA, y  $\text{NdV}_3$  entró en un reactor de polimerización continua donde se mezcló con una corriente continua de EADC 0,070 M en hexano. El reactor se equipó con un agitador mecánico capaz de mezclar cemento de polímero de alta viscosidad y con un condensador de reflujo que se usó para controlar el índice de vaporización/condensación de 1,3-butadieno y por tanto controlar la temperatura del cemento dentro del reactor. Específicamente, al controlar el flujo de agua enfriada en el condensador, el índice de vaporización/condensación de 1,3-butadieno se mantuvo para permitir el funcionamiento isotérmico del reactor. La mezcla antes mencionada de 1,3-butadieno y el catalizador duró un tiempo de residencia medio de 18 minutos a  $29^\circ\text{C}$  en el reactor, tiempo durante el cual el 1,3-butadieno se polimerizó en una conversión de aproximadamente el 10%. El cemento de polímero resultante se extrajo continuamente del reactor por medio de una bomba de cavidad progresiva en donde una corriente de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA) 0,010 M en hexano, que se usó como inhibidor de polimerización de acuerdo con la presente invención, se introdujo y mezcló en el cemento. La bomba de cavidad progresiva también fue responsable de controlar el nivel de líquido en el reactor de polimerización. Después de pasar la bomba de cavidad progresiva, el cemento se suministró a un mezclador en línea en donde una corriente de DOTBOM 0,010 M en hexano, que se usó como agente acoplante, se introdujo y mezcló en el cemento. El cemento se transfirió entonces a otro reactor agitado que proporcionó un tiempo de residencia adecuado para la reacción entre el polímero reactivo y el agente acoplante. El cemento se inactivó posteriormente con una corriente de etilenglicol para desactivar cualquier polímero reactivo restante y el catalizador. El cemento se estabilizó además mediante la adición de una corriente antioxidante que consiste en una mezcla de Irganox™ 1076 e Irganox™ 1520 disuelto en 1,3-butadieno. La mezcla de cemento final se envió a un desvolatilizador para retirar el monómero no reaccionado del polímero. El polímero resultante se extruyó desde el desvolatilizador usando un extrusor y se secó además en un horno. El polímero tuvo las siguientes propiedades:  $M_{L_{1+4}} = 50,6$ ,  $M_n = 88,300$  g/mol,  $M_w = 344,500$  g/mol,  $M_w/M_n = 3,9$ , cis-1,4-unión = 99,1%, trans-1,4-unión = 0,6%, y 1,2-unión = 0,3%.

Al realizar el anterior experimento, se usó un índice de suministro de 0,007 kg/s (0,97 lb/min) de 1,3-butadieno para lograr el tiempo de residencia de reactor deseado. Los índices de suministro de los componentes de catalizador se mantuvieron en niveles para lograr una carga de  $\text{NdV}_3$  de 0,0156 mmol por 100 g de 1,3-butadieno y una relación molar de Nd/TIBA/EADC de 1:80:1,25. Se suministró TMEDA en un índice para lograr una relación molar de TMEDA/Nd de 1:1. Se suministró DOTBOM en un índice para lograr una relación molar DOTBOM/Nd de 0,5:1. Se añadió etilenglicol en un índice para desactivar completamente el TIBA y EADC. Ya que un grupo de hidroxilo reaccionará con una unión de aluminio-alquilo, aproximadamente 1,5 moles de etilenglicol son necesarios para desactivar un mol de TIBA, y aproximadamente medio mol de etilenglicol es necesario para desactivar un mol de EADC. Se añadieron Irganox™ 1076 e Irganox™ 1520 en niveles de 0,3 y 0,08 partes en peso por 100 partes en peso del producto de polímero, respectivamente.

Durante el anterior experimento, se ensayaron dos puntos de suministro TMEDA: uno en el centro de la bomba de cavidad progresiva y el otro en el punto de descarga de la bomba. Se demostró que el nivel de contaminación que ocurría cerca del punto de descarga de la bomba se incrementaba cuando el punto de suministro TMEDA se movió corriente abajo desde el centro de la bomba al punto de descarga de la bomba. Mover el punto de suministro TMEDA de vuelta al centro de la bomba demostró disminuir drásticamente el nivel de contaminación que ocurría cerca del punto de descarga de la bomba. También se percibió que con la elección de uno de los dos puntos de suministro TMEDA descritos anteriormente, el equipo corriente abajo, tal como el mezclador en línea y los reactores acoplantes, demostraron quedar ventajosamente libres de cualquier contaminación.

El experto en la técnica entenderá como evidentes diversas modificaciones y cambios que no se apartan del ámbito y espíritu de la presente invención. La presente invención no queda limitada a las realizaciones ilustrativas expuestas en la presente memoria.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:
  - (a) polimerizar un monómero en presencia de un catalizador de coordinación para formar un polímero;
  - (b) cesar dicha etapa de polimerización con una base de Lewis; y
- 5 (c) hacer reaccionar el polímero con un agente funcionalizante.
2. Un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:
  - (a) introducir un monómero y un catalizador de coordinación en un reactor para formar una mezcla de polimerización;
  - (b) polimerizar al menos una porción del monómero en la presencia del catalizador;
- 10 (c) añadir una base de Lewis a la mezcla de polimerización después de dicha etapa de polimerización del monómero; y
- (d) añadir un agente funcionalizante a la mezcla de polimerización después de dicha etapa de adición de una base de Lewis.
3. Un método de polimerización continua para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:
  - (a) introducir continuamente el monómero y un catalizador de coordinación para formar una mezcla de polimerización;
  - (b) permitir que al menos una porción del monómero se polimerice en un polímero reactivo dentro de una primera zona;
- 20 (c) retirar continuamente la mezcla de polimerización de la primera zona y transferir la mezcla a una segunda zona;
- (d) introducir continuamente una base de Lewis en la mezcla de polimerización dentro de la segunda zona;
- (e) retirar continuamente la mezcla de polimerización de la segunda zona y transferir la mezcla a una tercera zona; e
- (f) introducir continuamente un agente funcionalizante en la mezcla de polimerización dentro de la tercera zona, donde la tercera zona es posterior a la segunda zona.
- 25 4. Un método según la reivindicación 2 o 3, donde el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización es menor de aproximadamente el 20% en peso.
5. Un método según la reivindicación 2 o 3, donde dicha etapa de adición de una base de Lewis reduce sustancialmente el índice en el que se polimeriza el monómero.
6. Un método según la reivindicación 2 o 3, donde dicha etapa de adición de una base de Lewis cesa la
- 30 polimerización de monómero.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el catalizador de coordinación incluye un catalizador basado en lantánido.
8. Un método según la reivindicación 2 o 3, donde dicha etapa de adición de una base de Lewis ocurre después de una conversión de monómero de al menos el 10% pero antes de una conversión de monómero del 90%.
- 35 9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la base de Lewis es una base de Lewis monodentada seleccionada del grupo que consiste en tetrahidrofurano, furano, N-metilpirrol, N-metilimidazol, piridina, tiofeno, éteres, tioéteres, aminas, fosfinas, fosfitos, arsinas, estibinas, bismutinas, nitrilos, isocianuros, cianatos, isocianatos, tiocianatos e isotiocianatos; o donde la base de Lewis es una base de Lewis bidentada seleccionada del grupo que consiste en N, N, N', N'-tetrametiletildiamina, 2,2-bis(2'-tetrahidrofuranil)propano, 1,2-bis(piperidino)etano, dipiperidinometano, 2,2'-dipiridilo (también llamado 2,2'-bipiridina), 1,10-fenantrolina, 1,2-dimetoxietano, bis(2-piridil)metano, β-dicetonas, bis(difenilfosfino)metano, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, cis-1,2-bis(difenilfosfino)etileno, 1,2-bis(difenilfosfino)benceno, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, bis(dimetilfosfino)metano; 1,2-bis(dimetilfosfino)etano, 1,3-bis(dimetilfosfino)propano, 1,4-bis(dimetilfosfino)butano, cis-1,2-bis(dimetilfosfino)etileno, 1,2-bis(dimetilfosfino)benceno, 1,1'-bis(dimetilfosfino)ferroceno y 1,2-
- 40 bis(dimetilarsino)benceno; o donde la base de Lewis es una base de Lewis tridentada seleccionada del grupo que consiste en 2,2':6',2''-terpiridina, N, N, N', N'', N'''-pentametildietilentríammina, tris(2-piridil)metano, bis(2-difenilfosfinoetil)fenilamina, bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina, tris(difenilfosfino)metano, 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano y bis(3-dimetilarsinopropil)metilarsina; o donde la base de Lewis es una base de Lewis
- 45

- cuadridentada seleccionada del grupo que consiste en N,N,N',N'',N''',N''''-hexametiltriethylentetramina, tris(2-difenilfosfinoetil)fosfina, tris(2-difenilfosfinoetil)amina, tris(2-dimetilaminoetil)amina, tris(2-difenilfosfinofenil)fosfina, tris(2-difenilarsinofenil)arsina y tris(2-metiltioetil)amina; o donde la base de Lewis es una base de Lewis multidentada seleccionada del grupo que consiste en bases de Lewis basadas en nitrógeno macrocíclico, poliéteres macrocíclicos, polioéteres macrocíclicos, bases de Lewis macrobíclicas o macropolicíclicas que contienen átomos donantes de oxígeno y nitrógeno mezclados y tetraacetato de etilendiamina.
- 5
10. Un método según la reivindicación 3, que comprende además la etapa de retirar continuamente la mezcla de polimerización de la tercera zona y transferir la mezcla a una cuarta zona, e introducir un agente de inactivación en la mezcla dentro de la cuarta zona.
- 10
11. Un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:
- (a) polimerizar el monómero en presencia de un catalizador basado en lantánido para formar un polímero;
  - (b) inhibir dicha etapa de polimerización con una base de Lewis; y
  - (c) hacer reaccionar el polímero con un agente funcionalizante.
12. Un método según la reivindicación 3, que comprende además la etapa de:
- 15
- (g) retirar continuamente la mezcla de polimerización de la tercera zona y transferir la mezcla a una cuarta zona, e introducir un agente de inactivación en la mezcla dentro de la cuarta zona.