



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 340**

51 Int. Cl.:
C08C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04757203 .7**

96 Fecha de presentación : **23.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1648943**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2006**

54 Título: **Retirada de elastómeros insaturados gelificados del equipo de polimerización asociado con su producción.**

30 Prioridad: **28.07.2003 US 490642 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2010

73 Titular/es: **FIRESTONE POLYMERS, L.L.C.**
381 West Wilbeth
Akron, Ohio 44301, US

72 Inventor/es: **Pawlow, James;**
Roggeman, David;
Graves, Daniel;
Hergenrother, William y
Oziomek, James

74 Agente:
Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio

ES 2 341 340 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

Retirada de elastómeros insaturados gelificados del equipo de polimerización asociado con su producción.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere al uso de un agente de desgelificación para retirar el polímero residual del equipo usado para preparar los polímeros.

10 **Antecedentes de la invención**

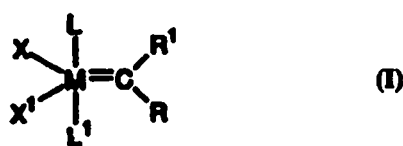
Durante la producción de muchos polímeros, por ejemplo, polímeros de dienos conjugados o copolímeros de dienos conjugados e hidrocarburos aromáticos de vinilo, el polímero residual tiende a quedar pegado en las paredes del reactor de polimerización y en las tuberías asociadas. Este polímero se retira deseablemente para un uso eficaz posterior del equipo. La retirada de este polímero, sin embargo, puede ser difícil debido a que el polímero residual a menudo está gelificado; es decir, está altamente reticulado y puede tener un peso molecular muy alto.

El polímero gelificado convencionalmente se retira mediante un proceso que incluye calentar con vapor el reactor para retirar los hidrocarburos, empleando agua a alta presión para fracturar y separar físicamente el polímero del equipo, drenar el agua y retirar físicamente el polímero gelificado y reacondicionar el reactor. Este proceso puede tardar días en completarse y los reactores pueden estar fuera de servicio hasta dos semanas durante este proceso.

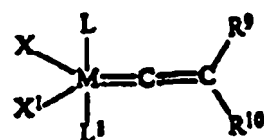
Se han usado catalizadores de metátesis de molibdeno y tungsteno para despolimerizar o fracturar polímeros gelificados y, de esta manera, facilitar su retirada de los reactores de polimerización. Estos compuestos catalíticos se emplean en presencia de un agente de tratamiento de olefina y un disolvente adecuado. También, estos catalizadores son caros y sensibles al aire y a la humedad. Cuando se acopla con el hecho de que cargas típicas incluyen de 5 a aproximadamente 100 partes de catalizador por 100 partes de polímero a retirar, estos catalizadores no han sido tecnológicamente útiles.

La Patente de Estados Unidos N° 5.446.102 describe un proceso para tratar un polímero residual en el equipo de polimerización con catalizadores de carbeno de Mo o W como agentes de desgelificación y un proceso para retirar el polímero residual de los reactores de polimerización. Craig *et al.* (Macromolecules, vol. 34, pág. 7929-7931 (2001)) describe una despolimerización por metátesis de dieno acrílico altamente eficaz usando un catalizador de rutenio que contiene un ligando de carbeno N-heterocíclico y el uso de catalizadores de carbeno de rutenio o osmio en las reacciones de despolimerización de polímeros.

La solicitud de patente Internacional WO 96/04289 describe y analiza compuestos de carbeno de rutenio y osmio que son estables en presencia de diversos grupos funcionales y que pueden usarse para catalizar reacciones de metátesis de olefina. Se describen también los métodos para sintetizar estos compuestos de carbeno. Específicamente, este documento se refiere a compuestos de carbeno de fórmula (I)



en la que: M es Os o Ru; R y R¹ se seleccionan independientemente entre hidrógeno; alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, arilo, carboxilato C₁-C₂₀, alcoxi C₂-C₂₀, alquenoiloxi C₂-C₂₀, alquinoiloxi C₂-C₂₀, ariloxi, alcoxi-carbonilo C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀ o alquilsulfino C₁-C₂₀; cada uno opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₅, halógeno, alcoxi C₁-C₅ o con un grupo fenilo opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅; X y X¹ se seleccionan independientemente entre cualquier ligando aniónico; y L y L¹ son cada uno ligandos de trialquil fosfina donde al menos uno de los grupos alquilo de la fosfina es un alquilo secundario o un cicloalquilo. En una realización preferida, todos los grupos alquilo de la trialquil fosfina son un alquilo secundario o un cicloalquilo. En una realización más preferida, los grupos alquilo son isopropilo, isobutilo, sec-butilo, neopentilo, neofenilo, ciclopentilo o ciclohexilo. La solicitud de Patente Europea EP 1 130 025 A describe compuestos de la fórmula



en la que: M se selecciona entre el grupo que consiste en Os y Ru; R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido y arilo sustituido o no sustituido; X y X¹ se seleccionan independientemente entre cualquier ligando aniónico; y L y L¹ se seleccionan independientemente entre cualquier donador de electrones neutro, y procesos para sintetizarlos.

De esta manera, existe una necesidad en la técnica de un método para retirar el polímero gelificado del equipo del reactor de polimerización.

Sumario de la invención

La invención proporciona un proceso para tratar el polímero residual en el equipo de polimerización, comprendiendo el proceso: combinar polímero residual, disolvente y un agente de desgelificación que comprende un complejo de carbeno de metal de transición penta-coordinado o hexa-coordinado, donde el metal de transición es un miembro del Grupo VIIIA de la Tabla Periódica.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de reacción propuesto que describe el mecanismo mediante el que se cree que procede el agente de desgelificación empleado en esta invención para conseguir los objetivos de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

En general, la presente invención proporciona un proceso para tratar el polímero residual en el equipo de polimerización, comprendiendo el proceso combinar el polímero residual, disolvente si fuera necesario y un agente de desgelificación que comprende un complejo de carbeno de metal de transición penta-coordinado o hexa-coordinado, donde el metal de transición es un miembro del Grupo VIIIA de la Tabla Periódica.

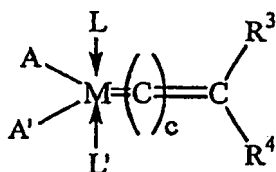
La presente invención incluye también un proceso para retirar un polímero residual de un reactor de polimerización, comprendiendo el proceso las etapas de combinar un polímero residual, disolvente, y un agente de desgelificación que comprende un complejo de carbeno de metal de transición penta-coordinado o hexa-coordinado, donde el metal de transición es un miembro del Grupo VIIIA de la Tabla Periódica, en un reactor de polimerización durante un tiempo suficiente para desgelificar al menos una parte del polímero residual y retirar la al menos una parte del polímero desgelificado, disolvente y agente de desgelificación del reactor.

La presente invención proporciona adicionalmente un proceso para la retirada del polímero residual del equipo de polimerización, que comprende la etapa de combinar un agente de desgelificación que comprende un complejo de carbeno de metal de transición penta-coordinado o hexa-coordinado con el polímero residual, donde el metal de transición es un miembro del Grupo VIIIA de la Tabla Periódica.

El polímero residual puede retirarse del equipo de polimerización empleando un agente de desgelificación y un disolvente. En una realización preferida, el agente de desgelificación incluye un catalizador de metátesis. En una realización preferida, puede usarse cualquier tipo de catalizador de metátesis, sin embargo, se obtienen resultados mejorados cuando el agente de desgelificación incluye un complejo de carbeno de metal de transición. Generalmente, los complejos de carbeno de metal de transición adecuados incluyen un centro de metal cargado positivamente (por ejemplo, en el estado de oxidación +2 o +4) que está penta- o hexa-coordinado.

Preferiblemente, el catalizador incluye un metal de transición del Grupo VIIIA de la Tabla Periódica, de acuerdo con las normas de la IUPAC. Más preferiblemente, el catalizador incluye un catalizador de metátesis basado en rutenio o basado en osmio. Los catalizadores de metátesis de complejo de carbeno basado en rutenio o basado en osmio en ocasiones se denominan catalizadores de Grubbs. Los catalizadores de metátesis de Grubbs se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 5.312.940, 5.342.909, 5.831.108, 5.969.170, 6.111.121, 6.211.391, 6.624.265, 6.696.597 y en las Solicitudes Publicadas de Estados Unidos N° 2003/0181609 A1, 2003/0236427 A1 y 2004/0097745 A9.

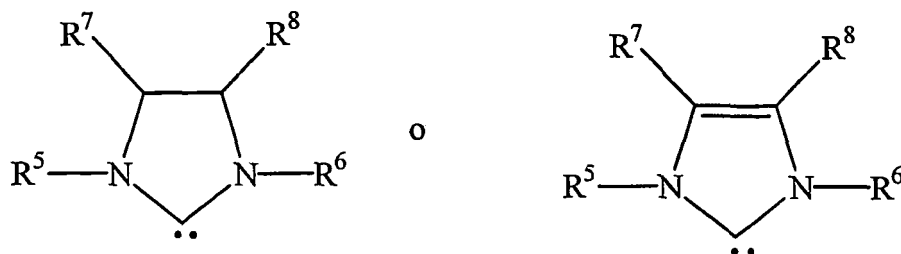
Los catalizadores de metátesis basados en Ru u Os adecuados incluyen compuestos que pueden representarse mediante la fórmula



donde M es rutenio u osmio, cada L y L' comprende independientemente cualquier ligando donador de electrones neutro, cada A y A' comprende independientemente un sustituyente aniónico, R³ y R⁴ comprenden, independientemente, hidrógeno o un grupo orgánico, y c es un número entero de 0 a 5, o donde dos o más de R³, R⁴, L, L', A y A' se combinan para formar un sustituyente bidentado.

ES 2 341 340 T3

Preferiblemente, L y L' comprenden, independientemente, grupos fosfina, fosfina sulfonada, fosfito, fosfinito, fosfonito, arsina, stibnito, éter, amina, amida, imina, sulfóxido, carboxilo, nitrosilo, piridina, tioéter, trizolideno o imidazolideno, o L y L' pueden comprender juntos un ligando bidentado. En una realización L y/o L' comprenden un grupo imidazolideno que puede representarse por las fórmulas

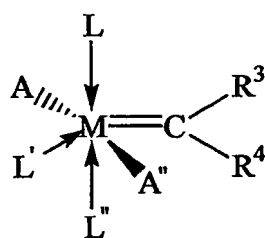


donde R⁵ y R⁶ incluyen, independientemente, alquilo, arilo o arilo sustituido. Preferiblemente, R⁵ y R⁶ incluyen, independientemente, fenilos sustituidos y, más preferiblemente, R⁵ y R⁶ incluyen, independientemente, mesitilo. R⁷ y R⁸ incluyen preferiblemente alquilo o arilo o forman un cicloalquilo y, más preferiblemente, son ambos hidrógeno, o grupos t-butilo o fenilo. Dos o más de R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ pueden combinarse para formar un resto cíclico. Los ejemplos de ligandos de imidazolidina incluyen ligandos de 4,5-dihidro-imidazol-2-ilideno. Preferiblemente, A y A' comprenden, independientemente, halógeno, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, arilo, alcóxido C₁-C₂₀, arilóxido, alcóxicarbonilo C₂-C₂₀, arilcarboxilato, carboxilato C₁-C₂₀, arilsulfonilo, alquilsulfonilo C₁-C₂₀, alquilsulfinilo C₁-C₂₀ y cada ligando está sustituido opcionalmente con un alquilo C₁-C₅, halógeno, alcoxi C₁-C₅ o con un grupo fenilo que está sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅ y A y A' juntos pueden comprender opcionalmente un ligando bidentado.

Cada R³ y R⁴ se selecciona preferiblemente independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, arilo, carboxilato C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi, alcóxicarbonilo C₁-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀ y alquilsulfinilo C₁-C₂₀, cada uno de R³ y R⁴ opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₅, halógeno, alcoxi C₁-C₅ o con un grupo fenilo que está opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₅.

En una realización, L o L' y A o A' pueden combinarse para formar uno o más ligando bidentados. Los ejemplos de este tipo de complejo se describen como catalizador de Clase II en la Patente de Estados Unidos N° 6.696.597. En otra realización, R³ o R⁴ y L o L' y A o A' pueden combinarse para formar uno o más ligando bidentados. Este tipo de complejo en ocasiones se denomina catalizador de Hoveyda o de Hoveyda-Grubbs. Los ejemplos de ligandos bidentados que pueden formarse mediante R³ o R⁴ y L o L' incluyen ligandos de orto-alcoxifenilmetileno.

Otros catalizadores útiles compuestos de carbeno hexa-valentes incluyen aquellos representados por la fórmula



donde M es rutenio u osmio, cada L, L', L'' comprende independientemente cualquier ligando donador de electrones neutro, cada A, A' y A'' comprende independientemente el sustituyente aniónico mencionado anteriormente, y R³ y R⁴ comprenden, independientemente, hidrógeno o un grupo orgánico. De una manera similar al catalizador penta-valente descrito anteriormente, uno o más sustituyentes en el complejo hexa-valente pueden combinarse para formar un sustituyente bidentado.

Los ejemplos de complejos de carbeno basados en rutenio incluyen rutenio, dicloro(fenilmetileno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio, dicloro(fenilmetileno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio, dicloro(3-metil-2-butenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio, dicloro(3-metil-2-butenilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio, dicloro(3-fenil-2-propenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio, dicloro(3-fenil-2-propenilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio, dicloro(etoximetileno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio, dicloro(etoximetileno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio, dicloro(t-butilvinilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio, dicloro(t-butilvinilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio, dicloro(fenilvinilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio, dicloro(fenilvinilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio, [2-(((2,6-bis(metil)etil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina), rutenio, [2-(((2,6-bis(metil)etil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(fenilmetileno)(triciclopentilfosfina), rutenio, [2-(((2,6-bis(metil)etil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina), rutenio, [2-(((2,6-bis(metil)etil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(fenilmetileno)(triciclopentilfosfina).

ES 2 341 340 T3

letil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(3-metil-2-buteniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, [2-(((2,6-bismetiletil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(3-metil-2-buteniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetil-fenil)-2-imidazolidiniliden][2-(((2,6-bismetiletil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(fenilmetilen), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden][2-(((2,6-bismetiletil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(3-metil-2-buteniliden), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](fenilmetilen)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](fenilmetilen)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](3-metil-2-buteniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](3-fenil-2-propeniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetil-fenil)-2H-imidazol-2-iliden](3-fenil-2-propeniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](etoximetilen)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](etoximetilen)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](t-butilviniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](t-butilviniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](fenilviniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-iliden](fenilviniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-dicloro(fenilmetilen)(triclohexilfosfina), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-dicloro(fenilmetilen)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden](3-metil-2-buteniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden](3-fenil-2-propiliden)(triclohexilfosfina), rutenio, dicloro[1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden](3-fenil-2-propiliden)(triclohexilfosfina), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetil-fenil)-2-imidazolidiniliden]-dicloro(etoximetilen)(triclohexilfosfina), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetil-fenil)-2-imidazolidiniliden]-dicloro(etoximetilen)(triclohexilfosfina), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-dicloro(t-butilviniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-dicloro(t-butilviniliden)(triclohexilfosfina), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-dicloro(fenilviniliden)(triclohexilfosfina), y rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-dicloro(fenilviniliden)(triclohexilfosfina).

Los catalizadores de metátesis basados en Ru disponibles en el mercado incluyen rutenio, dicloro(fenilmetilen) bis(triclohexilfosfina) (en ocasiones denominado Catalizador de Grubbs de Primera Generación), rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetil-fenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(fenilmetilen) (triclohexilfosfina) (en ocasiones denominado Catalizador de Grubbs de Segunda Generación), rutenio, dicloro[[2-(1-metiletoxi)fenil]metilen](triclohexilfosfina), (en ocasiones denominado Catalizador de Hoveyda-Grubbs de Primera Generación), y rutenio, [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro[[2-(1-metiletoxi)fenil]metilen], (en ocasiones denominado Catalizador de Hoveyda-Grubbs de Segunda Generación). Estos catalizadores de metátesis basados en Ru están disponibles en Materia Inc. (Pasadena, California).

El polímero residual que se trata incluye el polímero que permanece dentro del equipo de polimerización después de la polimerización. En una realización, el polímero residual permanece después de emplear los procedimientos convencionales para retirar el polímero sintetizado del equipo, tal como lavado con disolvente. Se cree que el polímero residual incluye polímero gelificado o polímero de peso molecular extremadamente alto que no es soluble en los disolventes convencionales. Típicamente, el polímero residual se hincha con disolvente, es rígido y no es fluido.

El peso molecular primario de los polímeros residuales, que se refiere al peso molecular promedio número (M_n) antes de la reticulación y gelificación, puede variar ampliamente. En una realización, el peso molecular primario del polímero residual es de aproximadamente 1 kilogramo por mol (kg/mol) a aproximadamente 10 megagramos por mol (Mg/mol) y preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 500.000 kg/mol.

Preferiblemente, el polímero residual incluye uno o más dobles enlaces reactivos por metátesis. El doble enlace puede ser interno, (es decir, dentro de la estructura básica del polímero) o externo. En una realización preferida, el polímero residual incluye al menos un doble enlace interno reactivo por metátesis, más preferiblemente al menos un doble enlace interno reactivo por metátesis por cada aproximadamente 1000 unidades de monómero e incluso más preferiblemente al menos un doble enlace interno reactivo por metátesis por cada aproximadamente 100 unidades de monómero.

En una realización preferida, el polímero residual incluye insaturación tanto interna como externa. Preferiblemente, el polímero residual incluye al menos un doble enlace externo reactivo por metátesis, más preferiblemente al menos un doble enlace externo reactivo por metátesis por cada aproximadamente 1.000 unidades monoméricas, aún más preferiblemente al menos un doble enlace externo reactivo por metátesis por cada 200 unidades monoméricas y todavía más preferiblemente al menos un doble enlace externo reactivo por metátesis por cada aproximadamente 100 unidades monoméricas. Como alternativa, la cantidad preferida de insaturación externa puede expresarse como al menos aproximadamente el 0,1 por ciento en moles, más preferiblemente al menos aproximadamente el 0,5 por ciento en moles y aún más preferiblemente al menos aproximadamente el 1 por ciento en moles de insaturación externa.

Los polímeros residuales que pueden tratarse de acuerdo con el proceso de la presente invención incluyen polímeros insaturados de monoolefinas cíclicas tales como ciclopentano, homopolímeros de monómeros de dieno conjugado que contienen 4-12 átomos de carbono por molécula, copolímeros de dos o más monómeros de dieno que contienen

ES 2 341 340 T3

de 4-12 átomos carbono por molécula, copolímeros de vinilo, alfa-olefina, o monómeros de etileno con monómeros de dieno que contienen 4-12 átomos de carbono por molécula, copolímeros de monómeros de dieno que contienen 4-12 átomos de carbono por molécula con monómeros aromáticos de vinilo que contienen 8-26 átomos de carbono por molécula y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el polímero residual contiene al menos 5 partes en peso de dieno conjugado por 100 partes en peso del copolímero.

Los ejemplos de polímeros residuales incluyen homopolímeros de butadieno e isopreno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de butadieno-isopreno, copolímeros isopreno-estireno, copolímeros de butadieno-isopreno-estireno, EPDM (copolímeros de etilen propilen dieno), butadieno-acrilonitrilo y goma de butilo.

Se entenderá que el polímero residual puede contener también otras sustancias, tal como impurezas, que están presentes en los reactantes, disolventes u otros ingredientes de la reacción de polimerización, contaminantes del reactor u otro equipo, o aditivos que se añadieron a la mezcla de polimerización. Por ejemplo, los aditivos típicos que se emplean en las reacciones de polimerización incluyen iniciadores de polimerización, catalizadores, antioxidantes, residuos de alquilaluminio, y agentes de terminación de alcohol. En algunas realizaciones, estas y otras sustancias en el polímero residual pueden estar presentes en cantidades de hasta aproximadamente el 5% en peso, posiblemente hasta aproximadamente el 2% en peso y posiblemente hasta aproximadamente el 1% en peso, basado en el peso total de polímero residual.

En una realización, el agente de desgelificación y un disolvente se añaden al equipo de polimerización que contiene el polímero residual para retirar el polímero residual.

El disolvente es preferiblemente un compuesto orgánico y puede ser polar o no polar. En una realización preferida, el disolvente es uno en el que el polímero tratado o desgelificado es soluble. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen tetrahidrofurano, diversos hexanos cíclicos y acíclicos, heptanos, octanos, pentanos, toluenos, xilenos, sus derivados alquilados y mezclas de los mismos. En una realización, cuando el polímero residual contiene cantidades apreciables de polímero de bloque saturado, es preferible que esté presente un disolvente en el que el polímero de bloque saturado sea soluble. De una manera, el proceso de la presente invención difiere de los procesos de la técnica anterior en que el disolvente no tiene que estar altamente purificado. En una realización, el proceso es compatible con un disolvente con al menos un 1% de impurezas. En otra realización, el proceso es compatible con un disolvente con al menos un 2% de impurezas. En otra realización más, el proceso es compatible con un disolvente con al menos un 3% de impurezas. En una realización, una de las impurezas presentes en el disolvente es agua. En otra realización, una de las impurezas presentes en el disolvente es un alcohol. En otra realización, el proceso es compatible con impurezas de menos de aproximadamente 10% de amina. Si se desea, sin embargo, el disolvente puede desgasificarse usando un gas inerte tal como nitrógeno.

El orden de adición de los componentes usado para retirar el polímero residual no es crítico. En una realización, el agente de desgelificación y el disolvente se premezclan y el agente de desgelificación se disuelve o suspende en el disolvente. En otra realización, el agente de desgelificación se premezcla con una pequeña cantidad de disolvente para formar una mezcla concentrada y la mezcla se añade al reactor antes, después o junto con el disolvente adicional. En otra realización más, el agente de desgelificación se añade al reactor o equipo de polimerización como un sólido en polvo. Cuando el agente de desgelificación se añade como un sólido en polvo, puede añadirse antes, después o al mismo tiempo que el disolvente. En una realización, el agente de desgelificación y/o la mezcla de agente de desgelificación/disolvente se añaden al equipo de polimerización como un suministro continuo. Si se desea, el agente de desgelificación puede prepararse *in situ*. Por ejemplo, un compuesto de Ru u Os puede combinarse con un alquino y un ligando apropiado en condiciones de reacción para formar un complejo de carbeno metálico tal como los descritos anteriormente.

La cantidad de agente de desgelificación necesario para tratar el polímero residual no está particularmente limitada y puede variar basándose en la cantidad de polímero residual. En una realización, la cantidad de agente de desgelificación se expresa en términos de milimoles del metal de transición y como una función del polímero residual. Preferiblemente, el agente de desgelificación está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 20 milimoles de metal por 100 gramos de polímero residual, más preferiblemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 15 milimoles, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 milimoles y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 milimoles de metal por 100 gramos de polímero residual.

La cantidad de disolvente usado para tratar el polímero residual no está particularmente limitada y puede variar basándose en la capacidad disponible del reactor u otro equipo de polimerización. La capacidad disponible se refiere al volumen de reactor menos la capacidad que está ocupada por el polímero residual. Preferiblemente, el disolvente o la mezcla de disolvente/agente de desgelificación llena el reactor hasta al menos el 80% de la capacidad disponible del reactor, más preferiblemente hasta al menos aproximadamente el 90% de su capacidad disponible y aún más preferiblemente hasta al menos aproximadamente el 95% de su capacidad disponible. En una realización, cuando el equipo de polimerización es un reactor que funciona a presión durante el proceso de desgelificación, el disolvente o la mezcla de disolvente/agente de desgelificación no llena completamente el reactor.

En una realización, el agente de desgelificación se premezcla con una pequeña cantidad de disolvente para formar una mezcla concentrada, que puede ser una solución o suspensión. La mezcla concentrada puede prepararse

ES 2 341 340 T3

se simplemente mezclando el agente de desgelificación con un disolvente. En una realización preferida, la mezcla concentrada incluye de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 75% en peso de agente de desgelificación, preferiblemente de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 50% en peso de agente de desgelificación y más preferiblemente de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 25% en peso de agente de desgelificación, basado en el peso total de la mezcla concentrada.

Una vez que tanto el agente de desgelificación como el disolvente se ha añadido al equipo de polimerización y mezclado, la cantidad de agente de desgelificación en la mezcla de disolvente/agente de desgelificación en el reactor, incluye preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 300 mmol de metal por un metro cúbico de disolvente (mmol/m^3), más preferiblemente de aproximadamente 1 mmol/m^3 a aproximadamente 100 mmol/m^3 y aún más preferiblemente de aproximadamente 10 mmol/m^3 a aproximadamente 50 mmol/m^3 .

El espacio de cabeza del reactor se refiere aquella parte del reactor que no está llena con el polímero residual, agente de desgelificación o disolvente. Preferiblemente, el espacio de cabeza no contiene oxígeno. En una realización preferida, el reactor se purga con un gas inerte tal como nitrógeno antes de la adición del agente de desgelificación o la mezcla de disolvente/agente de desgelificación.

Preferiblemente, el agente de desgelificación y el disolvente se añaden al reactor en condiciones ambiente. En una realización preferida, el reactor se presuriza entonces con un gas inerte, tal como un nitrógeno. Preferiblemente, el reactor se presuriza de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,2 milipascales (mPa) y más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,0 mPa.

Durante el proceso de desgelificación, la temperatura interna del reactor medida es preferiblemente de aproximadamente menos 20°C a aproximadamente 120°C, más preferiblemente de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C, aún más preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 70°C.

La mezcla de disolvente/agente de desgelificación se hace circular preferiblemente a través del reactor y opcionalmente a través de las tuberías asociadas para potenciar el contacto entre la mezcla y el polímero residual. Esto se consigue preferiblemente dentro de un sistema de bucle cerrado. En una realización preferida, la mezcla está agitada o removida.

La cantidad de tiempo que el disolvente/agente de desgelificación se mantiene en el reactor, que puede denominarse como tiempo de contacto, no está limitada particularmente. En general, el tiempo de contacto debería ser suficiente para que el polímero residual se fracture o despolimerice (es decir, se desgelifique) de manera que se hace soluble miscible con el disolvente, pudiendo variar este tiempo dependiendo del espesor y constitución química del polímero residual. Preferiblemente, el tiempo de contacto es de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 48 horas, más preferiblemente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas y más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 horas.

El progreso del proceso de desgelificación puede controlarse mediante numerosos métodos. Por ejemplo, puede controlarse el caudal de los ingredientes que circulan a través del reactor. Cuando existen cantidades significativas de polímero gelificado dentro del reactor y las tuberías, el caudal se ve afectado negativamente. El caudal, por lo tanto, es inversamente proporcional a la cantidad de polímero gelificado dentro del equipo, y puede usarse para indicar el bloqueo debido a la presencia de polímero residual.

En otra realización, se controla la presión necesaria para bombear la mezcla a través del reactor. Generalmente, a medida que el polímero gelificado se degrada en componentes fluidos y solubles, la cantidad de presión necesaria para bombear los ingredientes a través del reactor y tuberías asociadas disminuirá y finalmente alcanzará una meseta, indicando la retirada de al menos una parte del polímero residual.

En otra realización más, se controla la fuerza necesaria para agitar los ingredientes dentro del reactor. Típicamente la fuerza requerida para hacer girar el agitador aumentará a medida que el polímero residual se desgelifica y se disuelve en el disolvente y alcanzará una meseta, indicando la retirada de al menos un parte del polímero gelificado.

Un método adicional para controlar el progreso del proceso de desgelificación es mediante la medición periódica del porcentaje de sólidos de una muestra de la mezcla de disolvente/agente de desgelificación tomada del reactor. La cantidad de sólidos en el disolvente aumentará a medida que el polímero se desgelifica y alcanzará una meseta a medida que se retira el polímero residual.

En una realización preferida, las cadenas de polímero del polímero residual se degradan por una reacción de metátesis y el peso molecular del polímero residual disminuye. Preferiblemente, el polímero desgelificado tiene un peso molecular promedio en número de menos de aproximadamente 300 kg/mol, más preferiblemente menos de aproximadamente 200 kg/mol, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 100 kg/mol.

Una vez que el polímero residual se ha disuelto en la mezcla de disolvente/agente de desgelificación, puede retirarse del reactor por medios convencionales. En una realización preferida, la mezcla de disolvente que contiene el polímero de desgelificación se bombea fuera del reactor. Si se desea la separación del agente de desgelificación del polímero, puede realizarse usando métodos bien conocidos en la técnica.

ES 2 341 340 T3

No es necesario tratar el reactor después del proceso de limpieza de esta invención. Esto es cierto a pesar del hecho de que el reactor puede usarse posteriormente junto con catalizadores sensibles tales como sistemas catalíticos aniónicos o de coordinación. Independientemente de ello, pueden realizarse etapas para retirar el agente de desgelificación residual del reactor o inactivar el agente de desgelificación. Por ejemplo, el reactor y las líneas de suministro pueden purgarse con uno o más lavados con disolvente. O, un agente tal como alquil aluminio (por ejemplo, triisobutil aluminio) puede añadirse al reactor. En una realización, el agente de neutralización (es decir, trialquil aluminio) se disuelve en un disolvente, que se hace circular a través del reactor y las líneas de suministro.

Los procesos de desgelificación de la técnica anterior a menudo requerían el uso de aditivos de olefina, en ocasiones denominados agentes de tratamiento de olefina. Aunque no es necesario para el presente proceso, estos aditivos pueden emplearse si se desea. Los aditivos de olefina típicamente incluyen mono- y polienos acíclicos no conjugados, no terciarios, que tienen al menos 2 átomos de carbono por molécula, incluyendo cicloalquilo, cicloalqueno y derivados de arilo de los mismos; mono- y polienos cíclicos que tiene al menos 4 átomos de carbono por molécula incluyendo derivados de alquilo y arilo de los mismos, mezclas de las olefinas anteriores; y mezclas de etileno y las olefinas anteriores. Los agentes de tratamiento de olefina útiles incluyen olefinas acíclicas que tienen de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y olefinas cíclicas que tienen de 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula. Las olefinas no terciarias son aquellas olefinas que tienen al menos un doble enlace, donde los átomos de carbono que están unidos entre sí mediante el doble enlace están unidos también al menos a un átomo de hidrógeno.

Algunos ejemplos específicos de olefinas acíclicas adecuadas para las reacciones de esta invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 1,4-hexadieno, 2-hepteno, 1-octeno, 2,5-octadieno, 2-noneno, 1-dodeceno, 2-tetradeceno, 1-hexadeceno, 3-metil-1-buteno, 1-fenil-2-buteno, 4-octeno, 3-eicoseno, 3-hepteno, 3-hexeno, 1,4-pentadieno, 1,4,7-dodecatrieno, 2-metil-4-octeno, 4-vinilciclohexeno, 1,7-octadieno, 1,5-eicosadieno, 2-triaconteno, 2,6-dodecadieno, 1,4,7,10,13-octadecapentaeno, 8-ciclopentil-4,5-dimetil-1-deceno, 6,6-dimetil-1,4-octadieno, estireno, estirenos sustituidos y mezclas de los mismos.

Algunos ejemplos específicos de olefinas cíclicas adecuadas para las reacciones de esta invención son ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno, 5-n-propilcicloocteno, ciclodeceno, ciclo-dodeceno, 3,3,5,5-tetrametilciclononeno, 3,4,5,6,7-pentaetilciclodeceno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, 1,4,7,10-ciclododecatetraeno, 6-metil-6-etilciclooctadieno-1,4, y mezclas de los mismos.

Más frecuentemente se emplean olefinas de menor peso molecular tales como etileno, propileno, butenos, pentenos y hexenos, aunque la elección de la olefina está gobernada por el tipo de polímero de dieno tratado y los resultados deseados. Un agente de tratamiento de olefina preferido es 2-buteno.

Ventajosamente, cuando el polímero residual incluye insaturación externa, el proceso de desgelificación de la presente invención puede realizarse en ausencia de aditivos de olefina. De esta manera, aunque los aditivos de olefina pueden añadirse opcionalmente al reactor, en una realización preferida, la cantidad de aditivos de olefina está limitada. Preferiblemente, la cantidad de olefina añadida al reactor es menor del 10% en peso, basado en el peso total del polímero residual, más preferiblemente menor de aproximadamente el 5%, aún más preferiblemente menor de aproximadamente el 2%, aún más preferiblemente menor de aproximadamente el 1%. En una realización, el reactor carece de aditivo de olefina.

Sin desear quedar ligado a teoría particular alguna, se cree que el agente de desgelificación empleado en esta invención reacciona con el polímero residual mediante metátesis de olefina. El polímero residual, de esta manera, cambia de una manera que facilita su retirada del equipo de polimerización. Este cambio se denomina desgelificación. Un mecanismo propuesto para este cambio se muestra en la Figura 1. Es decir, que una manera en la que el agente de desgelificación funciona es aquella en la que el complejo de carbeno de metal de transición interacciona con la insaturación del polímero dentro del polímero residual y efectúa un intercambio de enlace que da como resultado la rotura de la cadena del polímero en segmentos más cortos o más solubles (es decir, despolimerización o fracturación).

Específicamente, se cree que el complejo de carbeno de metal interacciona con la insaturación de vinilo o insaturación de la estructura básica dentro del polímero residual para formar un intermedio reactivo con el complejo de metalociclobutano. La reacción adicional da como resultado la fragmentación de la cadena del polímero. Por ejemplo, en el esquema mostrado en la Figura 1, el carbeno y el polímero se asocian (en A) para formar un metalociclobutano y ocurre una reacción de intercambio de metátesis (en B) para romper el polímero original. Cabe destacar, que se forma una nueva unidad de carbeno metálico ($[M]=C$) en uno de los fragmentos poliméricos (el fragmento polimérico está rodeado por un círculo en la Figura 1). Posteriormente, ocurre una reacción de intercambio de metátesis entre la nueva unidad de carbeno metálico y una insaturación externa próxima dentro del polímero, provocando que se forme un miembro cíclico al final del fragmento polimérico y liberando una unidad de carbeno metálico para que reaccione adicionalmente. En algunas realizaciones, se cree que los polímeros de alto peso molecular y las redes poliméricas gelificadas se reducen a fragmentos poliméricos de menor peso molecular, o se convierten en sustancias más solubles.

Dicho de otra manera, se cree que el agente de desgelificación empleado en este documento cicla dobles enlaces dentro de un polímero insaturado por interacción con los dobles enlaces de la insaturación externa. Esto rompe la larga red del polímero de dieno no fluido, sustancialmente sólido, para producir polímeros más cortos y más fluidos capaces de drenar hacia fuera del reactor bajo la influencia de la gravedad o al menos técnicas de lavado intensivo menos laboriosas.

ES 2 341 340 T3

Como los expertos en la materia entenderán fácilmente, cuando se añade olefina para ayudar en la limpieza de los reactores, se cree que los mecanismos para alterar el peso molecular del polímero residual transcurren mediante una reacción de metátesis cruzada clásica.

5 El proceso de la presente invención puede reducir la necesidad de tratamiento con vapor convencional, limpieza con agua a alta presión y re-acondicionamiento del reactor de polimerización antes de usar el reactor para reacciones de polimerización posteriores. Cuando las reacciones de polimerización alternan entre polimerización iniciada aniónicamente e iniciación por catalizador de Ziegler o viceversa, generalmente no se requerirá el re-acondicionamiento después de realizar la despolimerización de acuerdo con esta invención. Ventajosamente, las reacciones de polimerización adicionales pueden realizarse opcionalmente sin necesidad de enjuagar el reactor con un disolvente apropiado. También, el agente de desgelificación empleado en esta invención puede usarse inmediatamente después de la polimerización sin necesidad de inactivar el catalizador de polimerización.

15 El proceso de esta invención puede emplearse para limpiar reactores de polimerización, incluyendo aquellos usados en polimerización discontinua, polimerización semi-discontinua, polimerización continua y polimerización semi-continua. Pueden limpiarse también las tuberías asociadas con los reactores de polimerización. También, el proceso de esta invención puede usarse para retirar el polímero residual del equipo de procesamiento de polímero, tal como extrusoras y mezcladoras.

20 En algunas realizaciones, el tiempo que se tarda en limpiar un reactor puede reducirse a menos de 24 horas. El proceso de desgelificación no compromete el reactor y, por lo tanto, las etapas de re-acondicionamiento laboriosas empleadas en la técnica anterior típicamente pueden evitarse. También, la eficacia inesperada del agente de desgelificación empleado en esta invención para retirar el polímero residual de los reactores de polimerización permite una limpieza eficaz a niveles menores del agente de desgelificación. Esto se traduce en muchos beneficios, incluyendo menos contaminación y una eficacia económica mejorada. Adicionalmente, no se requiere la adición de olefina. Aún adicionalmente, el agente de desgelificación es eficaz en presencia de muchos aditivos, impurezas y contaminantes.

Para demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y ensayado los siguientes ejemplos.

30 **Parte experimental**

Ejemplo 1

35 La desgelificación se realizó en un reactor que tenía una capacidad volumétrica equivalente a 50,0 kilogramos (kg) de hexanos a temperatura ambiente. Se realizó una comprobación de volumen después de que polibutadieno catalizado con níquel se sintetizara en el reactor, indicando un volumen libre de 48,2 kg y un volumen de gel hinchado con disolvente de aproximadamente 1,8 kg de hexanos. El reactor se llenó casi hasta su capacidad con hexanos secos. Se preparó una suspensión de 0,5 gramos (g) de dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)benciliden rutenio (IV), en 200 mililitros (ml) de ciclohexano purgado con nitrógeno, seco. La suspensión de disolvente/agente de desgelificación se añadió al reactor a través de un puerto de inyección y se mezcló con el disolvente que ya estaba presente. La mezcla se agitó usando un agitador y se calentó a 65°C durante 16 horas. Después de este periodo, los contenidos del reactor se vaciaron y se realizó una nueva comprobación de volumen en el reactor, que indicaba 50,0 kg de hexanos. Después de la comprobación de volumen, los contenidos del reactor se vaciaron y el reactor se devolvió al servicio. Después, polibutadieno catalizado con neodimio se polimerizó satisfactoriamente en el reactor.

45 Ejemplo 2

50 Después de realizar una reacción de síntesis de polibutadieno catalizado con neodimio, se encontró que la tubería que conducía desde el reactor de polimerización se había obturado parcialmente. Como resultado, se observó una presión excesiva en el sistema cuando el material se bombeaba a través de la misma. La tubería se llenó con ciclohexano purgado con nitrógeno, seco. Una suspensión de 2 g de dicloruro de triciclohexilfosfina[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden][bencilidin]rutenio (IV), en 500 ml de ciclohexano purgado con nitrógeno, seco, se añadió al suministro de la tubería. La suspensión de disolvente/agente de desgelificación se bombeó a través del sistema en un bucle continuo a temperatura ambiente. En 3 horas, la presión de la tubería había caído a 138 kilopascales (kPa) y el filtro de la línea de disolvente se llenó con un residuo de polímero y material particulado del catalizador de polimerización. El filtro se aclaró, y el proceso de recirculación continuó. En 90 minutos, se observó otra caída de presión de 69 kPa, reduciendo la presión de la tubería a las presiones operativas normales.

60 Ejemplo 3

Después de sintetizar polibutadieno catalizado con níquel, el volumen libre del reactor de polimerización bajó de 49,4 a 37,6 kg de hexanos. El reactor se llenó con hexanos y una solución de 2 g de dicloruro de triciclohexilfosfina [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden][bencilidin]rutenio (IV), en 400 ml de tolueno purgado con nitrógeno, seco, se añadió a través de un puerto de inyección. Los contenidos del reactor se calentaron a 57°C y se agitaron durante 20 horas. Durante el proceso de desgelificación, el contenido de sólidos de los hexanos aumentó del 0,5 al 3,7%, indicando la presencia de polímero residual solubilizado. Después de que los contenidos del reactor se secaran, el reactor se llenó con hexanos limpios nuevos. La nueva comprobación de volumen dio 49,3 kg de hexanos y el reactor se devolvió al servicio.

ES 2 341 340 T3

Ejemplo 4

Se encontró que un reactor de polimerización con una comprobación de volumen de 16,4 kg de hexanos contenía gel después de un proceso de síntesis de polibutadieno catalizado con neodimio. El reactor contenía un 17% en volumen de un gel hinchado con disolvente y el volumen libre se redujo a 13,6 kg de hexanos. Un gramo de dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)benciliden rutenio (IV) se añadió al reactor como una suspensión en hexanos. Los contenidos del reactor se calentaron a 40°C durante 18 horas mientras se agitaba. Después de este periodo de tiempo, los contenidos del reactor se drenaron y se realizó una nueva comprobación de volumen que indicaba que el reactor se había se desgelificado completamente (16,4 kg de hexanos). El reactor se lavó después abundantemente con hexanos calientes y se devolvió al servicio. La goma de estireno-butadieno catalizada con litio se sintetizó entonces satisfactoriamente en el recipiente.

Ejemplo 5

Se sintetizó polibutadieno catalizado con neodimio en un reactor de polimerización de 24,6 litros (6,5 galones) (16,4 kg de hexanos). Una vez completado el proceso, se determinó mediante una comprobación de volumen (13,1 kg de hexanos) que el reactor contenía aproximadamente un 20% de gel hinchado con disolvente. Se añadió un gramo de dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)benciliden rutenio (IV) al reactor como una suspensión en hexanos. Los contenidos del reactor se calentaron a 40°C durante 24 horas mientras que se agitaba. Después de este periodo de tiempo, los contenidos del reactor se drenaron y se realizó una nueva comprobación de volumen, indicando que el reactor se había desgelificado completamente (16,4 kg de hexanos). El reactor se lavó después abundantemente con hexanos calientes y se devolvió al servicio. El polibutadieno catalizado con neodimio se sintetizó entonces satisfactoriamente en el recipiente.

Ejemplo 6

Un reactor de polimerización con un volumen interno equivalente a 16,4 kg de hexanos se utilizó para preparación de goma de estireno-butadieno catalizado con litio. Una vez completado el proceso, se realizó una comprobación de volumen en el reactor. Se encontró que el volumen libre era equivalente a 12,3 kg de hexano, estando el resto del volumen ocupado por el gel hinchado con disolvente. Un gramo de dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)benciliden rutenio (IV) se añadió al reactor como una suspensión en hexanos. Los contenidos del reactor se calentaron a 45°C durante 24 horas mientras se agitaba. Después de este periodo de tiempo, los contenidos del reactor se drenaron y se realizó una nueva comprobación de volumen, que indicaba que el reactor se había desgelificado completamente (16,4 kg de hexanos). El reactor se lavó después abundantemente con hexanos calientes y se devolvió al servicio. La goma de estireno-butadieno catalizada con litio se sintetizó entonces satisfactoriamente en el recipiente.

Ejemplo 7

La desgelificación se realizó en un reactor que tenía una capacidad volumétrica equivalente a 49,0 kilogramos (kg) de hexanos a temperatura ambiente. Se realizó una comprobación de volumen después de que polibutadieno catalizado con níquel se sintetizara en el reactor, indicando un volumen libre de 40,8 kg en un volumen de gel hinchado con disolvente de aproximadamente 8,2 kg de hexanos. El reactor se llenó casi hasta su capacidad con hexanos secos. Se preparó una suspensión de 2 gramos (g) de dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)benciliden rutenio (IV), en 830 mililitros (ml) de ciclohexano purgado con nitrógeno, seco. La suspensión de disolvente/agente de desgelificación se añadió al reactor a través de un puerto de inyección y se mezcló con el disolvente que ya estaba presente. La mezcla se agitó usando un agitador y se calentó a 31°C durante aproximadamente 2 horas. La temperatura del reactor se aumentó entonces durante aproximadamente 2,5 horas para desactivar el agente de desgelificación. Después de este periodo, se añadieron 300 ml de alcohol triisobutílico y la temperatura del reactor se redujo. Los contenidos del reactor se vaciaron y se realizó una nueva comprobación de volumen en el reactor, que indicó 49,0 kg de hexanos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar el polímero residual en un equipo de polimerización que comprende:

combinar el polímero residual, el disolvente y un agente de desgelificación que comprende un complejo de carbeno de metal de transición penta-coordinado o hexa-coordinado, donde el metal de transición comprende un miembro del Grupo VIIIA de la Tabla Periódica.

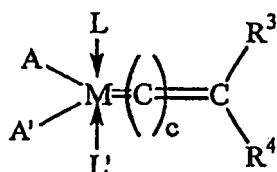
2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende:

combinar el polímero residual, el disolvente y el agente de desgelificación en un reactor de polimerización durante un tiempo suficiente para desgelificar al menos una porción del polímero residual;

retirar al menos una porción del polímero desgelificado, el disolvente y el agente de desgelificación del reactor.

3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, donde el agente de desgelificación comprende un agente de desgelificación basado en rutenio o basado en osmio.

4. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, donde el agente de desgelificación puede representarse por la fórmula



donde M es rutenio u osmio, cada L y L' comprende, independientemente, cualquier ligando donador de electrones neutro, cada A y A' comprende, independientemente, un sustituyente aniónico, R³ y R⁴ comprenden, independientemente, hidrógeno o un grupo orgánico, y c es un número entero de 0 a 5, o donde dos o más de R³, R, L, L', A y A' se combinan para formar un sustituyente bidentado.

5. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, donde la cantidad de agente de desgelificación comprende de 0,001 a 20 milimoles de metal por 100 gramos de polímero residual.

6. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, donde el polímero residual incluye al menos un doble enlace externo reactivo por metátesis por cada 1.000 unidades de monómero.

7. El proceso de la reivindicación 6, donde el proceso carece de olefina añadida.

8. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, donde el agente de desgelificación comprende un catalizador de metátesis de tipo Grubbs o Hoveyda-Grubbs.

9. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, donde el proceso comprende adicionalmente la etapa de premezclar el agente de desgelificación y una porción del disolvente antes de combinar el polímero residual, el disolvente y el agente de desgelificación.

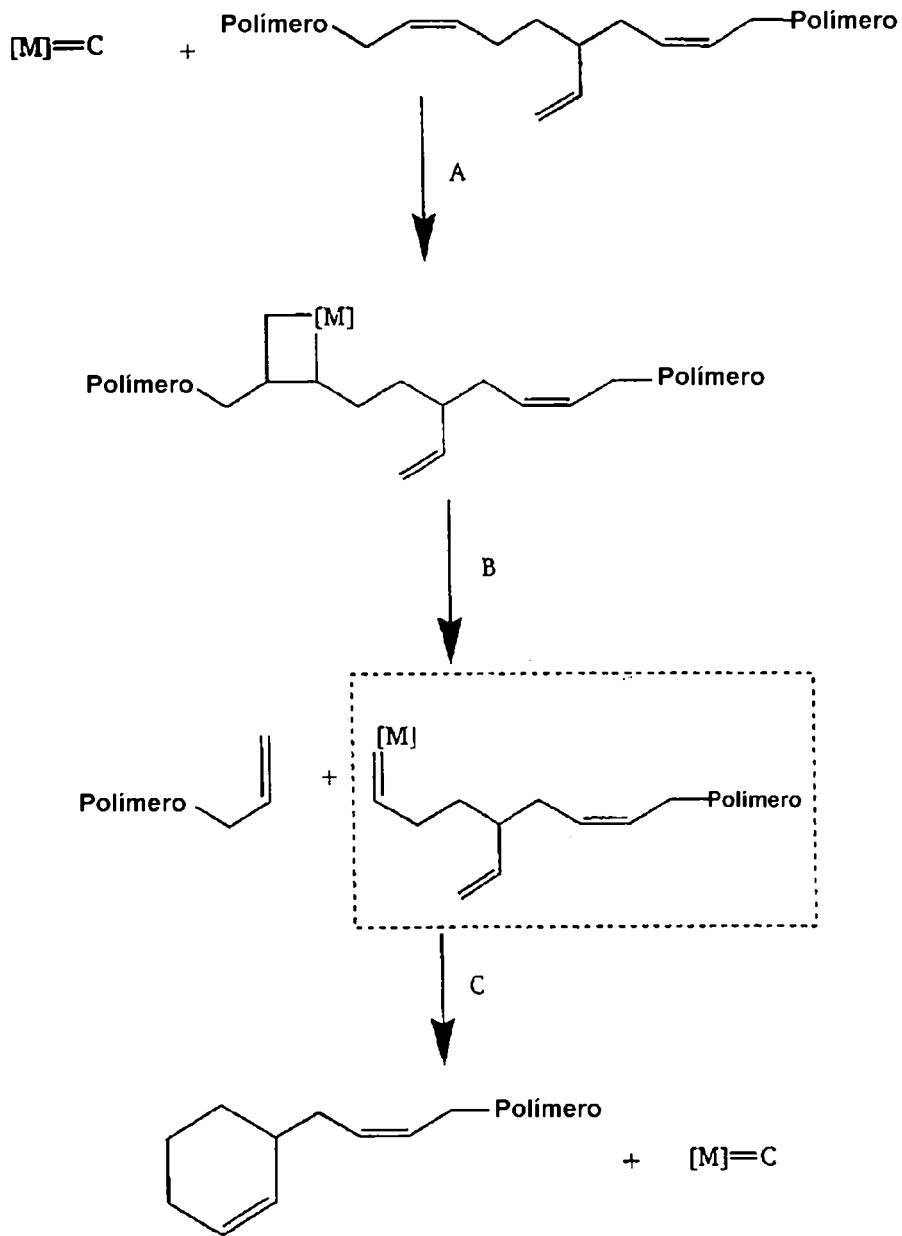


Fig. 1