

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 386**

51 Int. Cl.:

**C08F 36/04** (2006.01)

**C08F 36/06** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2009 PCT/US2009/039639**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO2009126567**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2009 E 09729468 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2265649**

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

30 Prioridad:

**07.04.2008 US 98882**

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

**28.06.2017**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, Kyobashi 1-chome  
Chuo-ku, Tokyo 104-0031, JP**

72 Inventor/es:

**SMALE, MARK, W.;  
LUO, STEVEN;  
MCCAULEY, KEVIN y  
SHETTY, RANDHIR**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 620 386 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

Método de polimerización en masa

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud no provisional de Estados Unidos, con número de serie 12/098.882, presentada el 7 de abril de 2008.

5 **Campo de la invención**

Una o más realizaciones de la invención se refieren a un método de polimerización en masa de un monómero de dieno conjugado en presencia de dicitlopentadieno o dicitlopentadieno sustituido.

**Antecedentes de la invención**

10 Los polidienos se producen con mucha frecuencia mediante polimerización en solución, en donde el monómero de dieno conjugado se polimeriza en un disolvente o diluyente inerte. El disolvente sirve para solubilizar los reactivos y el producto, para actuar como portador de los reactivos y productos, para ayudar en la transferencia de calor durante la polimerización, y como ayuda para moderar la velocidad de polimerización. El disolvente también permite una agitación más sencilla y la transferencia de la mezcla de polimerización (también denominada cemento), ya que la viscosidad del cemento disminuye en presencia del disolvente.

15 Sin embargo, la presencia del disolvente presenta numerosas dificultades. El disolvente se debe separar del polímero, y posteriormente reciclarse para su reutilización o bien eliminarse como residuo. El coste de la recuperación y reciclaje del disolvente aumenta considerablemente el coste del polímero que se está produciendo, y siempre existe el riesgo de que el disolvente reciclado después de la purificación pueda todavía retener algunas impurezas que envenenen el catalizador de polimerización. Además, algunos disolventes, tales como los hidrocarburos aromáticos, pueden plantear problemas medioambientales. Además, la pureza del producto polimérico puede verse afectada si hay dificultades para eliminar el disolvente.

20 Los polidienos también pueden producirse mediante polimerización en masa (también denominada polimerización en masa), en donde la mezcla de polimerización típicamente no incluye disolvente; es decir, el monómero se polimeriza en ausencia o ausencia sustancial de cualquier disolvente, y en efecto, el propio monómero actúa como diluyente. Dado que la polimerización en masa implica principalmente monómero y catalizador, se reduce el potencial de contaminación y se puede simplificar la separación de producto. Se pueden conseguir ventajas económicas que incluyen menor coste de inversión para la instalación de la nueva planta, menor coste de energía para operar y menor número de personas para llevar a cabo la operación. La característica de ausencia de disolvente también puede proporcionar ventajas ambientales con menores emisiones y contaminación de aguas residuales.

25 No obstante, la polimerización en masa puede requerir el control de temperatura preciso, y puede ser necesario un equipamiento de agitación fuerte y complejo ya que la viscosidad de la mezcla de polimerización se puede hacer muy elevada. En ausencia de disolvente añadido, la viscosidad de cemento y los efectos de exotermia pueden hacer que el control de temperatura resulte muy difícil. De igual forma, *cis*-1,4-polibutadieno es insoluble en monómero de 1,3-butadieno a temperaturas elevadas. En consecuencia, pueden aparecer puntos calientes locales, dando lugar a degradación, gelificación y/o decoloración del producto polimérico. En el caso extremo, se pueden producir reacciones “descontroladas” desastrosas.

30 Las olefinas, que son diferentes de los dienos conjugados, normalmente se han polimerizado mediante técnicas de polimerización en fase gaseosa o polimerización en fase de suspensión, que utilizan catalizadores de soporte sólido. Estos procesos de polimerización en fase gaseosa o en suspensión están plagados de ensuciamiento o descolgamiento del reactor, que ha ocasionado problemas de funcionamiento. Por ejemplo, el ensuciamiento de los reactores de polimerización en fase gaseosa durante la producción de polietileno o polipropileno es un problema bien conocido. Se cree que este ensuciamiento está causado por una reacción incontrolada causada por el catalizador incluido dentro del polímero, que se pega a las superficies del reactor o las conducciones.

35 El estado de la técnica ha abordado los problemas de ensuciamiento o descolgamiento en el interior de los reactores en fase gaseosa o en fase de suspensión utilizados en la polimerización de olefinas mediante diferentes enfoques. Por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 6.632.769 divulga el uso de aditivos que cambian de fase cuando se calientan y liberan de esta forma un veneno para el catalizador. La patente de EE.UU. No. 6.346.584 describe el uso de un sistema binario que reacciona por encima de una temperatura umbral deseada para generar un veneno del catalizador. La patente de EE.UU. No. 6.713.573 divulga el uso de sistemas de aditivos que experimentan descomposición térmica a temperaturas por encima de una temperatura umbral deseada para generar un veneno del catalizador. La patente de EE.UU. No. 4.942.147 divulga un sistema de catalizador de metal de transición que contiene un inhibidor de la autoaceleración.

40 Dado que las ventajas asociadas a los sistemas de polimerización en masa son muy atractivas, es necesario mejorar los sistemas de polimerización en masa. Además, se necesita un método para evitar las reacciones descontroladas durante las polimerizaciones en masa en fase líquida.

Sin embargo, conseguir una solución para evitar las reacciones descontroladas durante la polimerización de dienos conjugados catalizadas con lantánidos no es algo sencillo. A diferencia de la polimerización de olefinas en fase gaseosa o fase de suspensión, la polimerización en masa de dienos conjugados se produce en fase líquida. Y, el sistema catalizador se disuelve en la mezcla de monómero/polidieno. Además, el sistema catalizador basado en lantánidos es notablemente susceptible a impurezas. Esto es, las diferentes impurezas pueden tener un impacto perjudicial sobre estos sistemas catalizadores, y la polimerización en la que se utilizan.

Se describe en el documento US 2005/0197474 un proceso para la polimerización continua de polidienos. Se describe en el documento US 4.992.147 un inhibidor de la autoaceleración.

### Sumario de la invención

En una o más realizaciones, la presente invención proporciona un método para polimerizar un monómero de dieno conjugado en polidienos, comprendiendo el método: polimerizar un monómero de dieno conjugado dentro de una mezcla de polimerización en fase líquida que incluye un monómero de dieno conjugado, un sistema catalizador basado en lantánidos, dicitropentadieno o dicitropentadieno sustituido, y opcionalmente un disolvente orgánico, con la condición de que el disolvente orgánico, si está presente, tenga menos de un 20% en peso basado en el peso total de la mezcla de polimerización.

En una o más realizaciones, la presente invención también proporciona un método para preparar un polidieno, comprendiendo el método las etapas de: (i) introducir un monómero de dieno conjugado, un sistema catalizador basado en lantánidos, dicitropentadieno o dicitropentadieno sustituido, y opcionalmente un disolvente orgánico en un reactor para formar una mezcla de polimerización en fase líquida que incluye menos del 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de la mezcla de polimerización; y (ii) dejar que el monómero polimerice en presencia del sistema catalizador basado en lantánidos y el dicitropentadieno o dicitropentadieno sustituido en el interior de la mezcla de polimerización en fase líquida para formar un polidieno.

Otras realizaciones de la presente invención proporcionan una composición que comprende: (i) un sistema catalizador basado en lantánidos; (ii) monómero de dieno conjugado; (iii) polidieno; y (iv) dicitropentadieno o dicitropentadieno sustituido, con la condición de que la composición incluya menos del 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de la composición.

### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un perfil de temperatura y presión de la polimerización descrita en el Ejemplo 3.

La Fig. 2 es un perfil de temperatura y presión de la polimerización descrita en el Ejemplo 4.

La Fig. 3 es un perfil de temperatura y presión de la polimerización descrita en el Ejemplo 6.

La Fig. 4 es un perfil de temperatura y presión de la polimerización descrita en el Ejemplo 7.

La Fig. 5 es un perfil de temperatura y presión de la polimerización descrita en el Ejemplo 8.

### Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un método de polimerización en masa de un monómero de dieno conjugado en presencia de dicitropentadieno o dicitropentadieno sustituido. En una o más realizaciones, se utiliza un sistema catalizador basado en lantánidos para realizar la polimerización. Se ha descubierto inesperadamente que el dicitropentadieno o dicitropentadieno sustituido puede estar presente sin un impacto perjudicial sobre la polimerización en masa del monómero de dieno conjugado obteniéndose al mismo tiempo la ventaja de un compuesto que se descompondrá térmicamente y desactivará el catalizador. Ventajosamente, esta descomposición se produce a temperaturas superiores a las que se realiza la polimerización, pero inferiores a las temperaturas a la que la polimerización ya no se puede controlar.

La polimerización del dieno conjugado según la presente invención tiene lugar en una mezcla de polimerización en masa o con alto contenido en sólidos. Dentro de dicha mezcla, el monómero en fase líquida se convierte en polímero, que puede ser soluble o no en el monómero. Como apreciarán los expertos en la técnica, puede existir un equilibrio entre el monómero en la fase gaseosa y el monómero en la fase líquida del reactor. Los expertos en la técnica también entenderán que el equilibrio se puede alterar en diferentes condiciones. Sin embargo, la polimerización del monómero según la presente invención se produce en la fase líquida.

En una o más realizaciones, el proceso de polimerización de la presente invención se lleva dentro de una mezcla de polimerización que incluye menos del 20%, en otras realizaciones menos del 10%, en otras realizaciones menos del 5%, y en otras realizaciones menos del 2% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total del monómero, polímero y disolvente incluidos en la mezcla. En una realización, el proceso se lleva a cabo en ausencia sustancial de un disolvente o diluyente orgánico, que se refiere a la ausencia de esa cantidad de disolvente que, de lo contrario, tendría un impacto apreciable sobre el proceso de polimerización. Dicho de otra forma, los expertos en la técnica apreciarán las ventajas de los procesos de polimerización en masa (es decir, procesos en los cuales el monómero

actúa como el disolvente) y por tanto el proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en presencia de menos disolvente orgánico que el que impactaría de forma negativa a las ventajas pretendidas cuando se lleva a cabo el proceso en masa. En otra realización, el proceso se puede llevar a cabo en ausencia de un disolvente orgánico o diluyente diferente de aquellos disolventes orgánicos o diluyentes que son inherentes a las materias primas empleadas.

5 En aún otra realización, el sistema de polimerización está desprovisto de un disolvente orgánico.

Se puede emplear una variedad de disolventes orgánicos en la práctica de la presente invención. La expresión disolvente o diluyente orgánico se usa en la presente memoria de forma convencional; es decir, se refiere a compuestos orgánicos que no polimerizan o entran en la estructura del polímero objeto de producción. Normalmente, estos disolventes orgánicos son no reactivos o inertes para la composición de catalizador. Los disolventes orgánicos a modo de ejemplo incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Los ejemplos no limitativos de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Ejemplos no limitativos de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y 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.

10

15

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

20

Se pueden utilizar varios monómeros de dieno conjugado o mezclas de los mismos. Los ejemplos de monómero de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, y mezclas de los mismos.

En determinadas realizaciones, puede resultar beneficioso controlar la humedad (*es decir*, el contenido de agua) del monómero. Por ejemplo, cuando se emplean determinados sistemas de catalizador basado en lantánido, puede resultar beneficioso secar el monómero. En una realización, el nivel de agua dentro del monómero se reduce por debajo de 20 ppm, en otras realizaciones por debajo de 10 ppm, en otras realizaciones por debajo de 5 ppm y en otras realizaciones por debajo de 3 ppm.

25

En una o más realizaciones, el sistema catalizador utilizado para llevar a la práctica el proceso de la presente invención es un sistema catalizador basado en lantánidos. En una o más realizaciones, se forma el sistema catalizador basado en lantánidos mediante la combinación (a) de un compuesto de lantánido, (b) un agente alquilante y (c) un compuesto que contiene halógeno. Opcionalmente se pueden incluir otros reactivos tales como compuestos organometálicos o bases de Lewis. Los sistemas catalizadores basados en lantánidos se conocen bien en la técnica, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 3.297.667, 3.541.063, 3.794.604, 4.461.883, 4.444.903, 4.525.594, 4.699.960, 5.017.539, 5.428.119, 5.064.910 y 5.844.050, así como en el documento co-

30

35

pendiente de EE.UU. No. de serie 10/468.516.

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

40

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

45

El átomo lantánido en los compuestos lantánidos puede estar en diversos estados de oxidación, incluidos, aunque de forma no limitativa, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Los compuestos de lantánidos trivalentes, cuando el átomo de lantánido está en estado de oxidación +3, son particularmente útiles en una o más realizaciones. Los compuestos lantánidos adecuados incluyen, aunque de forma no limitativa, carboxilatos lantánidos, organofosfatos lantánidos, organofosfonatos lantánidos, organofosfinatos lantánidos, carbamatos lantánidos, ditiocarbamatos lantánidos, xantatos lantánidos,  $\beta$ -dicetonatos lantánidos, alcóxidos o arilóxidos lantánidos, haluros lantánidos, pseudo-haluros lantánidos, oxihaluros lantánidos y compuestos organolantánidos.

50

Se pueden emplear diversos agentes alquilantes, o mezclas de los mismos, como componente (b) del sistema catalizador basado en lantánidos. Los agentes alquilantes, que se pueden denominar también agentes hidrocarbílantes, son compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. De forma típica, estos agentes son compuestos organometálicos de metales electropositivos tal como metales de los Grupos 1, 2 y 3 (metales de los Grupos IA, IIA y IIIA). Los agentes alquilantes preferidos incluyen compuestos de

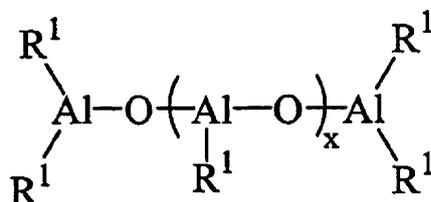
55

organoaluminio y organomagnesio. Si el agente alquilante incluye un átomo de halógeno lábil, el agente alquilante también puede servir como compuesto que contiene halógeno. En una o más realizaciones, se pueden usar sistemas alquilantes mixtos, tales como los divulgados en la patente de EE.UU. No. 7.094.849.

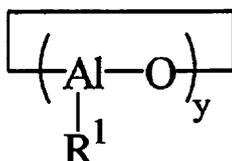
5 La expresión "compuesto de organoaluminio" se refiere a cualquier compuesto de aluminio que contenga al menos un enlace aluminio-carbono. Se prefieren los compuestos de organoaluminio que son solubles en un disolvente de hidrocarburo.

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

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



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



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

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

La expresión compuesto de organomagnesio se refiere a cualquier compuesto de magnesio que contenga al menos un enlace magnesio-carbono. Se prefieren los compuestos de organomagnesio que sean solubles en un disolvente de hidrocarburo. Una clase de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar se representa mediante la fórmula general  $MgR_2$ , donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono. Cada R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no de forma limitativa, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y grupos alquinilo, conteniendo preferiblemente cada grupo de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para

formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, aunque de forma no limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

Otra clase de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar como ingrediente (b) está representada por la fórmula general  $\text{RMgX}$ , donde R es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio por medio de un átomo de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. Preferiblemente, R es un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no de forma limitativa, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y grupos alquino, conteniendo cada grupo preferiblemente de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos, tales como, aunque de forma no limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. Preferiblemente, X es un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido, conteniendo preferiblemente cada grupo de 1 a 20 átomos de carbono.

Se pueden emplear diversos compuestos, o mezclas de los mismos, que contengan uno o más átomos de halógeno lábiles como ingrediente (c) del sistema catalizador basado en lantánidos. Estos compuestos se denominan simplemente compuestos que contienen halógeno. Los ejemplos de átomos de halógeno incluyen, aunque de forma no limitativa, flúor, cloro, bromo y yodo. También se puede utilizar una combinación de dos o más átomos de halógeno. Se prefieren los compuestos que contienen halógeno que sean solubles en un disolvente de hidrocarburo. No obstante, los compuestos que contienen halógeno insoluble en hidrocarburo pueden suspenderse en el medio de oligomerización para formar especies catalíticamente activas y por tanto resultan útiles.

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

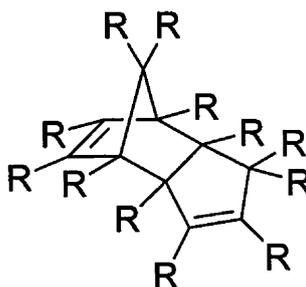
El sistema catalizador basado en lantánidos tiene una actividad catalítica muy alta para polimerizar dienos conjugados en polidienos estereoregulares en un intervalo amplio de concentraciones de catalizador y relaciones de ingrediente de catalizador. Se cree que los ingredientes del catalizador (a),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

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

La producción del polímero mediante el uso de un sistema catalizador basado en lantánidos generalmente emplea una cantidad catalíticamente eficaz de la composición de catalizador anterior. La concentración total de catalizador a emplear en la masa de polimerización depende de la interacción de diversos factores, como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseadas, el peso molecular deseado y muchos otros factores. Por consiguiente, no se puede establecer definitivamente una concentración total específica del catalizador excepto para decir que se deberían usar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes del catalizador. En una o más realizaciones, la cantidad de compuesto de lantánido usada puede variar de 0,001 a 2 mmol, en otras realizaciones de 0,01 a 1 mmol, y en otras realizaciones de 0,05 a 0,5 mmol por cada 100 g del monómero de dieno conjugado.

En la presente invención se pueden emplear dicitropentadieno, dicitropentadieno sustituido, o mezclas de los mismos. Como es conocido en la técnica, el dicitropentadieno es un dímero del ciclopentadieno. El dicitropentadieno sustituido es un dímero del ciclopentadieno sustituido, en donde uno o más átomos de hidrógeno del ciclopentadieno están sustituidos por un sustituyente tal como un grupo hidrocarbilo. El dicitropentadieno sustituido puede ser un homodímero que está formado por la dimerización de dos moléculas del mismo ciclopentadieno sustituido. El ciclopentadieno sustituido también puede ser un heterodímero que está formado por la dimerización cruzada de una molécula de un ciclopentadieno sustituido con una molécula de otro ciclopentadieno sustituido de forma diferente. El dicitropentadieno puede tener varios isómeros dependiendo de las posiciones de los sustituyentes.

En una o más realizaciones, el dicitropentadieno o dicitropentadieno sustituido se pueden representar mediante la siguiente fórmula:



donde cada R se selecciona individualmente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrogeno y un grupo de hidrocarbilo. En una o más realizaciones, los grupos hidrocarbilo, que pueden incluir grupos hidrocarbilo sustituidos, pueden incluir, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo o alquinilo. En una o más realizaciones, dichos grupos pueden incluir de uno, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de compuestos de dicitriclopentadieno sustituidos incluyen dimetildicitriclopentadieno, dietildicitriclopentadieno, dicitclohexildicitriclopentadieno, y difenildicitriclopentadieno. Cada uno de estos compuestos de dicitriclopentadieno sustituidos puede tener varios isómeros dependiendo de las posiciones de los sustituyentes hidrocarbilo. Los expertos en la técnica apreciarán que el dicitriclopentadieno o dicitriclopentadieno sustituido también se puede denominar como dímero de ciclopentadieno o dímero de ciclopentadieno sustituido. Por ejemplo, el dicitriclopentadieno se puede denominar como dímero de ciclopentadieno, y el dimetildicitriclopentadieno se puede denominar como dímero de metilciclopentadieno. Para facilitar la descripción, el dicitriclopentadieno y el dicitriclopentadieno sustituido se van a denominar colectivamente como dímero Cp.

En una o más realizaciones, la cantidad de dímero Cp utilizada se puede describir con respecto a la relación molar del dímero Cp al compuesto lantánido (dímero Cp/Ln). En una o más realizaciones, la relación molar del dímero Cp con respecto al compuesto lantánido es al menos de 0,1:1, en otras realizaciones al menos 0,5:1, en otras realizaciones al menos 1,0:1, y en otras realizaciones al menos 1,5:1. En estas u otras realizaciones, la relación molar del dímero Cp con respecto al compuesto lantánido es inferior a 5:1, en otras realizaciones inferior a 4:1, en otras realizaciones inferior a 3:1, y en otras realizaciones inferior a 2,5:1.

En una o más realizaciones, el proceso de polimerización en masa se inicia introduciendo en un recipiente de reacción una composición polimerizable que incluye monómero, el sistema catalizador, y dímero Cp. Como la polimerización se puede llevar a cabo como proceso discontinuo, proceso continuo o proceso semicontinuo, la forma en la que se introducen el monómero, el sistema catalizador y el dímero Cp puede variar. En una o más realizaciones, el proceso de polimerización se realiza en condiciones anaerobias. La polimerización en masa de dienos conjugados se describe adicionalmente en la patente de EE.UU No. 7.094.849 y en la solicitud norteamericana publicada n.º 2005/0197474 A1.

En una o más realizaciones, especialmente donde la conversión va a ser inferior al 60%, la polimerización en masa se puede realizar en un reactor de tanque agitado convencional. Para conversiones más altas, se puede utilizar un reactor alargado, en el que el cemento en polimerización se acciona para moverse mediante un pistón, o extrusoras en las que el cemento se impulsa mediante un agitador de tornillo simple o doble autolimpiante.

En una o más realizaciones, los ingredientes catalizadores se pueden introducir en el recipiente o reactor utilizado para la polimerización mediante el uso de una variedad de técnicas y órdenes de adición. En una realización, se puede emplear una pequeña cantidad de disolvente orgánico como vehículo bien para disolver o bien para suspender los ingredientes de catalizador con el fin de facilitar la administración de los ingredientes de catalizador al sistema de polimerización. En aún otra realización, se puede usar el monómero de dieno conjugado como vehículo de catalizador. En una realización, el sistema basado en lantánido se puede preconformar y curar antes del uso.

En una o más realizaciones, el dímero Cp se puede premezclar con uno o más componentes del sistema catalizador. En otras realizaciones, el dímero Cp se puede premezclar con el monómero antes de poner en contacto el monómero con todos los ingredientes catalizadores. En otras realizaciones, el compuesto lantánido y el dímero Cp se pueden introducir en el monómero a polimerizar antes de introducir el resto de ingredientes catalizadores en el monómero. En una o más realizaciones, el dímero Cp se puede curar con uno o más de los ingredientes catalizadores. En otras realizaciones, el dímero Cp se puede introducir en el reactor mediante una línea de alimentación independiente.

En una o más realizaciones, la temperatura y la presión en el interior del reactor se controlan para mantener la masa del monómero en la fase líquida. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización se puede controlar por debajo de aproximadamente 80°C, en otras realizaciones por debajo de aproximadamente 55°C, y en otras realizaciones por debajo de aproximadamente 45°C, siendo en una o más realizaciones de 15°C a 33°C, y en otras realizaciones de 24°C a 32°C.

Preferiblemente, el reactor incluye un monómero de dieno conjugado dentro la fase gaseosa, y donde la temperatura de la mezcla de polimerización se mantiene a una temperatura deseada condensando al menos una parte del monómero de dieno conjugado de la fase gaseosa a la fase líquida. Preferiblemente, al menos una parte del monómero y al menos una parte del polidieno se extraen del reactor.

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

15 En una o más realizaciones, se puede mantener un espacio de cabecera apropiado dentro del recipiente para lograr un efecto de enfriamiento deseado a partir de la vaporización del monómero. Este espacio de cabecera, que incluye el volumen del recipiente que no está lleno con la mezcla de polimerización pero que puede contener vapor de monómero, puede ser del 35% al 65%, y en otras realizaciones del 45% al 55% en volumen del recipiente.

20 De forma ventajosa, el dímero Cp es sustancialmente inerte para el sistema catalizador basado en lantánidos en las temperaturas de operación útiles. Pero, a temperaturas inadecuadamente altas (es decir, temperaturas a las que se puede producir la reacción descontrolada), el dímero Cp experimenta descomposición térmica para formar ciclopentadieno o ciclopentadieno sustituido, que inactiva el catalizador basado en lantánidos, y finaliza de esta forma la polimerización. Por tanto, las reacciones descontroladas se deben evitar. En una o más realizaciones, el dímero Cp se descompone para formar ciclopentadieno o ciclopentadieno sustituido a una temperatura de 100°C o superior. En una o más realizaciones, la polimerización finaliza si la temperatura de polimerización alcanza 100°C o más.

25 Cuando la temperatura de reacción se mantiene por debajo de 100°C, la polimerización en masa según la presente invención se puede llevar a cabo a cualquier conversión deseada antes de finalizar la polimerización. En algunas realizaciones, sin embargo, a conversiones elevadas puede aparecer una viscosidad elevada del cemento. Esto puede dar como resultado la separación del polímero como una fase sólida del monómero debido a la solubilidad limitada de, por ejemplo, el cis-1,4-polibutadieno en el monómero 1,3-butadieno.

30 En una o más realizaciones, el monómero se deja polimerizar hasta una conversión máxima del monómero de hasta el 60%, en otras realizaciones hasta el 40%, en otras realizaciones hasta el 20%, y en otras realizaciones más hasta el 10%, basado en el peso total del monómero añadido a la mezcla de polimerización. En una realización, la conversión del monómero está en el intervalo del 5% al 60%, en otra realización, del 10% al 40%, y en otra realización más, del 15% al 30%. En estas u otras realizaciones, la mezcla de polimerización se puede caracterizar por una mezcla homogénea monofásica.

35 La reacción de polimerización se puede terminar usando técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, las técnicas útiles incluyen la adición de un agente de protonación o desactivación. Se cree que estos compuestos reaccionan o interactúan con cadenas de polímero vivientes o pseudovivientes y evitan el crecimiento o polimerización adicional de la cadena.

40 Por ejemplo, se pueden inactivar o protonar los polímeros reactivos o de reacción haciéndolos reaccionar con una fuente de protones. Los compuestos o agentes que se pueden emplear para proporcionar una fuente de protones incluyen agua, alcoholes (p. ej., alcohol isopropílico), hidroxiltolueno butilado (BHT), ácidos orgánicos (p. ej., ácidos carboxílicos) y ácidos inorgánicos. En una o más realizaciones, se puede añadir un antioxidante como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol junto con, antes, o después de la adición del terminador. La cantidad de antioxidante empleada está de forma típica en el intervalo del 0,2% al 1% en peso del producto de polímero. En una o más realizaciones, el terminador y el antioxidante se pueden añadir como materiales puros o, si es necesario, se pueden disolver en un disolvente de hidrocarburo o monómero de dieno conjugado antes de añadirse a la mezcla de polimerización.

45 Opcionalmente, los polímeros vivientes o pseudovivientes se pueden hacer reaccionar con un agente de funcionalización o agente de acoplamiento antes de la terminación. Los agentes de acoplamiento o de funcionalización ejemplares incluyen, aunque no de forma limitativa, haluros de metal, haluros de metaloide, alcoxilanos, compuestos que contienen imina, ésteres, complejos de metal de éster-carboxilato, complejos de metal de carboxilato de éster de alquilo, aldehídos o cetonas, amidas, isocianatos, isotiocianatos, iminas y epóxidos. Estos tipos de agentes de acoplamiento y funcionalización se describen, entre otros, en las solicitudes de EE.UU. con número de serie 10/296.082 y 10/296.084; las patentes de EE.UU. No.s 4.906.706, 4.990.573, 5.064.910, 5.567.784 y 5.844.050; las solicitudes de Patente Japonesa Nos. 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A. El polímero, que puede ser viviente o pseudo-viviente, se puede poner en contacto con un agente de funcionalización o acoplamiento antes de la puesta en contacto de la mezcla de polimerización con el terminador o un antioxidante.

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

5 Cuando se ha detenido la polimerización, el producto polimérico se puede recuperar de la mezcla de polimerización utilizando cualquier procedimiento convencional de eliminación de disolvente y secado conocido en la técnica. Se puede retirar el monómero y el disolvente mediante el empleo de una diversidad de técnicas, o una combinación de ellas, como es conocido en la técnica. Por ejemplo, la temperatura de la mezcla de polimerización se puede aumentar o mantener a una temperatura suficiente para volatilizar el monómero. De igual forma, la presión dentro del recipiente puede disminuir, lo cual, de igual forma, puede contribuir a la volatilización del monómero. Aún más, la mezcla de polimerización se puede 10 agitar, lo cual puede contribuir de forma adicional a la retirada de monómero procedente de la mezcla de polimerización. En una realización, se puede emplear una combinación de calor, presión baja y agitación. En una realización se puede emplear un agente de desvolatilización. Los agentes de desvolatilización pueden incluir un extrusor de desvolatilización, que normalmente incluye un aparato de tornillo que se puede calentar por medio de una camisa de calentamiento externa. Estos extrusores se conocen en la técnica tal como extrusores de tornillo individual o doble. El producto polimérico 15 después se puede embalar, y en determinadas realizaciones se pueden formar cubos y microgránulos antes del embalaje.

En una o más realizaciones, el proceso de polimerización en masa se puede caracterizar como un proceso multietapa, e incluye una primera etapa en donde la polimerización parcial del monómero disponible se logra en la fase en masa seguida de una segunda etapa en donde al menos una parte del monómero que no ha reaccionado se retira y se controla el grado de polimerización. En la solicitud de patente de EE.UU. publicada No. 2005/0197474 A1 se describe un proceso de polimerización en masa de varias etapas. 20

En una o más realizaciones, la primera etapa del proceso incluye un proceso de polimerización continuo, por el cual el catalizador, el monómero, y el dímero Cp, se alimentan de forma continua en un recipiente y una parte de la mezcla de polimerización se retira de forma continua del recipiente. En la medida en que el grado de polimerización o conversión de monómero se controla en la primera etapa, la mezcla de polimerización retirada del recipiente puede incluir monómero, polímero, catalizador residual y dímero Cp. 25

Una vez que se logra la conversión de monómero deseada en la primera etapa del proceso, se puede retirar la mezcla de polimerización del primer recipiente empleado en la primera etapa y se transfiere a una segunda etapa, que tiene lugar en el segundo recipiente. Dentro de esta segunda etapa, se puede terminar la reacción de polimerización. Alternativamente, la reacción de polimerización se puede terminar entre la primera y segunda etapas. En una o más realizaciones, la 30 segunda etapa del proceso incluye la separación del disolvente y del monómero que no ha reaccionado del producto polimérico. En dichas realizaciones donde el producto polimérico de la segunda etapa contiene más de la cantidad deseada de disolvente o monómero sin reaccionar, se puede llevar a cabo un tratamiento adicional del producto polimérico.

En una o más realizaciones, el proceso de la presente invención puede permitir la producción de polímeros que tienen propiedades deseadas. En determinadas realizaciones, el proceso se puede emplear ventajosamente para sintetizar polibutadieno que tiene características particulares que permiten el empleo de polibutadieno para usos especializados. 35

En una o más realizaciones, el proceso de la presente invención puede producir polibutadieno que tiene una distribución de peso molecular inferior a 4, en otras realizaciones inferior a 3,5, en otras realizaciones inferior a 3, y en otras realizaciones inferior a 2,5.

40 En una o más realizaciones, el proceso de la presente invención se puede emplear ventajosamente para producir un polibutadieno que tiene un contenido *cis* superior a 97, en otras realizaciones superior a 98 y en otras realizaciones superior a 99.

En una o más realizaciones, los polímeros se pueden sintetizar ventajosamente para tener un peso molecular promedio en número de 40.000 a 250.000, en otras realizaciones de 60.000 a 200.000, y en otras realizaciones más de 80.000 a 150.000. En una o más realizaciones, los polímeros se pueden caracterizar por una viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub>) de 10 a 80, en otras realizaciones, 20 a 70, y en otras realizaciones más, 30 a 50. 45

Las características de los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención los convierten en ventajosos para numerosos usos. Por ejemplo, el *cis*-1,4-polibutadieno muestra excelentes propiedades viscoelásticas y es especialmente útil en la fabricación de diferentes componentes para neumáticos incluidos aunque no de forma limitativa, bandas de rodadura para neumáticos, paredes laterales, sub-bandas de rodadura y cargas de perlas. El *cis*-1,4-polibutadieno se puede usar como parte o todo del componente elastomérico de una pieza de neumático. Cuando el *cis*-1,4-polibutadieno se usa junto con otros cauchos para formar el componente elastomérico de una pieza de neumático, estos otros cauchos pueden ser caucho natural, cauchos sintéticos, y mezclas de los mismos. Los ejemplos de caucho sintético incluyen poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno), polibutadieno con bajo contenido en enlaces *cis*-1,4, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno), y mezclas de los mismos. El *cis*-1,4-polibutadieno también se puede usar en la fabricación de mangueras, cinturones, suelas de zapatos, juntas para ventanas, otras juntas, caucho de amortiguación de vibraciones, y otros 55 productos industriales.

Los siguientes ejemplos fueron preparados y probados para demostrar la práctica de la presente invención.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (Experimento de control)

5 El reactor de polimerización incluyó un cilindro de acero inoxidable de 3,8 litros (un galón) equipado con un agitador mecánico (eje 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 refrigeración que contiene una corriente de agua fría. El calor de polimerización se disipó parcialmente mediante enfriamiento interno a través del uso del sistema de condensador de reflujo, y parcialmente mediante enfriamiento externo a través de la transferencia de calor a la camisa de refrigeración.

10 El reactor se purgó completamente con una corriente de nitrógeno seco, que se sustituyó a continuación por vapor de 1,3-butadieno mediante la carga de 100 g de monómero de 1,3-butadieno seco en el reactor, calentando el reactor a 65°C, 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 refrigeración se aplicó al condensador de reflujo y la camisa del reactor, y se cargaron 1.302 g de monómero de 1,3-butadieno en el reactor. Después de que el monómero se controlara por termostato a 32°C, se cargaron en el reactor 29,1 ml de triisobutilaluminio 0,68 M (TIBA) en hexano, seguido de la adición de 4,6 ml de versatato de neodimio (III) 0,054 M (NdV<sub>3</sub>). Después de que se permitiera envejecer la mezcla dentro del reactor durante 5 minutos, la polimerización se inició cargando en el reactor 5,0 ml de dicloruro de etilaluminio 0,074 M (EADC) en hexano. Transcurridos 27,9 minutos desde el comienzo, la mezcla de polimerización se inactivó mediante la disolución con 1.360 g de hexano que contenía 4,6 ml de isopropanol y después dejando caer el lote a 11,4 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol. El polímero coagulado se secó en tambor, y su caracterización se muestra en la Tabla 1.

### Ejemplo 2

25 Se repitió el experimento de polimerización descrito en el Ejemplo 1, salvo que se añadieron 5,0 ml de dicitopentadieno 0,05 M en hexano al monómero de 1,3-butadieno antes de la adición de los componentes del catalizador. Los datos de caracterización del polímero coagulado se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	1	2
relación molar dicitopentadieno/Nd	0/1	1/1
% conversión	9,5	10,4
ML <sub>1+4</sub>	21,3	23,2
Mn (x10 <sup>3</sup> g/mol)	95	99
Mw (x10 <sup>3</sup> g/mol)	332	334
MWD	3,5	3,4
% cis	98,8	98,9
% trans	0,8	0,8
% vinilo	0,4	0,3

Una comparación de los resultados obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 indica que el dicitopentadieno no inhibe la polimerización a las temperaturas de funcionamiento normales.

### 30 Ejemplo 3 (Experimento de control)

Para realizar este experimento, se usó un calorímetro Vent Sizing Package (VSP), adquirido de Fauske and Associates, para realizar la polimerización descontrolada. La unidad VSP, que contiene una celda de ensayo cilíndrica de acero inoxidable con un volumen de 116 mililitros, provista de una barra agitadora magnética, actuó como reactor de polimerización. La parte superior de la celda de ensayo se conectó a un sensor de presión y a un termopar para controlar el aumento de presión y temperatura. La celda de ensayo se introdujo en una bomba de alta presión en condiciones adiabáticas. Se purgó con nitrógeno y se cargó con 37,6 g de monómero 1,3-butadieno y 1,4 ml de hexano. El monómero 1,3-butadieno se calentó a 32°C. En un frasco de vidrio se combinaron 0,16 ml de una solución de 1,3-butadieno al 22,0% en peso en hexano con 0,84 ml de triisobutilaluminio 0,68 M (TIBA) seguido por la adición de 0,13 ml de versatato de neodimio (III) 0,054 M (NdV<sub>3</sub>) en hexano. La formación del catalizador se completó tras la adición de 0,14 ml de dicloruro de etilaluminio 0,074

M (EADC) en hexano. La solución de catalizador se introdujo mediante una jeringa en la celda de ensayo que contiene el monómero 1,3-butadieno, y la temperatura y la presión se controlaron durante la polimerización.

Tras la adición del catalizador se produjo un aumento rápido de la presión y temperatura, a medida que transcurría la polimerización (véase la Figura 1). Tras alcanzar aproximadamente 250°C, la polimerización estaba en condiciones descontroladas, y se aceleró rápidamente hasta que un aumento brusco de la presión provocó la rotura de la celda.

#### Ejemplo 4

Se repitió el experimento de polimerización descrito en el Ejemplo 3, salvo que se añadieron 1,4 ml de dicitlopentadieno 0,015 M en hexano a la celda de ensayo en lugar de 1,4 ml de hexano. Tras cargar la solución de catalizador en la celda de ensayo, la temperatura aceleró rápidamente por encima de 100°C, antes de estabilizarse a 146°C, como se muestra en la Figura 2. La temperatura y la presión en el interior de la celda de ensayo no aumentaron en las siguientes 2 horas. Tras enfriar la celda de ensayo, la polimerización no se reanudó. Una comparación entre los resultados obtenidos en los Ejemplos 3 y 4 indica que la presencia de dicitlopentadieno evitó un aumento brusco en la temperatura y presión, evitando de este modo condiciones de polimerización descontrolada.

Aunque se descubrió que el dicitlopentadieno era un inhibidor de la polimerización adecuado en condiciones descontroladas, se estudiaron algunos otros compuestos como posibles alternativas. Los resultados se muestran en los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)

En este experimento se investigó la butadienosulfona. Se repitió el experimento de polimerización descrito en el Ejemplo 1, salvo que se añadieron 0,029 gramos (0,25 mmol) de butadienosulfona al monómero de 1,3-butadieno antes de la adición de los componentes del catalizador. La reacción de polimerización no tiene lugar en presencia de butadienosulfona, lo que indica que la butadienosulfona envenena el catalizador. Como la butadienosulfona no es inerte en condiciones normales de operación de polimerización, no es un inhibidor útil de la polimerización descontrolada para la presente invención.

#### Ejemplo 6 (Ejemplo comparativo)

En este experimento se investigó el hexacarbonil cromo. Se repitió el experimento de polimerización descrito en el Ejemplo 3, salvo que se añadieron 0,0015 gramos (0,007 mmol) de hexacarbonil cromo al monómero de 1,3-butadieno antes de la adición de los componentes del catalizador. Tras cargar la solución de catalizador en la celda de ensayo, la temperatura aceleró rápidamente por encima de 100°C, como se muestra en la Figura 3. Tras alcanzar aproximadamente 250°C, la polimerización estaba en condiciones descontroladas, y se aceleró rápidamente hasta que un aumento brusco de la presión provocó la rotura de la celda. Por tanto, el hexacarbonil cromo no es un inhibidor adecuado para la polimerización en masa descontrolada del 1,3-butadieno.

#### Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo)

En este experimento se investigó el ácido glutárico. Se repitió el experimento de polimerización descrito en el Ejemplo 3, salvo que se añadieron 0,0028 gramos (0,021 mmol) de ácido glutárico al monómero de 1,3-butadieno antes de la adición de los componentes del catalizador. Tras cargar la solución de catalizador en la celda de ensayo, la temperatura aceleró rápidamente por encima de 100°C, como se muestra en la Figura 4. Tras alcanzar aproximadamente 250°C, la polimerización estaba en condiciones descontroladas, y se aceleró rápidamente hasta que un aumento brusco de la presión provocó la rotura de la celda. Por tanto, el ácido glutárico no es un inhibidor adecuado para la polimerización en masa descontrolada del 1,3-butadieno.

#### Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo)

En este experimento se investigó una mezcla de ácido málico y carbonato de calcio. Se repitió el experimento de polimerización descrito en el Ejemplo 3, salvo que se añadieron 0,0028 gramos (0,021 mmol) de ácido málico y 0,0021 gramos (0,021 mmol) de carbonato de calcio al monómero de 1,3-butadieno antes de la adición de los componentes del catalizador. Tras cargar la solución de catalizador en la celda de ensayo, la temperatura aceleró rápidamente por encima de 100°C, como se muestra en la Figura 5. Tras alcanzar aproximadamente 250°C, la polimerización estaba en condiciones descontroladas, y se aceleró rápidamente hasta que un aumento brusco de la presión provocó la rotura de la celda. Por tanto, la mezcla de ácido málico y carbonato de calcio no es un inhibidor adecuado para la polimerización en masa descontrolada del 1,3-butadieno.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para polimerizar monómero de dieno conjugado en polidienos, comprendiendo el método:  
 polimerizar un monómero de dieno conjugado dentro de una mezcla de polimerización en fase líquida que incluye un monómero de dieno conjugado, un sistema catalizador basado en lantánidos, dicitropentadieno o dicitropentadieno sustituido, y opcionalmente un disolvente orgánico, con la condición de que el disolvente orgánico, si está presente, tenga menos de un 20% en peso basado en el peso total de la mezcla de polimerización.
2. Un método para preparar un polidieno, comprendiendo el método las etapas de:
  - (i) introducir un monómero de dieno conjugado, un sistema catalizador basado en lantánidos, dicitropentanodieno o dicitropentanodieno sustituido, y opcionalmente un disolvente orgánico en un reactor para formar una mezcla de polimerización en fase líquida que incluye menos del 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de la mezcla de polimerización; y
  - (ii) dejar que el monómero polimerice en presencia del sistema catalizador basado en lantánidos y el dicitropentanodieno o dicitropentanodieno sustituido dentro de la mezcla de polimerización en fase líquida para formar un polidieno.
3. Una composición que comprende:
  - (i) un sistema catalizador basado en lantánidos;
  - (ii) monómero de dieno conjugado;
  - (iii) polidieno; y
  - (iv) dicitropentanodieno o dicitropentanodieno sustituido, con la condición de que la composición incluya menos del 20% en peso de disolvente orgánico basado en el peso total de la composición.
4. El método de las reivindicaciones 1 o 2, o la composición de la reivindicación 3, donde el dieno conjugado comprende 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, 2,4-hexadieno o una mezcla de los mismos.
5. El método de las reivindicaciones 1 o 2, o la composición de la reivindicación 3, donde el sistema catalizador basado en lantánidos se forma mediante la combinación de (a) un compuesto de lantánido, (b) un agente alquilante y (c) un compuesto que contiene halógeno.
6. El método o la composición de la reivindicación 5, donde el compuesto lantánido es un compuesto de neodimio.
7. El método o la composición de la reivindicación 6, donde la cantidad de compuesto lantánido está presente en una cantidad de 0,001 a 2 mmol por 100 g de monómero de dieno conjugado.
8. El método o la composición de la reivindicación 5, donde la relación molar entre el dicitropentanodieno o dicitropentanodieno sustituido con el compuesto lantánido es al menos 0,1:1.
9. El método o la composición de la reivindicación 5, donde la relación molar entre el dicitropentanodieno o dicitropentanodieno sustituido con el compuesto lantánido es al menos 0,1:1 e inferior a 5:1.
10. El método de las reivindicaciones 1 o 2, donde la mezcla de polimerización incluye un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en dicitropentadieno, dimetildicitropentadieno, dietildicitropentadieno, dicitrohexildicitropentadieno, y difenildicitropentadieno.
11. El método de las reivindicaciones 1 o 2, donde la mezcla de polimerización incluye dicitropentadieno.
12. El método de las reivindicaciones 1 o 2, donde la mezcla de polimerización se mantiene por debajo de 80°C.
13. El método de la reivindicación 2, donde el reactor incluye un monómero de dieno conjugado dentro de la fase gaseosa, y donde la temperatura de la mezcla de polimerización se mantiene a una temperatura deseada condensando al menos una parte del monómero de dieno conjugado de la fase gaseosa a la fase líquida.
14. El método de la reivindicación 2, que comprende además la etapa de retirar al menos una parte del monómero y al menos una parte del polidieno del reactor.
15. El método de la reivindicación 2, donde el método es continuo, por el cual el monómero de dieno conjugado, el sistema catalizador basado en lantánidos, dicitropentanodieno o dicitropentanodieno sustituido, y opcionalmente el disolvente orgánico se añaden al reactor de forma continua, y por el cual al menos una parte del monómero y al menos una parte del polidieno se retiran de forma continua del reactor.

Figura 1.

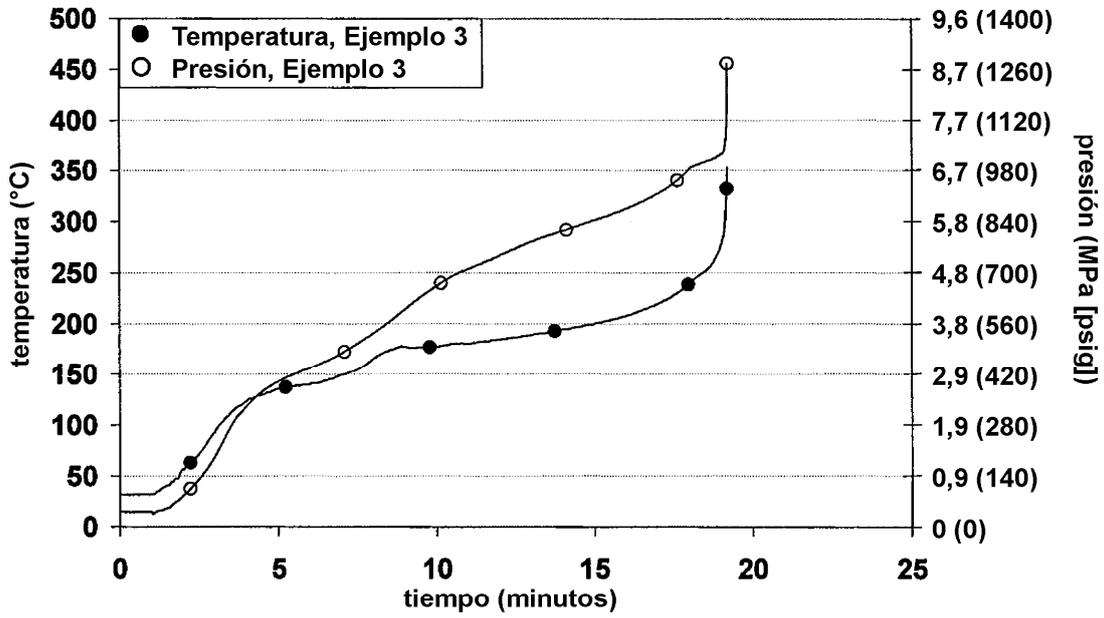


Figura 2.

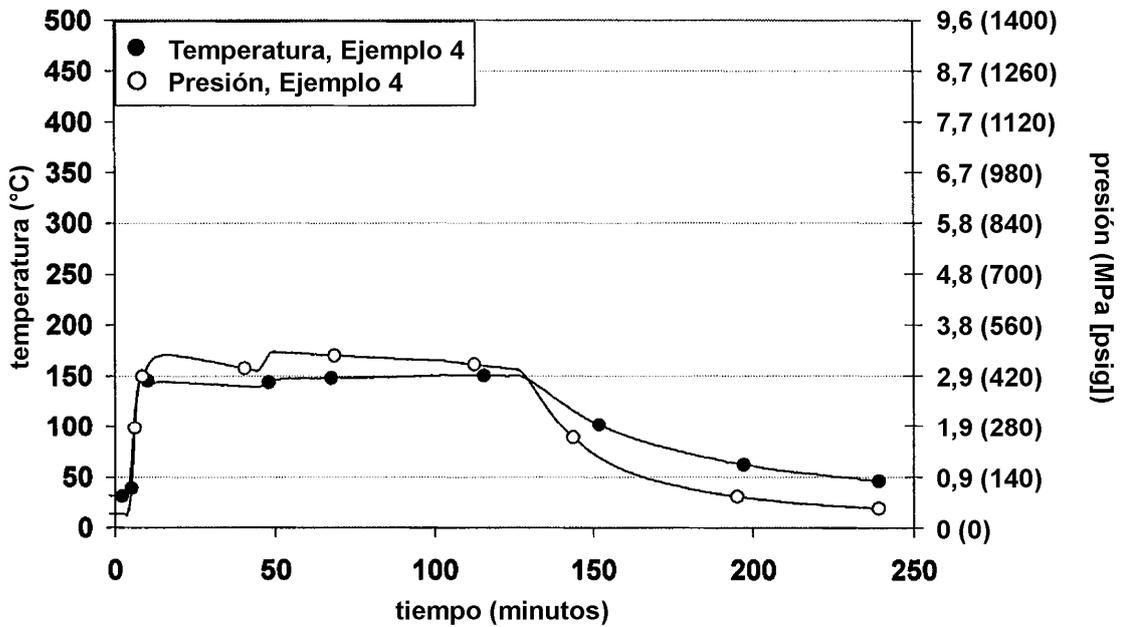


Figura 3.

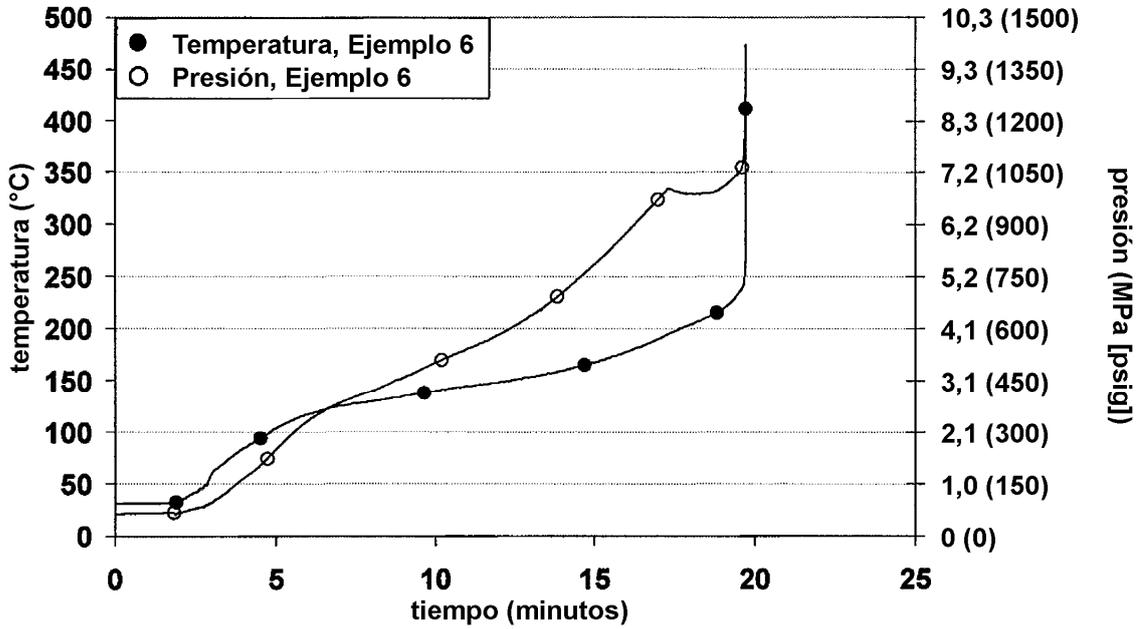


Figura 4.

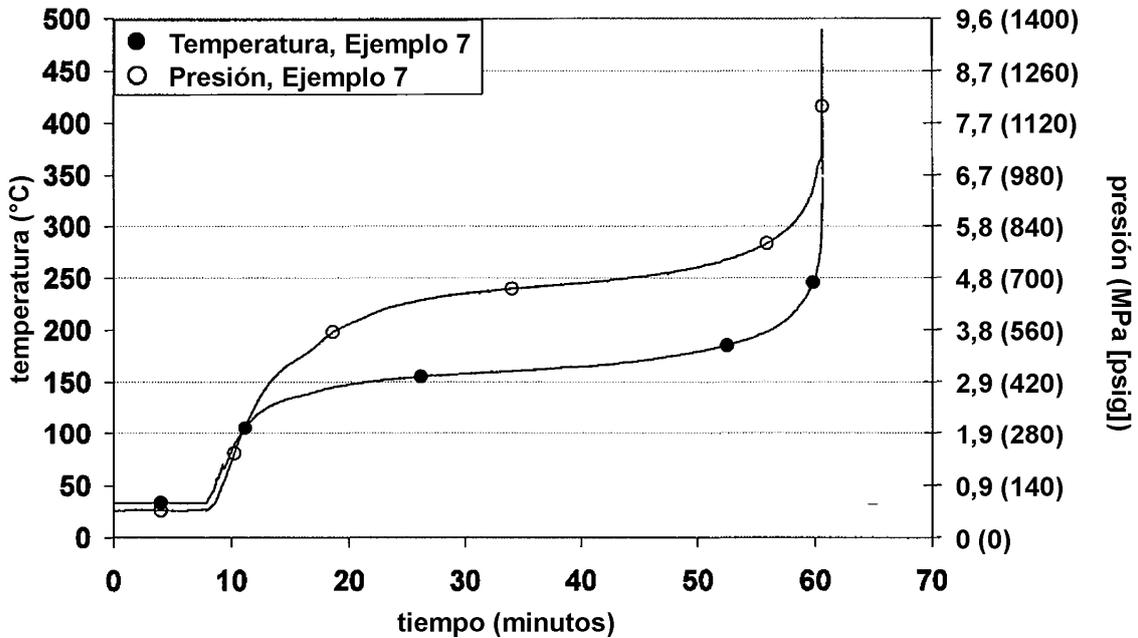


Figura 5.

