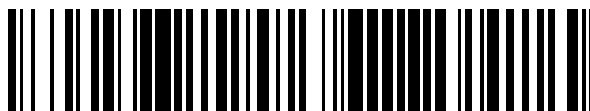


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 757**

51 Int. Cl.:

C08C 19/02 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2008 PCT/EP2008/004396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2008 WO08151741**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2008 E 08758961 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2158225**

54 Título: **Proceso para la hidrogenación parcial de copolímeros de dieno conjugado-vinil areno aleatorios**

30 Prioridad:

15.06.2007 IT MI20071210

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

09.10.2019

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**VIOLA, GIAN, TOMMASO;
SODDU, LUCA y
ZINNA, MARIANNA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 726 757 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la hidrogenación parcial de copolímeros de dieno conjugado-vinil areno aleatorios

5 La presente invención se relaciona con un proceso para la hidrogenación de copolímeros de dieno conjugado-vinil areno aleatorios, en particular estireno/butadieno, tanto lineales como ramificados, preparados en solución mediante polimerización iniciada por derivados de organolitio en la presencia de un agente de aleatorización particular, es decir, éter etílico de metanol tetrahidrofurano (THFA-etilo).

10 El término "copolímero de estireno-butadieno aleatorio" indica copolímeros de estireno-butadieno en los que el contenido de estireno en la forma de bloques con respecto al estireno unido es de aproximadamente 10% o menos, según se midió con el método de descomposición oxidativa, descrito por IM. Kolthoff et al. J. Polymer Science, vol. 1 página 429 (1946) o, más recientemente, por Viola et. al. (Sequence distribution of styrene-butadiene copolymers by ozonolysis, HPLC (high performance liquid chromatography and gas chromatographic-mass spectrometric techniques, J Chromatography A, 117 (1994).

En la siguiente descripción, se hará referencia al estireno como vinil areno típico y al butadieno como un dieno conjugado típico, sin limitarnos a estos compuestos.

20 Se sabe que en la copolimerización iniciada por derivados de organolitio, en un solvente inerte y en la ausencia de especies polares, debido a la preferencia del butadieno de la homopolimerización en curso, el estireno no participa en la reacción hasta la conversión casi completa del monómero dieno; este comportamiento provoca la formación de un copolímero de bloque del tipo p(butadieno)-co(polibutadieno-poliestireno)-p(estireno), en lugar de un copolímero en el que el monómero vinil-aromático se distribuye homogéneamente a lo largo de la cadena molecular; en este último caso el copolímero se define como "aleatorio". La parte de copolímero entre los dos bloques de polibutadieno y estireno consiste en una porción que tiene una composición cada vez más rica en uno de los dos monómeros, la llamada unión "cónica", cuyas dimensiones se determinan por razones cinéticas. Las características de este tipo de materiales son las típicas de los copolímeros de bloque en lugar de las de un copolímero aleatorio, y esto hace que su uso sea inadecuado en la industria de los neumáticos.

30 También se sabe que la presencia en solución de ciertas sustancias polares apróticas particulares, llamadas "modificadores", causa una modificación en la microestructura del homopolímero de polidieno (o copolímero) cuando se lleva a cabo la polimerización, iniciada por alquilos de litio en una mezcla de dieno y monómeros vinil aromáticos. El término microestructura de la cadena de dieno indica la forma diferente en que el comonómero de dieno se puede disponer en la macromolécula, es decir, en la forma 1,4-cis, 1,4-trans o 1,2; esta última estructura también se mencionará aquí como unidad de vinilo. En particular, en el caso de la homopolimerización de butadieno, el uso de modificadores provoca un aumento en el contenido de la unidad 1,2, mientras que en el caso de un copolímero de estireno-butadieno aleatorio, además del aumento mencionado anteriormente en la unidad 1,2, el efecto principal es el de una mejor distribución del monómero vinil aromático a lo largo de la cadena molecular. Los modificadores consistentes en éteres son preferidos entre los adoptados en la industria del caucho; los modificadores del tipo amínico bien conocido, han sido abandonados debido a problemas toxicológicos y ambientales. La concentración óptima del "modificador" para obtener un polímero de estireno-dieno aleatorio depende de varios factores, entre los que se incluyen principalmente su estructura química, la temperatura de reacción y la cantidad de estireno que reacciona con el monómero de dieno. En general, los modificadores pierden progresivamente su capacidad de distribuir aleatoriamente estireno a lo largo de la cadena molecular con un aumento de la temperatura. Con referencia a las características fisicoquímicas de los modificadores que pertenecen al grupo de éteres, existen dos grupos diferentes, dependiendo de la estructura y el comportamiento con respecto al catión (típicamente Li⁺). Los compuestos que pertenecen al primer grupo ejercen una acción de solvatación con respecto al centro activo debido a la polaridad única de la molécula que, como no tiene al menos dos sitios adecuados para unirse al catión, no ejerce una acción quelante, mientras que los que pertenecen al segundo grupo ejercen una acción quelante con respecto al catión. El resultado es que los modificadores que pertenecen al primer grupo deben usarse en una proporción molar alta con respecto al litio (típicamente la proporción molar éter: Li varía de 100 a 1.000), mientras que los que pertenecen al segundo grupo se usan en una proporción molar que varía de 0,5 a 10. En todos los casos, la proporción está en relación con la temperatura de polimerización además de la microestructura y la composición deseada. THF es el representante típico de los modificadores del primer grupo, mientras que entre los que pertenecen al segundo grupo, 2,2-bi(2-oxolanil)propano (descrito en los documentos US-A-4,429,090 y US-A-4,429,091) se mencionan como ejemplo no limitativo.

60 En la práctica, la principal diferencia entre los dos grupos de modificadores mencionados anteriormente, consiste específicamente en la cantidad necesaria para obtener el mismo efecto de promoción y aleatorización del vinilo. La diferencia en el uso de los dos tipos de modificadores está representada por el hecho de que, cuando se usan modificadores pertenecientes al primer grupo (modificadores de solvatación), las reacciones de terminación del centro activo se aceleran, debido a las reacciones ácido-base entre el último y el éter, principalmente debido al mayor porcentaje de este último. Por esta razón, la industria del caucho está interesada en encontrar modificadores quelantes que, cuando se usan en cantidades mucho menores que los modificadores de solvatación, minimizan las reacciones de terminación de los centros activos cuyo efecto negativo se aclarará a continuación.

Una ventaja adicional que se deriva del uso de modificadores quelantes es que su mayor punto de ebullición con respecto al solvente facilita la separación del mismo solvente por destilación, lo que permite cambios de producción rápidos en la misma línea de producción.

5 La solicitud de patente pendiente en tramitación en nombre del mismo solicitante, MI 06 A 00385 describe la preparación en continuo de copolímeros de estireno/butadieno lineales aleatorios en la presencia de un agente quelante particular, 2-metoxietil tetrahidrofurano (THFA-etilo).

10 El uso del éter quelante anterior permite mejoras considerables con respecto a los agentes quelantes utilizados anteriormente, ya que el 2-metoxietil tetrahidrofurano (THFA-etilo) garantiza un compromiso óptimo entre la capacidad de distribuir aleatoriamente el monómero aromático y mantener una alta persistencia de los terminales de cadena polimérica, incluso a temperaturas superiores a 70°C.

15 El documento US-A-6,858,683 divulga la preparación de copolímeros de estireno/butadieno ramificados al azar, también sintetizados en presencia de THFA-etilo. Más detalles sobre este proceso serán proporcionados más adelante.

20 El documento EP0816382 divulga un proceso para la hidrogenación parcial de un copolímero de SBS de bloque que comprende hacer reaccionar el copolímero disuelto en ciclohexano con hidrógeno en la presencia de dicloruro de dicitlopentadienil titanio y diisobutilmagnesio.

25 Como se conoce en el estado de la técnica, los copolímeros de vinil areno/dieno conjugado aleatorios pueden someterse a hidrogenación parcial de los dobles enlaces de dieno. La hidrogenación anterior se efectúa normalmente con hidrógeno, en la presencia de un complejo de titanio, preferiblemente dicloruro de dicitlopentadienil titanio y uno o más agentes alquilantes seleccionados de alquilos de litio, alquilos de aluminio y alquilos de magnesio, preferiblemente alquilos de litio.

30 Se ha encontrado que la hidrogenación parcial de los copolímeros anteriores (es decir, tanto copolímeros lineales como ramificados sintetizados en la presencia de THFA-etilo) se lleva a cabo en la presencia del complejo de titanio y el agente alquilante más común, es decir, alquilo de litio, tiene inconvenientes bastante significativos. Se han observado considerables variaciones en el peso molecular debido a las reacciones del parásito activas bajo condiciones de baja concentración de hidrógeno, como se puede producir en la hidrogenación parcial de una solución polimérica, altamente viscosa debido a la concentración y alto peso molecular del copolímero en solución. También se ha encontrado que la presencia de alquilo de litio como agente alquilante siempre provoca aumentos en el índice de polidispersividad (Mw/Mn) para cualquier intervalo de presión, es decir, de 0 a 2,000 kPa, en particular a bajas presiones. Bajo las condiciones experimentales adoptadas, se ha observado que el aumento en el Mw/Mn está asociado con una reducción en la viscosidad de Mooney, lo que demuestra la prevalencia de reacciones de escisión molecular con respecto a las reacciones de ramificación. Es obvio que las reacciones de escisión generan una fracción de polímero de poco uso en la formación, después de la vulcanización, de una red elástica, con el consecuente deterioro de las propiedades mecánicas y dinámicas del producto vulcanizado.

45 Se ha encontrado ahora que solo el uso de alquilos de magnesio como agentes alquilantes permite superar los inconvenientes mencionados anteriormente, incluso bajo condiciones de baja presión de hidrógeno.

50 De acuerdo con esto, la presente invención se relaciona con un proceso para la hidrogenación parcial de tanto copolímeros de dieno conjugado-vinil areno aleatorios lineales como ramificados, donde el término ramificado indica copolímeros en los que las macromoléculas se unen entre sí por medio de enlaces carbono-carbono y en los que las ramificaciones incorporan principalmente cadenas de peso molecular alto o muy alto, preparándose en solución los copolímeros aleatorios mencionados anteriormente, en presencia de THFA-etilo como agente de aleatorización, que comprende:

55 haciendo reaccionar el copolímero de dieno conjugado-vinil areno aleatorio disuelto en un solvente de hidrocarburo, con hidrógeno, en la presencia de un complejo de titanio y un agente alquilante, hasta obtener el grado de hidrogenación deseado,

el proceso anterior se caracteriza porque el agente alquilante se selecciona de compuestos que tienen la fórmula general MgR_1R_2 ,

60 en la que R_1 y R_2 , iguales o diferentes, se seleccionan de radicales alquilo que tienen de 1 a 12, preferiblemente de 2 a 8, átomos de carbono y en la que el grado de hidrogenación varía de 20 a 90%.

Los ejemplos típicos de vinil arenos son 2-vinil nafteno, 1-vinil nafteno, estireno y compuestos alquilados relativos. En la realización preferida, el vinil areno es estireno.

65

Los dienos conjugados son 1,3 dienos que tienen de 4 a 12, preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de estos dienos son 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno (piperileno), 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 1,3-octadieno. En la realización preferida, los monómeros de dieno conjugado se seleccionan de 1,3-butadieno e isopreno, preferiblemente 1,3-butadieno.

5 Como se describió anteriormente, el término "copolímeros de estireno-butadieno aleatorios" indica copolímeros de estireno-butadieno en los que el contenido de estireno, en forma de bloques, con respecto al estireno unido, es del 10% o menos.

10 Los copolímeros de estireno-butadieno aleatorios anteriores, tanto lineales como ramificados, tienen un contenido de estireno de 15 a 50% en peso, preferiblemente de 20 a 45% en peso.

15 Como se sabe, el butadieno puede entrar en la cadena polimérica como enlace cis-1,4 (enlace cis) enlace trans-1,4 (enlace trans), enlace 1,2 (unidad de vinilo). El contenido de las unidades de vinilo se define como la proporción entre la unidad de vinilo y la suma de los enlaces cis, trans y vinilo. El contenido de la unidad de vinilo de la porción de dieno del copolímero de estireno-butadieno aleatorio, antes de la hidrogenación parcial, varía preferiblemente de 10 a 80%, incluso más preferiblemente de 20 a 70%.

20 El término "parcialmente hidrogenado" significa que el grado de hidrogenación de la parte de dieno del copolímero de estireno-butadieno es inferior al 100%. Preferiblemente, del 20 al 90% de los dobles enlaces de la porción de dieno se hidrogenan, incluso más preferiblemente del 30 al 80%.

25 El copolímero de estireno-butadieno aleatorio, tanto lineal como ramificado, para ser sometido a hidrogenación, tiene un peso molecular promedio ponderado (Mw) que varía de 200,000 a 1,000,000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) que varía de 1 a 5, el Mw varía preferiblemente de 300,000 a 800,000 y el Mw/Mn de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3. La viscosidad de Mooney del polímero ML₁₊₄ (100°C) sin aceite extendido varía de 30 a 200, preferiblemente de 50 a 150, mientras que el polímero correspondiente extendido con aceites extensores, preferiblemente no aromáticos, tiene una viscosidad de Mooney a 100°C dentro del intervalo de 30-100.

30 En lo que se refiere a la preparación del copolímero lineal aleatorio, puede llevarse a cabo ya sea por lotes o en continuo. Esta copolimerización se inicia con alquilo de litio y se lleva a cabo bajo condiciones isotérmicas, en un solvente alifático o cicloalifático, a una temperatura que oscila entre 30 a 120°C, preferiblemente entre 50 y 110°C, en presencia de 2-metoxietiltetrahidrofurano (THFA-etilo). El uso del modificador anterior es necesario para prevenir y/o reducir las reacciones de terminación de las cadenas poliméricas. Se proporcionan detalles adicionales del proceso anterior y de los productos así obtenidos, en la solicitud de patente copendiente mencionada anteriormente del mismo apelante MI 06 A 00385.

35 En lo que respecta a los copolímeros de estireno-butadieno ramificados aleatorios, estos se preparan en una solución de hidrocarburo por medio de polimerización aniónica iniciada por alquilo de litio, en presencia de THFA-etilo y posterior reacción de los terminales activos con alquibromuros. Más específicamente, al final de la copolimerización de dieno conjugado-vinilo areno para dar un copolímero lineal aleatorio, se agrega a la solución polimérica una cantidad de alquilo de litio de 1 a 4 veces molar con respecto a la cantidad de alquilo de litio previamente utilizada, y posteriormente, una cantidad de bromo-alquilo que tiene la fórmula R-Br, en proporciones, con respecto al total de alquilo de litio usado, de 0.4/1 a 0.9/1. En la realización preferida, R es un radical alquilo C₄-C₁₀ primario.

Se proporcionan más detalles en el documento US-A-6,858,683.

40 GT Viola (Journal of Polymer Science Pr. A; Polymer Chemistry Vol. 35, 17-25 (1997) describe el posible mecanismo de formación de los elastómeros ramificados mencionados anteriormente. El mecanismo en la base de la formación de la estructura ramificada es del tipo radical e incluye la formación de macroradicales después de la extracción de un alilo protón posicionado en un segmento de polibutadieno de la macromolécula, debido a una reacción entre un radical alquilo que se forma por reacción entre un alquilaluro (típicamente bromuro de octilo) y butilo de litio. La aleatoriedad de la extracción del protón alílico de una macromolécula favorece la formación de macroradicales caracterizados por tener un peso molecular mayor que el Peso Molecular Promedio Ponderado Mw: el acoplamiento posterior de estos macroradicales provoca la formación de estructuras ramificadas caracterizadas por tener una ramificación de cadena larga.

45 El grado de ramificación de los copolímeros sintetizados en continuo (por lo tanto, con una distribución de peso molecular caracterizada por un índice de polidispersidad > 1.5) se expresa mediante el parámetro alfa (α) que es inferior a 0.58, donde este valor corresponde a un (co)polímero lineal. Debe recordarse que, si bien los (co)polímeros lineales sintetizados en continuo tienen un valor alfa de 0.58, los (co)polímeros altamente ramificados tienen un valor alfa de 0.35 a 0.40. Los valores alfa intermedios entre 0.58 y 0.35 se correlacionan con un aumento progresivo en el grado de ramificación del copolímero. La definición de alfa (α) se indica en la sección experimental.

60

65

Para los polímeros sintetizados por lotes (con una distribución de pesos moleculares caracterizada por un índice de polidispersidad muy cercano a uno), la medición de la variación en el grado de ramificación de la macromolécula con respecto a un polímero de referencia, se realiza midiendo la rotación del radio por medio de MALLS, como se describirá en la sección experimental.

5 En lo que respecta al proceso de hidrogenación de la presente invención, se añade una suspensión de dicloruro de dicitloropentadienil titanio en hexano u otro hidrocarburo en suspensión alifático o aromático, a la solución del polímero que se va a hidrogenar, que contiene de 5 a 20% en peso del copolímero, preferiblemente de 8 a 15% en peso. La cantidad de titanio metálico, en referencia al caucho, varía de 25 a 200 ppm, preferiblemente de 75 a 150 ppm. Se agrega una solución de Mg-alquilo a la mezcla que contiene, como ya se mencionó, el polímero en solución y la suspensión de dicloruro de dicitloropentadienil titanio, en una cantidad tal que la proporción molar entre Mg y Ti se encuentre dentro del intervalo de 0.8/1 a 2/1, preferiblemente de 1/1 a 1.5/1. En una realización preferida, la hidrogenación se efectúa preferiblemente en un reactor continuo con una proporción altura/diámetro que varía de 3 a 20, preferiblemente de 5 y 15, equipado con un agitador axial y, en su interior, con septos perforados, adecuados para aumentar el tiempo de residencia de las burbujas de hidrógeno dentro del líquido. El control de la temperatura de las soluciones poliméricas se efectúa pasando agua glicolada en una chaqueta específica situada fuera del reactor. La solución polimérica que contiene el catalizador de hidrogenación que consiste en el producto de reacción entre dicloruro de dicitloropentadienil titanio y alquil magnesio se alimenta junto con hidrógeno en la parte inferior del reactor, a una presión que varía de 400 a 2.000 kPa, preferiblemente de 500 a 1.500 kPa, y a una temperatura que varía de 70 a 150°C, preferiblemente de 80 a 110°C. El tiempo de residencia de la solución polimérica se regula de manera que el grado de hidrogenación oscile entre 20 y 90%, preferiblemente entre 30 y 80%, donde el grado de hidrogenación indica la proporción molar entre la unidad insaturada residual y la unidad total (saturada + insaturada) en relación con la porción de dieno del polímero original. El grado de hidrogenación se controla continuamente por medio de una sonda N.I.R. situada dentro del reactor, y midiendo la desaparición progresiva de la banda de absorción a 1630 nm (absorción de 1,2 unidades de vinilo); se lleva a cabo un control adicional sobre las muestras instantáneas mediante espectrometría IR que mide la intensidad de las bandas de absorción de 1,2 unidades (910 cm⁻¹), 1,4 unidades cis (730 cm⁻¹) y 1,4 unidades trans (968 cm⁻¹) corregidas adecuadamente como resultado de la contribución de la banda de absorción de estireno a 699 cm⁻¹.

30 La solución polimérica se recoge, a la salida del reactor de hidrogenación, en recipientes a presión donde se agrega una mezcla que consiste en antioxidantes que, de acuerdo con la técnica conocida, pertenecen al grupo de los fenoles impedidos (antioxidante primario) junto con un fosfito orgánico o fosfonito (antioxidante secundario) en una cantidad que varía respectivamente de 0.05 a 0.5 partes de antioxidante primario por 100 g de caucho y de 0.1 a 1 partes de antioxidante secundario por 100 g de caucho. Un ejemplo no limitante de un antioxidante primario es 4-[[4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazina-2-il]amino]-2,6-bis(1,1-metiletil)fenol (CAS Nr. 991-84-4), Irganox® 565, mientras que un ejemplo no limitante de un antioxidante secundario es Tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato (CAS Nr. 31570-04-4) Irgafos 168 ® (Ciba).

40 Después de la adición de antioxidantes, se puede agregar un aceite extensor a la solución polimérica, de acuerdo con una realización, preferiblemente no aromática, o con un bajo contenido aromático, por ejemplo aceites MES (Solvente de Extracción Suave) o aceites TDAE (Extracto Aromático Destilado Tratado), en el que la cantidad de compuestos aromáticos es inferior al 20%. Los aceites extensores normalmente se agregan en una cantidad que oscila entre 10 y 50 partes de aceite por 100 partes de caucho, preferiblemente entre 20 y 40 partes de aceite por 100 partes de caucho. Después de la adición del aceite, la solución polimérica se envía a recipientes agitados que contienen agua hirviendo y se calienta mediante la adición continua de vapor de agua. El solvente se elimina en dichos contenedores y las migas resultantes de caucho húmedo, después de la separación del agua por paso sobre tamices, se envían a un secado mecánico que consiste en dos extrusoras mecánicas. En la primera extrusora (expulsor), el agua se elimina apretando hasta un contenido que varía de 3 a 12% en peso, mientras que en la segunda extrusora (expansora) el agua se elimina calentando la masa a temperaturas de 160-180°C y eliminado en forma de vapor. El caucho seco se empaqueta en balas presionando.

50 En la parte experimental se demostrará que el uso de un catalizador de hidrogenación con base en Titanio + un agente alquilante, seleccionado de alquilos de magnesio, permite la hidrogenación parcial de un polímero de estireno-butadieno aleatorio, preparado en solución, en la presencia de THFA-etilo, evitando la formación de fracciones de alto peso molecular y, al mismo tiempo, con un bajo peso molecular con el consecuente aumento del índice de polidispersidad Mw/Mn.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para una mejor comprensión de la presente invención.

60 Los siguientes ejemplos también indican condiciones de hidrogenación en las que la presión de H₂ es cero, es decir, en la ausencia de hidrógeno, para revelar mejor los fenómenos que conducen al aumento en Mw/Mn, correlacionados con el tipo de alquilo utilizado.

Ejemplos

65 Caracterización de los copolímeros sintetizados

1. Determinación de la distribución de las masas moleculares (MWD).

5 La determinación de la distribución de las masas moleculares se realiza mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión, eluyendo una solución de THF del polímero que se va a analizar, a través de una serie de columnas que contienen una fase sólida que consiste en poliestireno entrecruzado con poros que tienen diferentes dimensiones.

Configuración instrumental:

10 Cromatógrafo HP 1090
 Solvente THF
 Temperatura 25 ° C
 Columna PL-Gel 105 - 105 - 104 - 103
 Detector RI HP 1047 A

15 La determinación de las masas moleculares se efectúa de acuerdo con el método de Calibración Universal, utilizando los siguientes valores para k y α, en relación con la cantidad de estireno:

$$\text{Estireno} = 25\% \quad k = 0.000389 \quad \alpha = 0.693$$

20 $\text{Estireno} = 30\% \quad k = 0.000368 \quad \alpha = 0.693$

$$\text{Estireno} = 40\% \quad k = 0.000338 \quad \alpha = 0.693$$

25 2. Determinación del peso molecular promedio y medición del grado de ramificación mediante la técnica SEC/MALLS de acuerdo con un método interno tomado del trabajo descrito en la Application Note, Nr. 9, Wyatt Technology y Pavel Kratochvil, Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Polymer Science Library, 5, Elsevier Science Publishers BV 1987.

30 Al acoplar un detector de dispersión de luz de múltiples ángulos (MALLS) con un sistema de elución tradicional SEC/RI, es posible realizar una medición absoluta del peso molecular y, al mismo tiempo, del radio de giro de las macromoléculas que están separadas por el sistema cromatográfico. De hecho, la cantidad de luz dispersada por una especie macromolecular en solución puede usarse directamente para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular de la dispersión está directamente relacionada con las dimensiones promedio de la molécula en solución. La relación de base utilizada es la siguiente:

35
$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2c \quad 1)$$

en la que:

40 K* = constante óptica, dependiendo de la longitud de onda de la luz utilizada, la dn/dc del polímero, el solvente utilizado.

M_w = peso molecular promedio en peso

45 c = concentración de la solución polimérica.

R_θ = intensidad de la luz difusa medida en un ángulo θ

P_θ = esta función describe la variación angular de la luz difusa

50 A₂ = segundo coeficiente virial del solvente, igual a 1 cuando el ángulo θ es igual a cero.

Para concentraciones muy bajas (típicas de un sistema SEC), la ecuación 1 se reduce a

55
$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad 2)$$

y al realizar la medición en varios ángulos, la extrapolación al ángulo nulo de la función K^*c/R_θ en relación con $\sin^2\theta/2$ proporciona directamente el peso molecular desde el valor de la intersección y el ángulo de giro desde la pendiente.

- 5 Además, como esta medición se lleva a cabo para cualquier corte del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como del radio de giro.

10 Las dimensiones macromoleculares en solución están directamente correlacionadas con su grado de ramificación: con el mismo peso molecular, cuanto más pequeñas sean las dimensiones de la macromolécula con respecto al equivalente lineal, mayor será el grado de ramificación; como una macromolécula que tiene nodos en su interior (estructuras radiales y estructuras ramificadas) posee, con el mismo peso molecular, un volumen hidrodinámico más pequeño con respecto a una molécula lineal, la pendiente de la línea recta descrita anteriormente (coeficiente α) será mayor o menor en relación con el menor o mayor grado de interconexión de las estructuras. En particular, para macromoléculas lineales, el coeficiente de proporcionalidad entre el radio de giro y el peso molecular, es igual a 0.58, mientras que, para moléculas ramificadas, este valor resulta ser progresivamente más bajo con un aumento en los nodos presentes en la macromolécula. Como ejemplo, el copolímero de estireno-butadieno aleatorio preparado mediante polimerización radical en emulsión (E-SBR) tiene un valor α igual a 0.35-0.38.

20 La información relativa a la macroestructura de un polímero se deduce cuantitativamente mediante la evaluación del índice de ramificación g_M , definido para cada macromolécula como la proporción entre el radio de giro cuadrático promedio de la macromolécula ramificada y la de la macromolécula lineal, con el mismo peso molecular:

$$g_{M_i} = [\langle r^2 \rangle_b / \langle r^2 \rangle_l]_{M_i} \quad 3)$$

- 25 El índice de ramificación promedio g_M representa el promedio de esta proporción en relación con la distribución de las masas moleculares y varía de 0 a 1.

30 En el caso de macromoléculas sintetizadas en reactores discontinuos, la distribución de pesos moleculares tiene un índice de polidispersidad que oscila entre 1 a 1.1; en este caso, la medición del grado de bifurcación se realiza mediante una medición MALLS estática del radio de giro (r); la medición en THF a 25°C del radio de giro de un copolímero de estireno-butadieno lineal que contiene 40% de estireno y 40% de vinilo y un peso molecular de 220,000 g/mol, da un valor r_1 de 24 ± 1 nm.

35 Configuración instrumental:

Detector RI HP 1047 A

MALLS Wyatt Technology mod. DAWN-DSP

40 Refractómetro diferencial KMX 16 - CROMATIX

** viscosidad de Mooney

45 Viscosímetro Monsanto MV2000E, ASTM D1646.

Ejemplos experimentales

50 Los ejemplos del número 1 al número 4 se refieren a la hidrogenación parcial de un copolímero de estireno-butadieno lineal aleatorio preparado por lotes, con una composición de estireno promedio del 40% y que contiene, en la parte de dieno, un promedio del 40% de unidades de vinilo, donde dicho polímero aleatorio se hidrogena con un catalizador preparado a partir de dicloruro de dicitropentadienil titanio y alquilo de litio, con una presión de hidrógeno que puede variar de 0 a 1.500 kPa.

55 Los ejemplos del número 5 al número 8 se refieren a la hidrogenación parcial de un copolímero de estireno-butadieno lineal aleatorio preparado por lotes, con un contenido promedio de estireno del 40% y que contiene en la porción de dieno, un promedio del 40% de la unidad de vinilo, dicho polímero aleatorio se hidrogena por medio de un catalizador preparado a partir de dicloruro de dicitropentadienil titanio y alquilo magnesio, a presiones de hidrógeno que varían de 0 a 1.500 kPa.

60 Los ejemplos del número 9 al número 11 se refieren a la hidrogenación parcial con un catalizador de hidrogenación que consiste en n-butil litio y dicloruro de dicitropentadienil titanio, de copolímeros de estireno-butadieno aleatorios lineales preparados mediante un proceso continuo.

Los ejemplos del número 12 a 14 se refieren a la hidrogenación parcial con un catalizador de hidrogenación que consiste en butiletil magnesio y dicloruro de dicitropentadienil titanio, de copolímeros de estireno-butadieno aleatorios lineales preparados por medio de un proceso continuo.

5 Los ejemplos del número 15 al 17 se refieren a la preparación y posterior hidrogenación parcial de un copolímero ramificado aleatorio que tiene un contenido de estireno normalmente igual al 40% y el mismo contenido de unidad de vinilo, y su subsiguiente hidrogenación parcial con catalizadores con base en dicloruro de dicitropentadienil titanio, que utiliza n-butil litio y butiletil magnesio como agentes alquilantes.

10 Las muestras se codifican con una abreviatura en la que:

1. La primera letra indica la composición de estireno como estireno y vinilo, (A indica un copolímero que contiene en unidades 40% de estireno y 40% de vinilo; B indica un copolímero con un contenido promedio de 25% de estireno y aproximadamente 60% de unidades de vinilo; C indica un copolímero que contiene en unidades 25% de estireno y
15 aproximadamente 25% de vinilo).

2. La segunda letra indica el tipo de reactor en el que se sintetizó el copolímero (B significa lote, C para continuo). El posible subíndice "R" indica la presencia de ramificaciones.

20 3. La tercera letra consiste en una H y solo se utiliza para polímeros hidrogenados.

4. El número en la cuarta posición indica la presión de hidrogenación (1 indica una presión parcial de hidrógeno igual a 1,500 kPa, 2 una presión parcial de hidrógeno de 1,000 kPa, 3 una presión parcial de hidrógeno de 500 kPa, 4
25 indica la ausencia de hidrógeno).

5. El asterisco indica un producto de comparación, típicamente copolímeros parcialmente hidrogenados, para cuya preparación se usó n-butil litio como agente alquilante.

30 Con respecto a la proporción entre el agente alquilante y el titanio, expresado como moles de alquilo metálico en los moles de ciclopentadienilo de titanio, se indica a continuación en breve como ME/Ti (Me = Li, Mg), se debe tener en cuenta que la actividad de catalizador máxima, medida por la variación progresiva de la proporción Me/Ti en la preparación del catalizador, demuestra estar, cuando Me = Mg, dentro del intervalo de 1.0 - 2.0, más específicamente entre 1.1 y 1.5, mientras que cuando Me = Li, dicha actividad de catalizador máxima se encuentra dentro del intervalo de 3.5 a 4.5 y, más específicamente, de 3.8 a 4.2. El posicionamiento del valor máximo de la
35 actividad catalítica en relación con la proporción Me/Ti principalmente, si no exclusivamente, depende del grado de terminación de los terminales activos del copolímero aleatorio cuando se agrega dicloruro de dicitropentadienil titanio a la solución del copolímero. Una cantidad de agente de terminación inferior a la cantidad de litio activo residual provoca una activación parcial del titanoceno por parte de las especies reductoras residuales, mientras que un exceso de agente de terminación causa la desactivación parcial del activador del catalizador, por lo que es
40 necesario usar una mayor cantidad

Ejemplo comparativo 1 (ABH1 *) - Preparación del copolímero de estireno-butadieno aleatorio en lotes (estireno 40%, 1,2 40%, indicado con las iniciales AB) y su hidrogenación parcial a una presión parcial de hidrógeno de 1,500
45 kPa, con Li/Ti como catalizador.

La copolimerización se llevó a cabo en un reactor de 20 litros, desde el cual, en la conversión completa, la solución polimérica se transfirió, por diferencia de presión, a un recipiente perfectamente anhidro, bajo una atmósfera de nitrógeno, desde la cual, por diferencia de presión, posteriormente se vertió una alícuota de 1 litro de solución polimérica en un reactor de hidrogenación que tenía un volumen de 2 litros. De esta manera, fue posible llevar a
50 cabo una serie de hidrogenaciones bajo condiciones variables, a partir del mismo polímero de origen. Tanto el reactor de síntesis como el reactor de hidrogenación estaban equipados con agitadores y chaquetas de enfriamiento en las que circulaba un líquido diatérmico para limitar la reacción exotérmica, dentro de un intervalo no superior a $\pm 5^{\circ}\text{C}$, el valor de referencia, y todas las utilidades necesarias para operar en una atmósfera de nitrógeno anhidro en la ausencia de oxígeno.

55 Se añadieron 3.80 moles de n-butil litio (nBL) en una solución de hexano a la mezcla de reacción, que consiste en 9,200 g de ciclohexano, 310 g de estireno, 480 g de butadieno, 100 ppm, igual a 2,9 mmoles de THFA-etilo (en una proporción molar con litio igual a 0.76), una vez que la mezcla de reacción alcanzó una temperatura de 80°C .

60 45 minutos después de la adición del iniciador, una vez que se verificó la finalización de la reacción por medio de un análisis cromatográfico de gases de una muestra de la solución polimérica, se añadió la cantidad de monoclora trimetil silano (TMCS) necesaria para la completa eliminación de los terminales activos. La reacción de terminación se llevó a cabo midiendo la variación de absorbancia en el intervalo entre 250 y 300 nm, mediante un espectrofotómetro UV, las adiciones sucesivas de 0.5 mmoles de TMCS, permitiendo un intervalo de tiempo entre
65 las alícuotas posteriores necesarias para que la señal de absorbancia se estabilice ; cuando no hubo variaciones en 5', la reacción de terminación se consideró completa.

5 El polímero no hidrogenado resultante indicado con las iniciales AB, demostró contener 39.9% de estireno y 40.2 de una unidad de vinilo que se refiere a la porción de dieno del polímero. El peso molecular promedio nominal medido por GPC demostró ser igual a 220,000 g/mol con un índice de polidispersidad de 1.07. La medida del radio de giro, llevada a cabo por medio de MALLS, dio un valor de 24 ± 1 nm identificando el polímero como lineal.

10 Después de transferir 1 litro de solución polimérica que contiene el polímero AB, medido por medio de un instrumento de medición de masa, en el reactor de hidrogenación, la solución de polímero se llevó de nuevo a una temperatura de 80°C y se añadieron 0.15 mmoles of dicloruro de dicitopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, igual a 120 ppm de titanio con respecto al copolímero; el reactor se presurizó luego agregando hidrógeno en una cantidad tal que su presión parcial a la temperatura del reactor fue 1,500 kPa, y luego se agregaron 0.6 mmoles de un agente alquilante que consiste en n-butil litio (nBL).

15 Después de 15 minutos de reacción, el análisis IR dio, para el grado de hidrogenación del polímero indicado como ABH1*, un valor de 39.2%. Luego se descargó el reactor, se añadieron 0.1 phr de Irganox™ 565 y 0.5 phr de Irgafos™ 168 a la solución polimérica. Luego se eliminó el solvente, despojando bajo una corriente de vapor. El caucho, que se había exprimido previamente, se secó en un horno de vacío durante al menos 36 horas a una temperatura de 70°C. La determinación de la distribución del peso molecular efectuada mediante cromatografía de elución en gel proporcionó un valor del peso molecular promedio nominal de 223,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 1.17 para el producto hidrogenado. El análisis por MALLS dio un valor de 23 ± 1 nm para el radio de giro (véase la Tabla 1).

25 Ejemplo 2 comparativo (ABH2*) - Hidrogenación parcial del polímero lineal aleatorio AB a una presión parcial de hidrógeno de 1,000 kPa con Li/Ti como catalizador

30 Después de transferir 1 litro de solución polimérica que contiene el polímero AB, medido por medio de un instrumento de medición de masa, en el reactor de hidrogenación, la solución de polímero se llevó de nuevo a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad de 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución. El reactor se presurizó luego agregando hidrógeno en una cantidad tal que su presión parcial a la temperatura del reactor fue 1,000 kPa, y se añadieron 0.6 mmoles de un agente alquilante que consiste en n-butil litio (nBL).

35 Al operar usando el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 1, después de 15 minutos de reacción, el análisis IR dio un grado de hidrogenación del polímero indicado como ABH2*, un valor igual a 38.5%. La distribución del peso molecular se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) que dio un valor del peso molecular promedio nominal de 231,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 1.22, para el producto hidrogenado. El análisis por MALLS dio un valor del radio de giro igual a 21 ± 1 nm (véase la Tabla 1).

40 Ejemplo 3 comparativo (ABH3*) - Hidrogenación parcial del polímero lineal aleatorio AB a una presión parcial de hidrógeno de 500 kPa con Li/Ti como catalizador

45 Después de transferir 1 litro de solución polimérica que contiene el polímero AB, medido por medio de un instrumento de medición de masa, en el reactor de hidrogenación, la solución de polímero se llevó de nuevo a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad de 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución. El reactor se presurizó luego agregando hidrógeno en una cantidad tal que su presión parcial a la temperatura del reactor fue 500 kPa, y se añadieron 0.6 mmoles de un agente alquilante que consiste en n-butil litio (nBL).

50 Al operar usando el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 1, después de 20 minutos de reacción, el análisis IR dio un grado de hidrogenación del polímero indicado como ABH3*, un valor igual a 40.4%. La distribución del peso molecular se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) que dio un valor del peso molecular promedio nominal de 239,000 g/mole y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 1.29, para el producto hidrogenado. El análisis por MALLS dio un valor del radio de giro igual a 19 ± 1 nm (véase la Tabla 1).

55 Ejemplo 4 comparativo (ABH4*) - Tratamiento del polímero lineal aleatorio AB con el catalizador de hidrogenación Li/Ti en ausencia de hidrógeno

60 Después de transferir 1 litro de solución polimérica que contiene el polímero AB, medido por medio de un instrumento de medición de masa, en el reactor de hidrogenación, la solución de polímero se llevó de nuevo a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad de 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución; se añadió luego una cantidad de 0.4 mmoles de un agente alquilante que consiste en n-butil litio (nBL) en la ausencia total de hidrógeno.

65 Después de 20', durante el cual la solución se mantuvo a 80°C, el reactor se descargó funcionando de manera análoga a lo que se describe en el ejemplo 1.

El polímero indicado como ABH4* se recuperó y, después de la adición de antioxidantes y secado, dio un valor de peso molecular promedio nominal de 366,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 2.11. El análisis por MALLS dio un valor de radio de giro igual a 16 ± 2 nm (véase la Tabla 1).

5

Tabla 1

Muestra	H ₂ (kPa)	G.I. (%)	Li/Ti (moles/moles)	Mn	Mw/Mn	r (nm)
AB	---	0		220,000	1.07	24 ± 1
ABH1*	1500	39.2	4/1	223,000	1.17	23 ± 1
ABH2*	1000	38.5	4/1	231,000	1.22	21 ± 1
ABH3*	500	40.4	4/1	239,000	1.29	19 ± 1
ABH4*	0	0	4/1	366,000	2.11	16 ± 2

Los datos de la tabla 1 muestran cómo el catalizador de hidrogenación que consiste en dicloruro de dicitlopentadienil titanio cambia la macroestructura del copolímero de estireno-butadieno AB aleatorio sintetizado como se describe en el ejemplo 1, y que dicha macroestructura tiene un índice de polidispersidad que aumenta progresivamente y un grado de ramificación inversamente proporcional a la presión parcial de hidrógeno. Además, en ausencia de hidrógeno, bajo las mismas condiciones en que se efectuó la hidrogenación, el catalizador con base en alquil litio provoca un aumento en la fracción de alto peso molecular y, al mismo tiempo, un fuerte aumento en la fracción que consiste en pesos moleculares inferiores al peso molecular promedio nominal del polímero AB original, con el consiguiente aumento en el índice de polidispersidad.

Ejemplo 5 (ABH1) - Hidrogenación parcial del polímero lineal aleatorio AB a una presión parcial de hidrógeno de 1,500 kPa con catalizador como Mg/Ti

Después de transferir 1 litro de solución polimérica que contiene el polímero AB, medido por medio de un instrumento de medición de masa, en el reactor de hidrogenación, la solución de polímero se llevó de nuevo a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitlopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano en una cantidad de 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución; el reactor se presurizó luego agregando hidrógeno en una cantidad tal que su presión parcial a la temperatura del reactor fue 1,500 kPa, y se añadieron 0.18 mmoles de un agente alquilante que consiste en butiletil magnesio (BEM) en hexano.

Operando completamente de forma análoga a lo que se describe en el ejemplo 1, después de 20 minutos de reacción, el análisis IR dio un grado de hidrogenación del polímero indicado como ABH1, un valor igual a 40.2%; la distribución del peso molecular se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) que dio un valor del peso molecular promedio nominal de 221,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 1.07, para el producto hidrogenado. El análisis por MALLS dio un valor del radio de giro igual a 24 ± 1 nm (véase la Tabla 2).

Ejemplo 6 (ABH2) - Hidrogenación parcial del polímero lineal aleatorio AB a una presión parcial de hidrógeno de 1,000 kPa con Mg/Ti como catalizador

Después de transferir 1 litro de solución polimérica que contiene el polímero AB, medido por medio de un instrumento de medición de masa, en el reactor de hidrogenación, la solución de polímero se llevó de nuevo a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitlopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad de 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución; el reactor se presurizó luego agregando hidrógeno en una cantidad tal que su presión parcial a la temperatura del reactor fue 1,000 kPa, y se añadieron 0.18 mmoles de un agente alquilante que consiste en butiletil magnesio (BEM) en hexano.

Operando completamente de forma análoga a lo que se describe en el ejemplo 1, después de 20 minutos de reacción, el análisis IR dio un grado de hidrogenación del polímero indicado como ABH2, con un valor igual a 39.5%; La distribución del peso molecular se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) que dio un valor del peso molecular promedio nominal de 220,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 1.06, para el producto hidrogenado. El análisis por MALLS dio un valor del radio de giro igual a 24 ± 1 nm (véase la Tabla 2).

Ejemplo 7 (ABH3) - Hidrogenación parcial del polímero lineal aleatorio AB a una presión parcial de hidrógeno de 500 kPa con Mg/Ti como catalizador

Después de transferir 1 litro de solución polimérica que contiene el polímero AB, medido por medio de un instrumento de medición de masa, en el reactor de hidrogenación, la solución de polímero se llevó de nuevo a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitlopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una

cantidad de 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución; el reactor se presurizó luego agregando hidrógeno en una cantidad tal que su presión parcial a la temperatura del reactor fue 500 kPa, y se añadieron 0.18 mmoles de un agente alquilante que consiste en butiletil magnesio (BEM) en hexano.

5 Al operar usando el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 1, después de 20 minutos de reacción, el análisis IR dio un grado de hidrogenación del polímero indicado como ABH3, un valor igual a 41.2%; la distribución de pesos moleculares se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) que dio un valor del peso molecular promedio nominal de 222,500 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 1.08, para el producto hidrogenado. El análisis por MALLS dio un valor del radio de giro igual a 24 ± 1 nm (véase la Tabla 2).

10 Ejemplo 8 (ABH4) – Tratamiento del polímero lineal aleatorio AB con el catalizador de hidrogenación Mg/Ti en la ausencia de hidrógeno

15 Después de transferir 1 litro de solución polimérica que contiene el polímero AB, medido por medio de un instrumento de medición de masa, en el reactor de hidrogenación, la solución de polímero se llevó de nuevo a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad de 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución; se añadió una cantidad de 0.18 mmoles de un agente alquilante que consiste en butiletil magnesio (BEM) en hexano en la ausencia total de hidrógeno.

20 Después de 20', durante los cuales la solución se mantuvo a 80°C, se descargó el reactor y, al operar usando el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo número 1, se recuperó el polímero indicado con las iniciales ABH4, que después de la adición de antioxidantes y secado, se proporcionó un valor del peso molecular promedio nominal igual a 229,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 1.12. El análisis de MALLS es un valor de radio de giro igual a 22 ± 1 nm (véase la Tabla 2).

25

Tabla 2

	H ₂ (kPa)	G.I. (%)	Mg/Ti (moles/moles)	Mn	Mw/Mn	r (nm)
AB	---	0		220,000	1.07	24 ± 1
ABH1	1500	40.2	1.2/1	221,000	1.07	24 ± 1
ABH2	1000	39.5	1.2/1	220,000	1.06	24 ± 1
ABH3	500	41.2	1.2/1	222,500	1.08	24 ± 1
ABH4	0	0	1.2/1	229,000	1.12	22 ± 1

30 Los datos de la Tabla 2 muestran que el catalizador de hidrogenación que consiste en dicloruro de dicitopentadienil de titanio y butiletil magnesio no produce modificaciones significativas en la macroestructura del copolímero AB aleatorio de estireno-butadieno sintetizado como se describe en el ejemplo 1 y que dicha macroestructura mantiene sustancialmente un índice de polidispersidad y un grado de ramificación en línea con los del polímero AB de origen, resultando en consecuencia indiferentes a las variaciones en la presión parcial de hidrógeno dentro del intervalo de 500 a 1.500 kPa. Además, en ausencia de hidrógeno, en las mismas condiciones en que se efectuó la hidrogenación, el catalizador con base en alquilo de magnesio provoca una ramificación modesta y también un aumento modesto en el índice de polidispersidad.

35

En resumen, los resultados mostrados en la tabla 2 (alquilos de magnesio como agentes alquilantes, de acuerdo con la invención) son decisivamente mejores que los indicados en la tabla 1 (alquilos de litio como agentes alquilantes).

40 Ejemplo 9 comparativo (ACH3*) - Preparación en continuo del copolímero de estireno-butadieno lineal aleatorio (estireno 40%; 1,2 40%, indicado como AC) y su hidrogenación parcial a una presión parcial de hidrógeno de 500 kPa con Li/Ti como catalizador

45 La reacción de polimerización se lleva a cabo en dos reactores del tipo CSTR en serie, cada uno con un volumen de 100 litros destinado a la copolimerización, seguido de un tercer reactor de 50 litros para garantizar la conversión casi completa de los monómeros (> 95.5%) y un mezclador en línea para la alimentación del agente de terminación que consiste en trimetilclorosilano (TMCS) agregado en una cantidad tal que la proporción molar con el n-butil litio usado se encuentre dentro del intervalo de 0.95 - 1.05. El tiempo de residencia en el mezclador fue aproximadamente la mitad del de un solo reactor, por lo tanto, suficiente para asegurarse de que la reacción de terminación se había completado; ambos reactores estaban equipados con un sistema de limpieza de paredes, consistente en un raspador de pared, integrado en el eje del agitador. La alimentación de los ingredientes de reacción se efectuó con el uso de medidores del tipo de masa. La mezcla de los reactivos (ciclohexano, estireno, butadieno, agente promotor de vinilo que consiste en THFA-etilo y agente antiincrustante) se preparó en un reactor agitado y en la presencia de nitrógeno en una cantidad suficiente para garantizar un importante proceso de polimerización, manteniendo la composición de alimentación de los reactivos constante frente al tiempo.

55

El iniciador, (n-butil litio en una solución de hexano) se alimentó en la entrada del primer reactor. El primer reactor de polimerización era del tipo de ebullición; en condiciones de estado estable no estaba completamente lleno y parte del solvente se condensó y se recicló en el reactor; como consecuencia, la regulación de la presión del reactor también definió y reguló la temperatura.

Todos los ingredientes se alimentaron desde el fondo del reactor; la variación en el tiempo de residencia se controló mediante una variación en las ratas de flujo de alimentación. Un control adicional de la temperatura fue posible regulando la temperatura del solvente y los monómeros en la entrada al primer reactor, usando intercambiadores de calor.

Se llevó a cabo una copolimerización de butadieno y estireno bajo las condiciones mencionadas anteriormente, alimentando la solución en hexano de los monómeros que contenían 7.2% en peso de butadieno y 4.8% en peso de estireno, junto con una cantidad de THFA-etilo que era tal que mantenía la proporción molar entre el agente de aleatorización y el litio dentro del intervalo de 4.2 - 4.5. La cantidad total de reactivos y solvente se reguló de manera que el tiempo de residencia en el primer reactor fue de 60 minutos, a una temperatura de $92 \pm 2^\circ\text{C}$. La cantidad de n-butil litio alimentado fue igual a 0.028 ± 0.003 g por 100 g de la mezcla de monómeros (en adelante se indica como phm, parte por cien monómeros). Se observó una conversión de $88 \pm 5\%$ en el primer reactor, mientras que en el segundo reactor la conversión fue superior al 98%. Se circuló vapor en la chaqueta, en una cantidad adecuada para mantener la temperatura dentro del intervalo de $95 \pm 2^\circ\text{C}$, para mantener la temperatura deseada en el segundo reactor, donde la rata de reacción fue menor con respecto al primero, debido a la menor concentración de monómeros. En el tercer reactor, también mantenido a una temperatura de $95 \pm 2^\circ\text{C}$, la reacción se completó y la conversión resultante fue superior al 99%. El agente de terminación (TMCS) utilizado en una proporción molar casi unitaria con respecto al n-butil litio adoptado, se alimentó al mezclador en línea.

Antes de la adición de un aceite extensor, una alícuota de la solución polimérica se transfirió luego a un recipiente anhidro de 20 litros, con nitrógeno libre de oxígeno, y desde allí se alimentó al reactor de hidrogenación, en lotes de 1 litro. De esta manera, fue posible garantizar un suministro de polímero suficiente para llevar a cabo varias pruebas de hidrogenación bajo diferentes condiciones experimentales, utilizando siempre el mismo polímero original.

Con el uso de un mezclador en línea, se añadió un aceite de TDAE no aromático a la solución polimérica, en una cantidad de $27.5 \pm 1\%$ y una mezcla de antioxidantes que consiste en Irganox® 565 e Irgafos 168® en tal cantidad que su contenido en el caucho fue igual a 0.1 y 0.4%, respectivamente. El análisis del polímero resultante dio un peso molecular promedio nominal de 255,000 g/mol, un índice de polidispersidad de 2.3, un contenido de estireno de 41.3% en peso y un contenido de unidad de vinilo igual a 39.9%, con respecto a la parte de dieno de copolímero. El valor del parámetro alfa correlacionado con el grado de ramificación resultó ser igual a 0,58, mientras que la ausencia de bloques fue completa.

La Tg del polímero, medida por medio de DSC, demostró ser de -24.5°C y la viscosidad de Mooney a 100°C del polímero original, extendido en aceite y llamado AC, fue igual a 55.

Después de transferir dos litros de solución polimérica que contiene el polímero AC, medido por medio de un medidor de masa, al reactor de hidrogenación, la solución polimérica se llevó a una temperatura de 80°C y se agregó dicloruro de dicitropentadienil titanio en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad igual a 120 ppm de titanio con respecto al polímero en solución; el reactor se presurizó luego agregando hidrógeno en una cantidad tal que tuviera una presión parcial, a la temperatura del reactor, de 500 kPa, y luego se agregaron 1.83 mmoles de un agente alquilante que consiste en n-butil litio (nBL) .

Después de 15 minutos, el análisis de IR dio un valor de 40.2% para el grado de hidrogenación del polímero indicado como ACH3*; luego se descargó el reactor, y se añadieron a la solución polimérica 0.1 phr de Irganox 565 y 0.5 phr de Irgafos 168 y aceite de TDAE no aromático, en una cantidad igual a $27.5 \pm 1.5\%$.

El solvente se eliminó posteriormente mediante extracción con una corriente de vapor. El caucho, después de exprimirlo, se secó luego en un horno de vacío durante al menos 36 horas a una temperatura de 70°C . La determinación de la distribución de peso molecular realizada por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) proporcionó un valor de Mn de 245,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) de 2.8 para el producto hidrogenado. El análisis por GPC-MALLS arrojó un valor alfa igual a 0.52, que muestra una ramificación de extensión modesta (véase la Tabla 3), mientras que la viscosidad de Mooney del polímero de aceite extensor demostró ser 50.

Ejemplo comparativo 10 (BCH3*) - Preparación en continuo del copolímero lineal de estireno-butadieno (estireno 25%; 1,2 64%) y su hidrogenación parcial a una presión parcial de hidrógeno de 500 kPa con Li/Ti como catalizador

De forma análoga a lo que se describe en el ejemplo 9, la solución de hexano de monómeros que contienen 9% en peso de butadieno y 3% en peso de estireno se alimenta al primer reactor junto con una cantidad de THFA-etilo que es tal que mantiene la proporción entre el agente de aleatorización y el litio dentro del intervalo de $5.3 \div 5.7$. La cantidad total de reactivos y solvente se reguló de modo que el tiempo de residencia en el primer reactor fue de 60

- minutos, a una temperatura de $57 \pm 2^\circ\text{C}$. La cantidad de n-butil litio alimentada fue igual a 0.028 ± 0.003 g por 100 g de la mezcla de monómeros. Se observó una conversión de $75 \pm 5\%$ en el primer reactor, mientras que en el segundo reactor la conversión fue superior al 95%. Con el fin de mantener la temperatura deseada en el segundo reactor, en el que la rata de reacción fue menor con respecto al primer reactor debido a la menor concentración de monómeros, el vapor circuló en la chaqueta en una cantidad adecuada para mantener la temperatura dentro del intervalo de $57 \pm 2^\circ\text{C}$. En el tercer reactor, también mantenido a una temperatura de $57 \pm 2^\circ\text{C}$, la reacción se completó y la conversión resultante fue superior al 96%.
- La medición de conversión se llevó a cabo mediante análisis cromatográfico de gases de los monómeros residuales en la solución polimérica.
- El agente de terminación (TMCS) utilizado en una proporción molar casi unitaria con respecto al n-butil litio adoptado, se introdujo en el mezclador en línea.
- Antes de la adición del aceite extensor, parte de la solución polimérica se transfirió luego a un contenedor anhidro de 20 litros, se inertizó con nitrógeno libre de oxígeno y se alimentó del mismo en lotes de 1 litro al reactor de hidrogenación. De esta manera, fue posible garantizar un suministro de polímero suficiente para realizar varias pruebas de hidrogenación bajo diferentes condiciones experimentales utilizando siempre el mismo polímero original.
- Se añadió aceite de TDAE no aromático a la solución polimérica en una cantidad de $27.5 \pm 1.5\%$, utilizando un mezclador en línea junto con una mezcla de antioxidantes que consiste en Irganox® 565 e Irgafos® 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho fue igual a 0.1 y 0.4% respectivamente.
- La determinación de la distribución de peso molecular efectuada por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) dio un valor de peso molecular promedio nominal Mn igual a 248,000 y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 2.2. El análisis por GPC-MALLS dio un valor alfa de 0.58, típico de un polímero lineal. El análisis de IR dio para el contenido de las unidades 1,2, un porcentaje igual al 65.9%.
- La demolición oxidativa del polímero, seguida por análisis de HPLC, reveló la ausencia de bloques de estireno; la temperatura de transición vítrea (Tg) medida con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) dio un valor de -20.1°C ; la viscosidad de Mooney medida a 100°C del polímero original de aceite extensor (BC) demostró ser igual a 54.
- Después de transferir 2 litros de solución polimérica que contiene el polímero BC original, medido por medio de un medidor de masas, en el reactor de hidrogenación, la solución polimérica se llevó a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitopentadienil de titanio en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad de 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución; luego se presurizó el reactor añadiendo hidrógeno en tal cantidad que su presión parcial a la temperatura del reactor resultó ser 500 kPa, y se añadieron luego 1.83 mmoles de un agente alquilante que consiste en n-butil litio (nBL).
- Después de 15 minutos de reacción, el análisis de IR dio un valor de 40.0% para el grado de hidrogenación del polímero llamado BCH3*. Luego se descargó el reactor, se agregaron 0.1 phr de Irganox™ 565 y 0.5 phr de Irgafos™ 168, junto con aceite de TDAE no aromático en una cantidad de $27.5 \pm 1.5\%$.
- El solvente se eliminó mediante extracción en una corriente de vapor. Después de apretar, el caucho se secó en un horno de vacío durante al menos 36 horas, a una temperatura de 70°C . La determinación de la distribución de peso molecular, realizada por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), dio un valor del peso molecular promedio nominal de 260,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 2.7 para el producto hidrogenado. El análisis por GPC-MALLS dio un valor alfa igual a 0.51. La medición de la viscosidad de Mooney del polímero de aceite extensor demostró ser igual a 49 (tabla 3).
- Ejemplo 11 comparativo (CCH3*) - Preparación en continuo del copolímero de estireno-butadieno lineal aleatorio (25% de estireno, 1,2 25% indicado como CC) y su hidrogenación parcial a una presión parcial de hidrógeno de 500 kPa con Li/Ti como catalizador.
- De manera análoga a lo que se describe en el ejemplo 9, la solución en hexano de los monómeros que contenían 9% en peso de butadieno y 3% en peso de estireno, se introdujo en el primer reactor, regulando simultáneamente la temperatura para mantener la temperatura del primer reactor entre $93 \pm 3^\circ\text{C}$. Una cantidad de n-butil litio igual a 0.026 ± 0.003 phr y THFA-etilo en una cantidad tal que mantenga la proporción THFA-Etilo/Li dentro del intervalo de $2.3 \div 2.7$, se alimentó junto con la mezcla de monómeros. La conversión total al final de la serie de reacciones fue igual al 98.9%.
- Antes de la adición del aceite extensor, una alícuota de la solución polimérica se transfirió a un recipiente anhidro de 20 litros, se inertizó con nitrógeno libre de oxígeno y luego se alimentó en lotes de 1 litro al reactor de hidrogenación. De esta manera, se garantizó que un suministro suficiente de polímero tendría varias pruebas de hidrogenación bajo diferentes condiciones experimentales, utilizando siempre el mismo polímero original.

Se agregó aceite de TDAE no aromático en una cantidad de $27.5 \pm 1.5\%$ y una mezcla de antioxidantes que consiste en Irganox® 565 e Irgafos® 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho fue igual a 0.1 y 0.4% respectivamente, a la solución polimérica, utilizando un mezclador en línea.

5 El análisis por GPC del polímero después de la terminación con TMCS dio un peso molecular promedio nominal de 252,000 g/mol y una dispersión de peso molecular (Mw/Mn) igual a 2.2, un contenido de estireno de 25.7% y una cantidad de vinilo de 24.8%. El valor alfa era de 0.55. El polímero Tg fue -50.2°C ; la viscosidad de Mooney del polímero de aceite extensor medida a 100°C fue igual a 56.

10 Después de transferir dos litros de solución polimérica que contiene el polímero CC, medido por medio de un medidor de masas, en el reactor de hidrogenación, la solución polimérica se llevó a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad de 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución; luego se presurizó el reactor añadiendo hidrógeno en tal cantidad que su presión parcial a la temperatura del reactor resultó ser 500 kPa, y se añadieron luego 1.83 mmoles de un agente alquilante que consiste of n-butil litio (nBL).

15 Después de 15 minutos de reacción, el análisis de IR mostró un grado de hidrogenación del polímero indicado como CCH3* igual a 38.9%. Luego se descargó el reactor, luego se agregaron 0.1 phr de Irganox® 565, 0.5 phr de Irgafos® 168 y aceite de TDAE no aromático a la solución polimérica en una cantidad de $27.5 \pm 1.5\%$.

20 El solvente se eliminó luego mediante extracción en una corriente de vapor. Después de apretar, el caucho se secó en un horno de vacío durante al menos 36 horas, a una temperatura de 70°C . La determinación de la distribución del peso molecular, realizada por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), dio un valor del peso molecular promedio nominal de 270,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 2.6 para el producto hidrogenado. El análisis por GPC-MALLS dio un valor alfa igual a 0.50 (véase la Tabla 3). La viscosidad de Mooney del polímero de aceite extensor demostró ser igual a 48.

25 Ejemplo 12 (ACH3) - Hidrogenación parcial del polímero AC a una presión parcial de hidrógeno de 500 kPa con Mg/Ti como catalizador

30 Bajo las mismas condiciones descritas en el ejemplo 9, después de transferir dos litros de solución polimérica que contiene el polímero AC, medido por medio de un medidor de masas, en el reactor de hidrogenación, la solución polimérica se llevó a una temperatura de 80°C y se añadió dicloruro de dicitopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad igual a 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución. Luego se presurizó el reactor añadiendo hidrógeno en tal cantidad que su presión parcial, a la temperatura del reactor, fue 500 kPa, y luego se agregaron 0.55 mmoles de agente alquilante que consiste en butiletil magnesio.

35 Después de 15 minutos de reacción, el análisis de IR mostró un grado de hidrogenación de 40.2%. La determinación de la distribución del peso molecular efectuada por cromatografía de permeación en gel (GPC) dio un valor del peso molecular promedio nominal de 260,000 g/mol y un valor de índice de dispersidad (Mw/Mn) igual a 2.3. El análisis por GPC-MALLS dio un valor alfa de 0.58 (véase la Tabla 3). La viscosidad de Mooney del polímero de aceite extensor aceite fue igual a 55.

40 Ejemplo 13 (BCH3) - Hidrogenación parcial a una presión parcial de hidrógeno de 500 kPa del polímero BC con Mg/Ti como catalizador

45 Bajo las mismas condiciones descritas en el ejemplo 9, después de transferir dos litros de solución polimérica que contiene el polímero BC, medido por medio de un medidor de masas, en el reactor de hidrogenación, la solución polimérica se llevó a una temperatura de 80°C y se agregó dicloruro de dicitopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad igual a 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución. Luego se presurizó el reactor añadiendo hidrógeno en tal cantidad que su presión parcial, a la temperatura del reactor, fue 500 kPa, y se añadieron luego 0.55 mmoles de agente alquilante que consiste en butiletil magnesio.

50 Después de 15 minutos de reacción, el análisis IR análisis dio un grado de hidrogenación de 40.0%. La determinación de la distribución del peso molecular efectuada por la Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) dio un valor del peso molecular promedio nominal de 255,000 g/mol y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) igual a 2.3. El análisis por GPC-MALLS dio un valor alfa de 0.58. La viscosidad de Mooney del polímero de aceite extensor fue igual a 55 (véase la Tabla 3).

55 Ejemplo 14 (CCH3) - Hidrogenación parcial del copolímero ASC a una presión parcial de hidrógeno de 500 kPa con Mg/Ti como catalizador

60 Bajo las mismas condiciones descritas en el ejemplo 9, después de transferir dos litros de solución polimérica que contiene el polímero CC, medido por medio de un medidor de masas, en el reactor de hidrogenación, la solución polimérica se llevó a una temperatura de 80°C y se agregó dicloruro de dicitopentadienil titanio, en una suspensión en ciclohexano, en una cantidad igual a 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución; luego se presurizó el

reactor añadiendo hidrógeno en tal cantidad que su presión parcial, a la temperatura del reactor, fue 500 kPa, y se agregaron luego 0.55 mmoles de agente alquilante que consiste en butiletil magnesio.

5 Después de 15 minutos de reacción, el análisis de IR dio un grado de hidrogenación de 38.9%. La determinación de la distribución del peso molecular efectuada por cromatografía de permeación en gel (GPC) dio un valor del peso molecular promedio nominal de 240,000 g/mol y un valor de índice de dispersidad (Mw/Mn) igual a 2.3. El análisis por GPC-MALLS dio un valor alfa de 0.58. La viscosidad de Mooney del polímero de aceite extensor fue igual a 55 (véase la Tabla 3).

10

Tabla 3

	Mn (10 ³)	Mw/Mn	H ₂ (kPa)	G.i. (%)	Mg/Ti (m/m)	Li/Ti (m/m)	α	ML (OE)
AC	255	2.3	---	0			0.58	55
ACH3*	245	2.8	500	40.2		4/1	0.52	50
ACH3	260	2.3	500-	40.2	1.2/1		0.58	55
BC	248	2.2	---	0			0.58	54
BCH3*	260	2.7	500	40.0		4/1	0.51	49
BCH3	255	2.3	500	40.0	1.2/1		0.58	55
CC	252	2.2		0			0.55	56
CCH3*	270	2.6	500	38.9		4/1	0.50	48
CCH3	240	2.3	500	38.9	1.2/1		0.58	55

Ejemplo 15 (muestra AC_R) Preparación en continuo del copolímero estireno-butadieno ramificado [estireno 40%; 1,2 40%]

15 En una configuración análoga a la descrita en el ejemplo 9, la copolimerización se realizó con una mezcla de butadieno y estireno (7.2% y 4.8% en peso, respectivamente) alimentando una cantidad de n-butil litio a 0.024 ± 0.003 phm y THFA-etilo en una cantidad tal que mantenga la proporción molar THFA-etilo/Li dentro del intervalo de 4.2÷4.5. Al fijar la temperatura de los fluidos en la entrada del primer reactor, la temperatura del primer reactor se mantuvo a un valor de 92 ± 2 ° C.

20 Se observó una conversión de $85 \pm 5\%$ en el primer reactor, mientras que en el segundo reactor la conversión fue superior al 96%. Con el fin de mantener la temperatura deseada en el segundo reactor, en el que la rata de reacción fue menor con respecto al primer reactor debido a la menor concentración de los monómeros, el vapor circuló en la chaqueta en una cantidad adecuada para mantener la temperatura dentro del intervalo de 95 ± 2 °C. En el tercer reactor, también mantenido a una temperatura de 95 ± 2 °C, la reacción se completó y la conversión resultante fue superior al 98%.

25 Al final de la serie de reacciones, se agregó una alícuota de 0.05 ± 0.03 phm de butil litio utilizando un mezclador en línea específico, seguido de la adición de 0.150 phm de Br-octilo, siendo el tiempo de residencia en el mezclador alrededor de una quinta parte del primer reactor.

30 Antes de la adición del aceite extensor, una alícuota de la solución polimérica se transfirió a un recipiente anhidro de 20 litros inertizado con nitrógeno libre de oxígeno y se alimentó de esto en lotes de 2 litros al reactor de hidrogenación. De esta manera, fue posible garantizar un suministro de polímero suficiente para realizar varias pruebas de hidrogenación bajo diferentes condiciones experimentales, utilizando siempre el mismo polímero original.

35 Se añadió aceite de TDAE no aromático a la solución polimérica, usando un mezclador en línea, en una cantidad de $27.5 \pm 1.5\%$ además de una mezcla de antioxidantes que consiste en Irganox® 565 e Irgafos® 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho resultó ser igual a 0.1 y 0.4%, respectivamente.

40 La caracterización del polímero ramificado dio un valor del peso molecular promedio ponderado determinado por medio de MALLS, igual a 615,000 y un valor del coeficiente alfa igual a 0.52. El contenido de estireno demostró ser igual a 40.5% y el de la unidad de vinilo igual a 40.2%. El valor del índice de polidispersidad, determinado por GPC, demostró ser 2.5. La Tg del polímero fue igual a -23.5°C. La viscosidad de Mooney del polímero de aceite extensor demostró ser igual a 57 (véase la Tabla 4).

45 Ejemplo 16 comparativo - Hidrogenación parcial del polímero AC ramificado con el catalizador Li/Ti (ACRH3*)

Después de transferir dos litros de la solución polimérica que contiene el polímero ACr, medido por medio de un dispositivo de medición de masa, al reactor de hidrogenación, la solución polimérica se llevó a una temperatura de 80°C y se agregó dicloruro de diciclopentadienil titanio en una suspensión en ciclohexano en una cantidad igual a 120 ppm de titanio con respecto al caucho en solución. Luego se presurizó el reactor añadiendo hidrógeno en tal cantidad que su presión parcial, a la temperatura del reactor, fue 500 kPa, y luego se añadieron 1.83 mmoles de agente alquilante que consiste en n-butil litio (nBL).

Después de 15 minutos de reacción, el análisis IR dio un grado de hidrogenación del polímero indicado como AC_RH₃^{*}, un valor de 40.2%. Luego se descargó el reactor, se agregaron 0.1 phr de Irganox™ 565 y 0.5 phr de Irgafos™ 168 y aceite de TDAE no aromático a la solución polimérica en una cantidad igual a 27.5 ± 1.5%.

El solvente se eliminó luego mediante extracción en una corriente de vapor. Después de apretar, el caucho se secó en un horno de vacío durante al menos 36 horas, a una temperatura de 70°C. La determinación de la distribución del peso molecular efectuada por cromatografía de permeación en gel (GPC) dio un valor del peso molecular promedio ponderado de 780,000 y un valor de índice de polidispersidad (Mw/Mn) de 2.8 para el producto hidrogenado. El análisis por GPC-MALLS dio un valor alfa igual a 0.46. La viscosidad de Mooney del polímero de aceite extensor demostró ser igual a 50 (véase la Tabla 4).

Ejemplo 17 - Hidrogenación parcial del polímero AC_R con Mg/Ti (AC_RH₃)

De manera análoga a lo que se describe en el ejemplo 16, la solución polimérica que contenía el polímero AC_R se hidrogenó utilizando butiltil magnesio como agente alquilante, en lugar de n-butil litio, que se añadió en proporciones molares iguales a 1.2 con respecto al titanio. Las características del polímero AC_RH₃ se indican en la tabla 4.

Tabla 4

Sample	H ₂ (kPa)	Mw (10 ³)	Mw/Mn	G.I.	α	ML (OE)
AC _R		615	2.5	0	0.52	57
AC _R H ₃ [*]	500	780	2.8	40.2	0.46	50
AC _R H ₃	500	634	2.5	41	0.52	59

Comentarios en los ejemplos 9-17

La hidrogenación parcial de copolímeros de estireno-butadieno aleatorios sintetizados en un reactor continuo, se efectuó con una presión parcial de hidrógeno mantenida dentro de 500 kPa para evitar valores del grado de hidrogenación más alto que los valores preestablecidos. Como resultado de la alta viscosidad de la solución polimérica, causada por la presencia en la solución de polímeros que tienen una distribución de peso molecular caracterizada por un índice de polidispersidad superior a 2 y con un alto peso molecular, el paso de hidrógeno de la fase gaseosa a la fase líquida en general demostró ser un punto extremadamente crítico. Los catalizadores de hidrogenación son necesarios; deben ser capaces de hidrogenar los enlaces dobles en tiempos suficientemente rápidos pero que, al mismo tiempo, no tienen la tendencia de coordinarse con ellos, lo que provoca la formación de reacciones de ramificación o ruptura de la cadena polimérica.

En presencia de éteres quelantes, en el caso particular de THFA-etilo, útil para una correcta promoción del vinilo y la aleatorización de la unidad aromática de vinilo, este tipo de fenómenos es particularmente evidente.

El uso de un catalizador con base en Li/Ti bajo las condiciones experimentales adoptadas, generalmente causa, en cualquier situación experimental examinada, un ensanchamiento de la distribución de peso molecular, tanto en el intervalo de bajo peso molecular como en el de alto peso molecular, en el último intervalo se debe principalmente a la formación de una alícuota adicional de cadenas ramificadas, como lo indica la disminución del valor alfa.

El aumento en la cantidad de pesos moleculares bajos tiene, como primer resultado, una disminución en la viscosidad de Mooney, que se vuelve más baja que la del polímero de partida; el resultado es un deterioro general de las propiedades mecánicas del polímero vulcanizado.

El uso de un catalizador de hidrogenación con base en Mg/Ti, por el contrario, permite la eliminación de o al menos una reducción evidente y significativa en la variación de la distribución del peso molecular, bajo las condiciones experimentales adoptadas para un fácil control del grado de hidrogenación. Esto conduce a un aumento reducido en la viscosidad de Mooney que no se deriva de la formación de una fracción incremental de polímero ramificado, con una consiguiente conservación/mejora de las propiedades mecánicas y dinámicas del polímero.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la hidrogenación parcial de copolímeros aleatorios de vinil areno-dieno conjugado, tanto lineales como ramificados, este último término indica copolímeros en los que las macromoléculas están unidas entre sí por medio de enlaces carbono-carbono y en las que las ramificaciones incorporan principalmente las cadenas de peso molecular alto o muy alto, preparándose los copolímeros aleatorios mencionados anteriormente en solución, en presencia de 2-metoxietil tetrahidrofurano como agente de aleatorización, que comprende:
- 10 haciendo reaccionar el copolímero de dieno conjugado-vinil areno aleatorio disuelto en un solvente de hidrocarburo, con hidrógeno, en presencia de un complejo de titanio y un agente alquilante, hasta que se obtenga el grado de hidrogenación deseado, caracterizándose el proceso anterior porque se selecciona el agente alquilante a partir de compuestos que tienen la fórmula general MgR_1R_2 ,
- 15 en la que R_1 y R_2 , iguales o diferentes, se seleccionan de radicales alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, y en la que el grado de hidrogenación varía de 20 a 90%.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R_1 y R_2 , iguales o diferentes, se seleccionan de radicales alquilo que tienen de 2 a 8 átomos de carbono.
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el vinil areno es estireno y el dieno conjugado es 1,3-butadieno.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidrogenación parcial se efectúa a una presión que oscila entre 400 y 2,000 kPa y una temperatura que oscila entre 70 y 150°C.
- 25 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la hidrogenación parcial se lleva a cabo a una presión que varía de 500 a 1,500 kPa y una temperatura que varía de 80 a 110°C.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grado de hidrogenación varía de 25 a 85%.
- 30 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el complejo de titanio está presente en una cantidad de 25 a 200 ppm de titanio, preferiblemente de 75 a 150 ppm.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción molar de Mg/Ti varía de 0.8/1 a 2/1, preferiblemente de 1/1 a 1,5 / 1.
- 35 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los copolímeros de estireno-butadieno aleatorios, tanto lineales como ramificados, tienen un contenido de estireno que varía de 15 a 50% en peso, preferiblemente de 20 a 45% en peso.
- 40 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de la unidad de vinilo de la porción de dieno del copolímero aleatorio de estireno-butadieno antes de la hidrogenación parcial varía preferiblemente de 10 a 80%, incluso más preferiblemente de 20 a 70%.
- 45 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero de estireno-butadieno aleatorio, tanto lineal como ramificado, que se someterá a hidrogenación, tiene un peso molecular promedio ponderado (Mw) que varía de 200,000 a 1,000,000 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) que varía de 1 a 5, el Mw varía preferiblemente de 300,000 a 800,000 y el Mw/Mn de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3, en el que el peso molecular promedio ponderado y la distribución de peso molecular se miden de acuerdo con los métodos indicado
- 50 en la sección experimental.