



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901532555
Data Deposito	15/06/2007
Data Pubblicazione	15/12/2008

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA IDROGENAZIONE PARZIALE DI COPOLIMERI RANDOM VINIL
ARENE-DIENE CONIUGATO.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE INDUSTRIALE

A nome: POLIMERI EUROPA S.p.A.

con sede in SAN DONATO MILANESE MI

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento per la idrogenazione di copolimeri random vinyl arene diene coniugato, in particolare stirene / butadiene, sia lineari che ramificati, preparati in soluzione mediante polimerizzazione iniziata da organolitio derivati in presenza di un particolare agente randomizzante, ossia l'etere etilico del tetraidrofuranilmetanolo (THFA-Etile).

Con il termine "copolimero random stirene - butadiene" si intendono copolimeri stirene - butadiene in cui il contenuto dello stirene sotto forma di blocchi rispetto allo stirene legato è del 10% o meno, come misurato dal metodo della decomposizione ossidativa riportato da I.M. Kolthoff et al., J. Polymer Science, Vol. 1, page 429 (1946), oppure, più recentemente da Viola ed altri (Sequence distribution of styrene-butadiene copolymers by ozonolysis, high performance liquid chromatographic and gas chromatographic-mass spectrometric

techniques, *J Chromatography A*, 117 (1994)).

Nel prosieguo della descrizione, si farà riferimento allo stirene come tipico vinilarene ed al butadiene come tipico diene coniugato, senza con questo limitarci a questi composti.

E' noto che nella copolimerizzazione iniziata da organolitio derivati, in solvente inerte ed in assenza di specie polari, lo stirene, a causa della preferenza del butadiene ad omopolimerizzare, non prende parte alla reazione fino al quasi completo esaurimento del monomero dienico; questo comportamento determina la formazione di un copolimero a blocchi del tipo p(butadiene)-co(polibutadiene-polistirene)-p(stirene) piuttosto che di un copolimero in cui il monomero vinilaromatico sia omogeneamente distribuito lungo la catena molecolare; in tal caso il copolimero viene definito 'statistico'. La parte di copolimero compreso tra i due blocchi di polibutadiene e polistirene è costituita da un tratto con composizione progressivamente più ricca in uno dei due monomeri, detto giunzione "tapered", le cui dimensioni sono generate da motivi cinetici. Le caratteristiche di questo tipo di materiali sono quelle tipiche dei copolimeri a blocchi piuttosto che

quelle di un copolimero statistico, il che li rende inadatti ad un impiego nel settore pneumaticistico. È noto altresì che la presenza in soluzione di particolari sostanze polari aprotiche dette "modificatori" determina una modifica della microstruttura dell'omopolimero polidienico (o del copolimero) quando la polimerizzazione, iniziata da litio alchili, viene condotta in una miscela di monomeri dienici e vinilaromatici. Con il termine microstruttura della parte dienica si indica il differente modo in cui il comonomero dienico può essere disposto nella macromolecola e cioè in forma 1,4-cis, 1,4-trans o 1,2; a quest'ultima struttura ci si riferirà nel prosieguo indicandola anche come unità vinilica. In particolare, nel caso della omopolimerizzazione del butadiene, l'impiego dei modificatori determina un incremento del contenuto dell'unità 1,2, mentre nel caso di un copolimero statistico stirene butadiene, oltre al già citato incremento dell'unità 1,2, il principale effetto è quello di una migliorata distribuzione del monomero vinilaromatico lungo la catena molecolare. Tra i modificatori utilizzabili dall'industria della gomma, quelli costituiti da eteri sono i preferiti; i modificatori di tipo amminico, peraltro ben

conosciuti, sono stati abbandonati a causa di problemi ambientali e tossicologici. La concentrazione ottimale del "modificatore" per ottenere un copolimero statistico stirene-diene dipende da diversi fattori, tra cui principalmente la sua struttura chimica, la temperatura della reazione nonché la quantità di stirene che viene fatta reagire con il monomero dienico. In generale i modificatori perdono progressivamente la loro capacità di distribuire in maniera statistica lo stirene lungo la catena molecolare all'aumentare della temperatura. Con riferimento alle caratteristiche chimico fisiche dei modificatori appartenenti alla famiglia degli eteri, se ne individuano due differenti classi in dipendenza della struttura e del comportamento nei confronti del catione (tipicamente Li^+). Gli appartenenti alla prima classe esercitano una azione solvatante nei confronti del centro attivo a causa della sola polarità della molecola che, non disponendo di almeno due siti atti a legarsi al catione, non manifesta azione chelante, mentre gli appartenenti alla seconda classe esercitano una azione chelante nei confronti del catione. Il risultato di questo è che mentre i modificatori appartenenti alla prima classe devono essere

utilizzati in un elevato rapporto molare rispetto al litio (tipicamente il rapporto molare etere:Li è compreso tra 100 e 1000), quelli appartenenti alla seconda classe sono utilizzati in un rapporto molare compreso tra 0,5 e 10. In tutti i casi il rapporto è funzione della temperatura di polimerizzazione oltre che della microstruttura e della composizione desiderata. Tra i modificatori della prima classe il tipico esponente è il THF, mentre tra quelli appartenenti alla seconda classe si cita come esempio non limitativo il 2,2-bis(2-oxolanil) propano (descritto in US-A-4.429.090 e US-A-4.429.091).

In pratica la principale differenza tra le due classi di modificatori sopra ricordati consiste proprio nella quantità necessaria ad ottenere il medesimo effetto vinilpromotore e randomizzante. La differenza nell'impiego dei due tipi di modificatori è data dal fatto che quando si impiegano modificatori appartenenti alla prima classe (solvatanti) vengono accelerate le reazioni di terminazione del centro attivo a causa delle reazioni acido base tra quest'ultimo e l'etere dovute, principalmente, alla maggiore quantità di quest'ultimo. Da qui l'interesse della industria della gomma a ricercare modificatori chelanti che, usati in quantità molto inferiori ai

solvatanti, minimizzano le reazioni di terminazione dei centri attivi il cui effetto negativo sarà chiarito nel seguito.

Un ulteriore vantaggio derivante dall'impiego dei modificatori chelanti è dato dal fatto che il loro maggior punto di ebollizione rispetto al solvente ne rende agevole la separazione dal solvente stesso mediante distillazione, permettendo quindi rapidi cambi di produzione sulla medesima linea produttiva.

La domanda di brevetto copendente a nome della stessa Richiedente MI 06 A 00385 descrive la preparazione in continuo di copolimeri lineari random stirene / butadiene in presenza di un particolare chelante, il 2-metossietil tetraidrofurano (THFA-Etile).

L'uso del suddetto etere chelante consente notevoli miglioramenti rispetto ai chelanti precedentemente utilizzati, in quanto il 2-metossietiltetraidrofurano (THFA-etile) garantisce un ottimo compromesso tra capacità di distribuire statisticamente il monomero aromatico e di mantenere una elevata vivenza dei terminali delle catene polimeriche anche a temperature superiori a 70°C.

US-A-6.858.683 descrive la preparazione di copolimeri random stirene / butadiene ramificati, anch'essi sintetizzabili in presenza di THFA-Etile. Maggiori

dettagli circa questo procedimento saranno riportati più avanti.

Come noto nello stato dell'arte, i copolimeri random vinil arene / diene coniugato possono venire sottoposti a parziale idrogenazione dei doppi legami dienici. La suddetta idrogenazione viene usualmente effettuata con idrogeno in presenza di un complesso di titanio, preferibilmente titanio diciclopentadienil dicloruro, ed uno o più agenti alchilanti scelti tra litio alchili, alluminio alchili e magnesio alchili, preferibilmente litio alchili.

E' stato riscontrato che l'idrogenazione parziale dei suddetti copolimeri (ossia dei copolimeri sia lineari che ramificati sintetizzati in presenza di THFA-Etile) condotta in presenza del complesso di titanio e del più comune agente alchilante, ossia il litio alchile, presenta degli inconvenienti piuttosto rilevanti. Sono state infatti evidenziate vistose variazioni dei pesi molecolari dovute a reazioni parassite attive in condizioni di scarsa concentrazione di idrogeno, quale si può realizzare nella idrogenazione parziale di una soluzione polimerica altamente viscosa a causa della concentrazione e dell'alto peso molecolare del copolimero in soluzione. Inoltre è stato rilevato che la presenza

di litio alchile come agente alchilante determina sempre incrementi dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) per qualsiasi campo di pressione, ossia da 0 a 2000 kPa, in particolare a basse pressioni. Nelle condizioni sperimentali adottate, si è osservato che l'incremento di M_w/M_n è associato ad una riduzione della viscosità Mooney evidenziando il prevalere delle reazioni di scissione molecolare rispetto a quelle di ramificazione. E' ovvio che le reazioni di scissione generano una frazione di polimero poco utile alla formazione, dopo vulcanizzazione, di un reticolo elastico, con conseguente decadimento delle proprietà meccaniche e dinamiche del vulcanizzato.

E' stato ora trovato che solamente l'uso di magnesio alchili come agenti alchilanti consente di superare gli inconvenienti sopra riportati, anche in condizioni di bassa pressione di idrogeno.

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda un procedimento per la idrogenazione parziale di copolimeri random vinil arene - diene coniugato sia lineari che ramificati, con il termine ramificati intendendosi copolimeri in cui le macromolecole sono tra loro legate mediante legami carbonio-carbonio e nelle quali le ramificazioni interessano prevalentemente le catene ad alto o altissimo peso

molecolare, i suddetti copolimeri random essendo preparati in soluzione in presenza di THFA-Etile come agente randomizzante, che comprende:

mettere a contatto con idrogeno il copolimero random vinyl arene - diene coniugato, sciolto in un solvente idrocarburico, in presenza di un complesso di titanio e di un agente alchilante sino ad ottenere il desiderato grado di idrogenazione,

il suddetto processo essendo caratterizzato dal fatto che l'agente alchilante è scelto tra i composti di formula generale MgR_1R_2 ,

in cui R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra i radicali alchili aventi un numero di atomi di carbonio da 1 a 12, preferibilmente da 2 a 8 atomi di carbonio.

Tipici esempi di vinilareni sono il 2-vinil naftalene, il 1-vinil naftalene, lo stirene, e relativi composti alchilati. Nella forma di attuazione preferita, il vinyl arene è lo stirene.

I dieni coniugati sono 1,3 dieni aventi da 4 a 12 atomi di carbonio, preferibilmente da 4 a 8 atomi di carbonio. Esempi di questi dieni sono 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3 pentadiene (piperilene), 2-metil-3-etil-1,3-butadiene, 1,3-ottadiene. Nella forma di attuazione preferita, i

monomeri dienici coniugati sono scelti tra 1,3-butadiene e isoprene, preferibilmente 1,3-butadiene. Come descritto in precedenza, con il termine "copolimeri random stirene - butadiene" si intendono copolimeri stirene - butadiene in cui il contenuto dello stirene sotto forma di blocchi rispetto allo stirene legato è del 10% o meno.

I suddetti copolimeri random stirene - butadiene, sia lineari che ramificati, hanno un contenuto in stirene da 15 a 50% peso, preferibilmente da 20 a 45% peso.

Come noto, il butadiene può legarsi alla catena polimerica come legame cis-1,4 (legame cis), legame trans-1,4 (legame trans), legame 1,2 (unità vinilica). Il contenuto di unità vinilica è definito come il rapporto tra la quantità di unità vinilica e la somma dei legami cis, trans e vinile. Il contenuto di unità vinilica della porzione dienica del copolimero random stirene - butadiene prima della parziale idrogenazione è preferibilmente da 10 a 80%, ancor più preferibilmente da 20 a 70%.

Con il termine "parzialmente idrogenato" si intende che il grado di idrogenazione della parte dienica del copolimero stirene - butadiene è inferiore al 100%. Preferibilmente vengono idrogenati dal 20 a 90% dei doppi legami della porzione dienica, ancor più

preferibilmente da 30 a 80%.

Il copolimero random stirene - butadiene da sottoporre ad idrogenazione, sia lineare che ramificato, ha un Peso Molecolare medio ponderale (M_w) da 200.000 a 1.000.000 g/mole ed una distribuzione dei pesi molecolari (M_w/M_n) da 1 a 5, preferibilmente M_w è da 300.000 a 800.000 g/mole e M_w/M_n è da 1 a 4, più preferibilmente da 1 a 3. La viscosità Mooney del polimero non esteso con olio ML_{1+4} (100°C) è da 30 a 200, preferibilmente da 50 a 150, mentre il corrispettivo polimero esteso con oli estensori, preferibilmente non aromatici, presenta una viscosità Mooney a 100°C nell'intervallo 30-100. Per quanto concerne la preparazione dei copolimeri random lineari, essa può essere effettuata in batch oppure in continuo. Trattasi di una copolimerizzazione iniziata da litio alchili effettuata in condizioni isoterme in solvente alifatico o cicloalifatico, ad una temperatura compresa tra 30 e 120°C, preferibilmente tra 50 a 110°C, in presenza di 2-metossietiltetraidrofurano (THFA-etile). L'impiego del suddetto modificatore è necessario per evitare e/o ridurre reazioni di terminazione delle catene polimeriche. Ulteriori dettagli del suddetto processo e dei prodotti così ottenuti sono riportati nella

suddetta domanda di brevetto copendente della stessa Richiedente MI 06 A 00385.

Per quanto concerne i copolimeri random stirene butadiene ramificati, essi sono preparati in soluzione di idrocarburi mediante polimerizzazione anionica iniziata da litio alchili in presenza di THFA-Etile e successiva reazione dei terminali attivi con bromuri alchilici. Più in particolare, al termine della copolimerizzazione vinil arene - diene coniugato a dare il copolimero random lineare, alla soluzione polimerica viene aggiunta una quantità di litio alchile da 1 a 4 volte molare rispetto alla quantità di litio alchile usata precedentemente e, successivamente, una quantità di bromo-alchili di formula R-Br in rapporti rispetto al litio alchile globalmente utilizzato da 0,4/1 a 0,9/1. Nella forma di attuazione preferita, R è un radicale alchilico primario C₄ - C₁₀.

Maggiori dettagli sono riportati in US-A-6,858,683.

GT. Viola (Journal of Polymer Science: Part A: polymer Chemistry, Vol. 35, 17-25 (1997)) riporta il probabile meccanismo di formazione dei suddetti elastomeri ramificati. Il meccanismo alla base della formazione della struttura ramificata è di tipo radicalico e prevede la formazione di macroradicali a

seguito della estrazione di un protone allilico posizionato in un segmento polibutadienico della macromolecola, a seguito di una reazione tra un radicale alchilico che si forma per reazione tra un alogenuro alchilico (tipicamente un bromuro di ottile) e litio butile. La casualità della estrazione del protone allilico da una macromolecola privilegia la formazione di macroradicali caratterizzati dall'avere un peso molecolare superiore al Peso Molecolare Medio Ponderale M_n ; il successivo accoppiamento di detti macroradicali determina la formazione di strutture ramificate caratterizzate dall'avere una lunghezza dei rami elevata (long chain branching).

Il grado di ramificazione dei copolimeri sintetizzati in continuo (quindi con una distribuzione dei pesi molecolari caratterizzata da un indice di polidispersività $> 1,5$) è espresso dal parametro alfa (α) che è inferiore a 0,58, valore quest'ultimo corrispondente ad un (co)polimero lineare. Ricordiamo che mentre i (co)polimeri lineari sintetizzati in continuo hanno un valore di alfa di 0,58, i (co)polimeri altamente ramificati presentano un valore di alfa da 0,35 a 0,40. I valori di alfa intermedi tra 0,58 e 0,35 sono correlati ad un

progressivo incremento del grado di ramificazione del copolimero. La definizione di alfa (α) è riportata nella parte sperimentale.

Per i polimeri sintetizzati in discontinuo (con una distribuzione dei pesi molecolari caratterizzata da un indice di polidispersività molto prossimo all'unità) la misura della variazione del grado di ramificazione della macromolecola rispetto ad un polimero di riferimento, è effettuata misurando il raggio di girazione mediante MALLS, come sarà descritto nella parte sperimentale.

Per quanto riguarda il procedimento di idrogenazione della presente invenzione, alla soluzione del polimero da idrogenare contenente dal 5 al 20% peso di copolimero, preferibilmente da 8 a 15% peso, viene aggiunta una sospensione di titanio diciclopentadienil dicloruro in esano o altro sospendente idrocarburico alifatico o cicloalifatico. La quantità di titanio metallico riferito alla gomma è compresa tra 25 e 200 ppm meglio se tra 75 e 150 ppm. Alla miscela contenente, come detto, il polimero in soluzione e la sospensione di titanio diciclopentadienildicloruro è aggiunta una soluzione di Mg-alchile in quantità tale che il rapporto molare tra Mg e Ti si collochi nell'intervallo da 0,8/1 a

2/1, preferibilmente da 1/1 a 1,5/1. In una forma di realizzazione preferita, la idrogenazione avviene preferibilmente in un reattore in continuo con un rapporto altezza/diametro compreso tra 3 e 20, preferibilmente tra 5 e 15, munito di agitatore assiale e, all'interno, di setti forati atti ad aumentare il tempo di stazionamento delle bolle di idrogeno all'interno del liquido. Il controllo della temperatura della soluzione polimerica viene effettuato facendo passare acqua glicolata in una camicia posta all'esterno del reattore. La soluzione polimerica contenente il catalizzatore di idrogenazione costituito dal prodotto di reazione tra titanio diciclopentadienildicloruro e magnesio alchile viene alimentata insieme ad idrogeno sul fondo del reattore ad una pressione compresa tra 400 e 2000 kPa, preferibilmente tra 500 e 1500 kPa, e ad una temperatura compresa tra 70 e 150°C preferibilmente tra 80°C e 110°C. Il tempo di stazionamento della soluzione polimerica viene regolato in maniera tale che il grado di idrogenazione sia compreso tra 20 e 90%, preferibilmente da 30 a 80%, intendendosi con il termine grado di idrogenazione il rapporto in moli tra unità insature residue e unità totali (sature +

insature) relative alla parte dienica del polimero originario. Il grado di idrogenazione viene monitorato in continuo mediante una sonda N.I.R. posizionata all'interno del reattore e seguendo la progressiva scomparsa della banda di assorbimento a 1630 nm (assorbimento dell'unità 1,2 vinilica); un ulteriore controllo viene effettuato su campioni istantanei mediante spettrometria IR misurando l'intensità delle bande di assorbimento dell'unità 1,2 (910 cm^{-1}), dell'unità 1,4-cis (730 cm^{-1}) e dell'unità 1,4 trans (968 cm^{-1}) opportunamente corrette per il contributo della banda di assorbimento dello stirene a 699 cm^{-1} .

All'uscita del reattore di idrogenazione, la soluzione polimerica viene raccolta in recipienti in pressione dove viene addizionata di una miscela costituita da antiossidanti che, secondo l'arte nota, appartengono alla classe dei fenoli impediti (antiossidante primario) insieme ad un fosfito o ad un fosfonito organico (antiossidante secondario) nelle quantità rispettivamente da 0,05 a 0,5 parti di antiossidante primario per 100 g di gomma e da 0,1 a 1 parte di antiossidante secondario per 100 g di gomma. Esempio non limitativo di un antiossidante primario è il 4-[[4, 6-bis(octylthio)-1,3,5-triazine-

2-yl]amino]-2,6-bis(1,1-methylethyl)phenol (CAS N° 991-84-4), Irganox[®] 565, mentre esempio non limitativo di un antiossidante secondario è il Tris(2,4-di-t-butylphenyl) phosphate (CAS N° 31570-04-4) Irgafos 168[®] (Ciba).

Dopo l'addizione di antiossidanti, alla soluzione polimerica, secondo una forma di attuazione, può essere aggiunto un olio estensore, preferibilmente non aromatico o a basso tenore in aromatici, ad esempio gli oli MES (Mild Extraction Solvate) o TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract) in cui la quantità di composti aromatici è inferiore al 20%. Gli oli estensori sono usualmente addizionati nella quantità compresa tra 10 e 50 parti di olio per 100 parti di gomma, preferibilmente tra 20 e 40 parti di olio per 100 parti di gomma. Dopo l'aggiunta di olio la soluzione polimerica è avviata a recipienti agitati contenenti acqua bollente riscaldata per continua addizione di vapore d'acqua. In detti recipienti viene eliminato il solvente e i grumi di gomma umida risultanti, previa separazione dall'acqua mediante passaggio su vagli, vengono avviati ad un essiccamento meccanico costituito da due estrusori meccanici. Nel primo estrusore (expeller) l'acqua viene eliminata per strizzatura fino ad un contenuto

compreso tra il 3 ed il 12% in peso, mentre nel secondo estrusore (expander) l'acqua viene eliminata per riscaldamento della massa fino a temperature di 160-180°C ed eliminata sottoforma di vapore. La gomma essiccata viene successivamente confezionata in balle mediante pressatura.

Nella parte sperimentale si dimostrerà che l'impiego di un catalizzatore di idrogenazione a base di Titanio + un agente alchilante scelto tra i magnesio alchili, consente di idrogenare parzialmente un copolimero statistico stirene butadiene, preparato in soluzione in presenza di THFA-Etile, evitando la formazione di frazioni ad alto peso molecolare e, contemporaneamente, a basso peso molecolare con conseguente aumento dell'indice di polidispersività M_w/M_n .

I seguenti esempi sono riportati per una migliore comprensione della presente invenzione.

Nei suddetti esempi sono riportate anche condizioni di idrogenazione in cui la pressione di H_2 è zero, ossia in assenza di idrogeno, per meglio evidenziare i fenomeni che portano all'incremento di M_w/M_n correlati al tipo di alchile usato.

ESEMPI

CARATTERIZZAZIONE DEI COPOLIMERI SINTETIZZATI

1. Determinazione della distribuzione delle masse molecolari (MWD).

La determinazione della distribuzione delle masse molecolari viene effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) nota anche come cromatografia di esclusione effettuata facendo fluire una soluzione in THF del polimero oggetto dell'analisi su una serie di colonne contenenti una fase solida costituita da polistirene reticolato con pori di differente dimensione.

Assetto strumentale:

Cromatografo HP 1090

Solvente THF

Temperatura 25°C

Colonne PL-Gel 10^5 - 10^5 - 10^4 - 10^3

Rivelatore RI HP 1047 A

La determinazione delle masse molecolari viene effettuata secondo il metodo della Calibrazione Universale utilizzando i seguenti valori per k ed α , in funzione della quantità di stirene:

Stirene = 25% $k = 0,000389$ $\alpha = 0,693$

Stirene = 30% $k = 0,000368$ $\alpha = 0,693$

Stirene = 40% $k = 0,000338$ $\alpha = 0,693$

2. Determinazione del peso molecolare medio e misura del grado di ramificazione mediante tecnica

SEC/MALLS secondo un metodo interno mutuato dal lavoro descritto in *Application Note, n° 9*, Wyatt Technology e Pavel Kratochvíl, *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Polymer Science Library, 5, Elsevier Science Publishers B.V.1987. Accoppiando un detector a diffusione della luce multi-angolo (MALLS) con un tradizionale sistema di eluizione SEC/RI, è possibile misurare in modo assoluto contemporaneamente il peso molecolare ed il raggio di girazione delle macromolecole che vengono separate dal sistema cromatografico. Infatti, la quantità di luce diffusa da una specie macromolecolare in soluzione può essere utilizzata direttamente per ottenere il suo peso molecolare, mentre la variazione angolare dello scattering è direttamente correlata alle dimensioni medie della molecola in soluzione. La relazione fondamentale che viene utilizzata è la seguente:

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

dove:

- K^* = costante ottica, che dipende dalla lunghezza d'onda della luce impiegata, dal dn/dc del polimero, dal solvente impiegato
- M_w = peso molecolare medio ponderale

- c = concentrazione della soluzione polimerica
- R_θ = intensità della luce diffusa misurata ad un angolo θ .
- P_θ = funzione che descrive la variazione angolare della luce diffusa
- A_2 = secondo coefficiente del viriale del solvente, pari a 1 per angolo θ uguale a 0.

Per concentrazioni molto basse (tipiche di un sistema SEC), la equazione 1 si riduce alla

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

ed eseguendo la misura su più angoli, l'estrapolazione ad angolo nullo della funzione $K \cdot c / R_\theta$ in funzione di $\sin^2 \theta / 2$ fornisce direttamente il peso molecolare dal valore dell'intercetta e il raggio di girazione dalla pendenza.

Inoltre, dato che questa misura viene eseguita per ogni "slice" del cromatogramma, è possibile ottenere una distribuzione sia del peso molecolare che del raggio di girazione.

Le dimensioni macromolecolari in soluzione sono direttamente correlate al loro grado di ramificazione: a parità di peso molecolare, più piccole sono le dimensioni della macromolecola rispetto alla corrispondente lineare, più alto è il grado di ramificazione; poiché una macromolecola che

presenta dei nodi al suo interno (strutture radiali e strutture ramificate) possiede, a parità di peso molecolare, un volume idrodinamico minore rispetto ad una molecola lineare, risulterà che la pendenza della retta sopradescritta (coefficiente α) sarà maggiore o minore in funzione del minore o maggiore grado di interconnessione delle strutture. In particolare, per macromolecole lineari il coefficiente di proporzionalità tra raggio di girazione e peso molecolare, risulta essere pari a 0,58, mentre per molecole ramificate tale valore risulta progressivamente inferiore all'aumentare del numero di nodi presenti nella macromolecola. A titolo di esempio il copolimero statistico stirene-butadiene preparato mediante polimerizzazione radicalica in emulsione (E-SBR) presenta un valore di α pari a 0,35-0,38.

Le informazioni riguardanti la macrostruttura di un polimero vengono dedotte in modo quantitativo, valutando l'indice di ramificazione g_M , che viene definito per ogni macromolecola, come rapporto fra il raggio di girazione quadratico medio della macromolecola ramificata e quello della macromolecola lineare, a parità di peso molecolare:

$$g_{M_i} = \left[\frac{\langle r^2 \rangle_b}{\langle r^2 \rangle_l} \right]_{M_i} \quad (3)$$

L'indice di ramificazione medio g_M rappresenta la media di tale rapporto in funzione della distribuzione delle masse molecolari, ed è compreso fra 0 e 1.

Nel caso di macromolecole sintetizzate in reattori batch, la distribuzione dei pesi molecolari presenta un indice di polidispersività compreso tra 1 ed 1,1; in tal caso la misura del grado di ramificazione è effettuata mediante una misura MALLS in statico del raggio di girazione (r); la misura in THF a 25°C del raggio di girazione di un copolimero stirene butadiene lineare contenente il 40% di stirene ed il 40% di vinile ed un peso molecolare di 220.000 g/mole fornisce un valore di r_1 di 24 ± 1 nm.

Assetto strumentale:

Rivelatore RI HP 1047 A

MALLS Wyatt Technology mod. DAWN-DSP

Rifrattometro differenziale KMX16-CROMATIX

** **Viscosità MOONEY**

Viscosimetro Monsanto MV2000E, ASTM D1646.

Esempi sperimentali

Gli esempi dal numero 1 al numero 4 si riferiscono alla idrogenazione parziale di un copolimero statistico lineare stirene butadiene preparato in batch di composizione in stirene mediamente pari al

40% e contenente nella parte dienica mediamente il 40% di unità vinilica, detto polimero statistico essendo idrogenato con un catalizzatore preparato a partire da titanio diciclopentadienil dicloruro e litio alchile a pressioni di idrogeno variabili tra 0 e 1500 kPa.

Gli esempi dal numero 5 al numero 8 si riferiscono alla idrogenazione parziale di un copolimero statistico lineare stirene butadiene preparato in batch di composizione in stirene mediamente pari al 40% e contenente nella parte dienica mediamente il 40% di unità vinilica, detto polimero statistico essendo idrogenato con un catalizzatore preparato a partire da titanio diciclopentadienil dicloruro e magnesio alchile a pressioni di idrogeno variabili tra 0 e 1500 kPa.

Gli esempi dal numero 9 al numero 11 si riferiscono alla idrogenazione parziale con un catalizzatore di idrogenazione costituito da litio n-butile e titanio diciclopentadiendicloruro, di copolimeri statistici lineari stirene butadiene preparati in un processo in continuo.

Gli esempi dal numero 12 al numero 14 si riferiscono alla idrogenazione parziale con un catalizzatore di idrogenazione costituito da butil-etil magnesio e

titanio diciclopentadiendicloruro, di copolimeri statistici lineari stirene butadiene preparati in un processo in continuo.

Gli esempi dal numero 15 al numero 17 si riferiscono alla preparazione ed alla successiva idrogenazione parziale di un copolimero statistico a contenuto di stirene mediamente pari al 40% ed ugual contenuto di unità vinilica, ramificato e sua successiva idrogenazione parziale con catalizzatori a base di titanio diciclopentadienildicloruro utilizzando come alchilanti litio n-butile e magnesio butile etile.

I campioni vengono codificati con una sigla di cui:

1. La prima lettera indica la composizione in stirene e vinile (A indica un copolimero contenente il 40% di stirene ed il 40% di unità vinilica; B indica un copolimero contenente mediamente il 25% di stirene e circa il 60% di unità vinilica; C indica un copolimero contenente il 25% di stirene e circa il 25% di unità vinilica).
2. La seconda lettera indica il tipo di reattore in cui il copolimero è stato sintetizzato (B sta per batch e C sta per continuo). L'eventuale pedice "R" indica la presenza di ramificazioni.

3. La terza lettera è costituita da una H e viene utilizzata solamente per indicare i polimeri idrogenati.
4. Il numero in quarta posizione indica la pressione di idrogenazione (1 indica una pressione parziale di idrogeno pari a 1500 kPa, 2 una pressione parziale di idrogeno pari a 1000 kPa, 3 una pressione parziale di idrogeno pari a 500 kPa, 4 indica assenza di idrogeno).
5. L'asterisco indica un prodotto di confronto, tipicamente i copolimeri parzialmente idrogenati per la preparazione dei quali è stato utilizzato litio n-butile come agente alchilante.

Per quel che riguarda il rapporto tra l'alchilante ed il titanio, espresso come moli di metallo alchile su moli di titanio ciclopentadienile, da qui in poi indicato brevemente come Me/Ti (Me = Li, Mg) si sottolinea che il massimo della attività catalitica, misurata variando progressivamente il rapporto Me/Ti nella preparazione del catalizzatore, risulta posizionarsi per Me = Mg nell'intervallo 1,0 - 2,0 e più specificatamente tra 1,1 e 1,5, mentre per Me = Li detto massimo della attività catalitica risulta situarsi nell'intervallo 3,5 - 4,5 e più

specificatamente tra 3,8 e 4,2. Il posizionamento del valore massimo della attività catalitica in funzione del rapporto Me/Ti dipende principalmente se non esclusivamente dal grado di terminazione dei terminali attivi del copolimero statistico quando la soluzione di quest'ultimo viene addizionata di titanio diciclopentadienil dicloruro. Una quantità di agente di terminazione inferiore alla quantità di litio attivo residuo determina una parziale attivazione del titanocene ad opera delle specie riducenti residue, mentre un eccesso di agente di terminazione determina la parziale disattivazione dell'attivatore del catalizzatore, rendendo necessario usarne una quantità maggiore.

Esempio comparativo 1 (ABH1*) - Preparazione in batch del copolimero statistico stirene - butadiene (Stirene 40%, 1,2 40%, indicato con la sigla AB) e sua idrogenazione parziale alla pressione parziale di idrogeno di 1500 kPa con catalizzatore Li/Ti

La copolimerizzazione veniva effettuata in un reattore da 20 litri da cui, a conversione completa, per differenza di pressione, la soluzione polimerica veniva trasferita in un recipiente perfettamente anidro ed in atmosfera di azoto da cui, successivamente, per differenza di pressione, una

aliquota di un litro di soluzione polimerica, veniva immessa in un reattore di idrogenazione del volume di 2 litri. In tal modo era possibile, a partire dal medesimo polimero parent, effettuare una serie di idrogenazioni in condizioni variabili. Sia il reattore di sintesi che il reattore di idrogenazione erano muniti di agitatori e camicie di raffreddamento in cui veniva fatto circolare un liquido diatermico, per il contenimento della esotermia di reazione, in un intervallo non superiore a $\pm 5^{\circ}\text{C}$ il valore di riferimento, e tutte le utilities necessarie per poter lavorare in atmosfera di azoto anidro ed esente da ossigeno.

Alla miscela di reazione, costituita da 9200 g di cicloesano, 310 g di stirene, 480 g di butadiene, 100 ppm, pari a 2,9 mmoli di THFA-etile (in rapporto molare con il litio pari 0,76), erano addizionate 3,80 mmoli di litio n-butile (nBL) in soluzione di esano una volta che la miscela di reazione aveva raggiunto la temperatura di 80°C .

Dopo 45 minuti dall'aggiunta dell'iniziatore, verificata la completezza della reazione mediante una analisi gascromatografica di un campione della soluzione polimerica, si aggiungeva la quantità di mono cloro trimetil silano (TMCS) necessaria per una

completa eliminazione dei terminali attivi. La reazione di terminazione veniva effettuata misurando la variazione dell'assorbanza nella zona compresa tra 250 e 300 nm mediante uno spettrofotometro UV per aggiunte successive di 0,5 mmoli di TMCS lasciando intercorrere tra le successive aliquote il tempo necessario affinché il segnale di assorbanza si stabilizzasse; per variazioni nulle a 5' la reazione di terminazione veniva considerata conclusa.

Il polimero risultante indicato con la sigla AB non idrogenato risultava contenere il 39,9% di stirene e il 40,2% di unità vinilica riferita alla porzione dienica del polimero. Il peso molecolare medio numerale determinato tramite GPC risultava pari a 220.000 g/mole con un indice di polidispersività pari a 1,07. La misura del raggio di girazione effettuata mediante MALLS forniva un valore di 24 ± 1 nm identificando il polimero come lineare.

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di un litro di soluzione polimerica contenente il polimero AB, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di 0,15 mmoli di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano, pari a 120 ppm di titanio rispetto al

copolimero; il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 1500 kPa e, quindi, addizionato di 0,6 mmoli di alchilante costituito da litio n-butile (nBL).

Dopo 15 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla ABH1* un valore pari al 39,2%. Il reattore veniva quindi scaricato, alla soluzione polimerica venivano aggiunti 0,1 phr di Irganox™ 565 e 0,5 phr di Irgafos™ 168. Seguiva la eliminazione del solvente che veniva effettuata mediante strippaggio in corrente di vapore. La gomma, preventivamente strizzata, veniva successivamente asciugata in stufa da vuoto per almeno 36 ore alla temperatura di 70°C. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio numerale pari a 223.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 1,17 per il prodotto idrogenato. L'analisi MALLS forniva un valore del raggio di girazione pari a 23 ± 1 nm (vedi tabella 1).

Esempio comparativo 2 (ABH2*) -Idrogenazione parziale

del polimero statistico lineare AB alla pressione parziale di idrogeno di 1000 kPa con catalizzatore Li/Ti

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di un litro di soluzione polimerica contenente il polimero AB, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione. Il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 1000 kPa e, quindi, addizionato di 0,60 mmoli di alchilante costituito da n-butil litio (nBL).

Operando in maniera del tutto simile a quanto descritto nell'esempio 1, dopo 15 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla ABH2* un valore pari al 38,5%. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio numerale pari a 231.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 1,22

per il prodotto idrogenato. L'analisi MALLS forniva un valore del raggio di girazione pari a 21 ± 1 nm (vedi tabella 1).

Esempio comparativo 3 (ABH3*) - Idrogenazione parziale del polimero statistico lineare AB alla pressione parziale di idrogeno di 500 kPa con catalizzatore Li/Ti

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di un litro di soluzione polimerica contenente il polimero AB, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione. Il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 500 kPa e, quindi, addizionato di 0,60 mmoli di alchilante costituito da litio n-butile (nBL).

Operando in maniera del tutto simile a quanto descritto nell'esempio 1, dopo 20 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla ABH3* un valore pari al 40,4%. La determinazione della distribuzione

dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio numerale pari a 239.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 1,29 per il prodotto idrogenato. L'analisi MALLS forniva un valore del raggio di girazione pari a 19 ± 1 nm (vedi tabella 1).

Esempio comparativo 4 (ABH4*) - Trattamento del polimero statistico lineare AB con catalizzatore di idrogenazione Li/Ti in assenza di idrogeno

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di un litro di soluzione polimerica contenente il polimero AB, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione; si aggiungeva quindi una quantità di 0,4 mmoli di alchilante costituito da litio n-butile (nBL) in totale assenza di idrogeno.

Dopo 20' durante i quali la soluzione era mantenuta a 80°C si provvedeva a scaricare il reattore operando in maniera del tutto analoga a quanto descritto nell'esempio numero 1.

Si recuperava il polimero indicato con la sigla ABH4* che, una volta addizionato di antiossidanti ed essiccato, forniva un valore del peso medio numerale pari a 366.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (Mw/Mn) pari a 2,11. L'analisi MALLS forniva un valore del raggio di girazione pari a 16 ± 2 nm (vedi tabella 1).

TABELLA 1

Campione	H ₂ (kPa)	G.I. (%)	Li/Ti (moli/moli)	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

Dai dati di tabella numero 1 si evidenzia come il catalizzatore di idrogenazione costituito da titanio diciclopentadienil dicloruro e litio n-butile determini una modifica della macrostruttura del copolimero statistico stirene butadiene AB sintetizzato come riportato nell'esempio 1, e che detta macrostruttura risulti avere un indice di polidispersività ed un grado di ramificazione

progressivamente crescente in funzione inversa della pressione parziale dell'idrogeno. Ancora, in assenza di idrogeno, nelle stesse condizioni in cui era condotta la idrogenazione, il catalizzatore a base di litio alchile determina un incremento della frazione ad alto peso molecolare e, contemporaneamente, un forte incremento della frazione costituita da pesi molecolari inferiori al peso molecolare medio numerale del polimero parent AB, con conseguente incremento dell'indice di polidispersività.

Esempio 5 (ABH1) - Idrogenazione parziale del polimero statistico lineare AB alla pressione parziale di idrogeno di 1500 kPa con catalizzatore Mg/Ti

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di un litro di soluzione polimerica contenente il polimero AB, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e e addizionata di 0,15 mmoli di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano, pari a 120 ppm di titanio rispetto al copolimero in soluzione; il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 1500 kPa e, quindi,

addizionato di 0,18 mmoli di alchilante costituito da butil etil magnesio (BEM) in esano.

Operando in maniera del tutto simile a quanto descritto nell'esempio 1, dopo 20 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla ABH1 un valore pari al 40,2%; la determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio numerale pari a 221.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersione (M_w/M_n) pari a 1,07 per il prodotto idrogenato. L'analisi MALLS forniva un valore del raggio di girazione pari a 24 ± 1 nm (tabella 2).

Esempio 6 (ABH2) - Idrogenazione parziale del polimero statistico lineare AB alla pressione parziale di idrogeno di 1000 kPa con catalizzatore Mg/Ti

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di un litro di soluzione polimerica contenente il polimero AB, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio

rispetto alla gomma in soluzione; il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 1000 kPa e, quindi, addizionato di 0,18 mmoli di alchilante costituito da butil etil magnesio (BEM) in esano.

Operando in maniera del tutto simile a quanto descritto nell'esempio 1, dopo 20 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla ABH2 un valore pari al 39,5%; la determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio numerale pari a 220.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 1,06 per il prodotto idrogenato. L'analisi MALLS forniva un valore del raggio di girazione pari a 24 ± 1 nm (tabella 2).

Esempio 7 (ABH3) - Idrogenazione parziale del polimero statistico lineare AB alla pressione parziale di idrogeno di 500 kPa con catalizzatore Mg/Ti

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di un litro di soluzione polimerica contenente il polimero AB, misurato mediante un misuratore massico,

la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione; il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 500 kPa e, quindi, addizionato di 0,18 mmoli di alchilante costituito da butil etil magnesio (BEM) in esano.

Operando in maniera del tutto simile a quanto descritto nell'esempio 1, dopo 20 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla ABH3 un valore pari al 41,2%. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio numerale pari a 222.500 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 1,08 per il prodotto idrogenato. L'analisi MALLS forniva un valore del raggio di girazione pari a 24 ± 1 nm (tabella 2).

Esempio 8 (ABH4) - Trattamento del polimero statistico lineare AB con catalizzatore di idrogenazione Mg/Ti in assenza di idrogeno

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di un litro di soluzione polimerica contenente il polimero AB, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione; si aggiungeva quindi una quantità di 0,18 mmoli di alchilante costituito da butil etil magnesio (BEM) in esano in totale assenza di idrogeno.

Dopo 20' durante i quali la soluzione era mantenuta a 80°C si provvedeva a scaricare il reattore e, operando in maniera del tutto analoga a quanto descritto nell'esempio numero 1 si recuperava il polimero indicato con la sigla ABH4 che, una volta addizionato di antiossidanti ed essiccato, forniva un valore del peso medio numerale pari a 229.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 1,12. L'analisi MALLS forniva un valore del raggio di girazione pari a 22 ± 1 nm (vedi tabella 2).

TABELLA 2

	H ₂ (kPa)	G.I. (%)	Mg/Ti (moli/moli)	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

Dai dati di tabella numero 2 si evidenzia come il catalizzatore di idrogenazione costituito da titanio diciclopentadienil dicloruro e butil etil magnesio non determini significative modifiche della macrostruttura del copolimero statistico stirene butadiene AB sintetizzato come riportato nell'esempio 1, e che detta macrostruttura risulti mantenere sostanzialmente un indice di polidispersività ed un grado di ramificazione allineato a quelli del polimero parent AB, risultando pertanto indifferente alla variazione della pressione parziale dell'idrogeno nel campo compreso tra 500 e 1500 kPa. Ancora, in assenza di idrogeno, nelle stesse condizioni in cui era condotta la idrogenazione, il catalizzatore a base di magnesio alchile determina una modesta ramificazione ed un altrettanto modesto

incremento dell'indice di polidispersività.

Riassumendo, i risultati riportati in tabella 2 (magnesio alchili come agenti alchilanti secondo l'invenzione) sono decisamente migliori di quelli riportati in tabella 1 (litio alchili come agenti alchilanti).

Esempio comparativo 9 (ACH3*) - Preparazione in continuo del copolimero statistico stirene - butadiene lineare (Stirene 40%; 1,2 40% indicato con la sigla AC) e sua idrogenazione parziale alla pressione parziale di idrogeno di 500 kPa con catalizzatore Li/Ti

La reazione di polimerizzazione veniva effettuata su due reattori tipo CSTR in serie, di volume pari a 100 litri ciascuno dedicati alla copolimerizzazione, seguiti da un terzo reattore di 50 litri per garantire la pressoché completa conversione dei monomeri (>95,5%) e da un mixer in linea dedicato all'alimentazione dell'agente di terminazione costituito da trimetil clorosilano (TMCS) addizionato in quantità tale che il rapporto molare con il litio n-butile impiegato cadesse nell'intervallo 0,95 - 1,05. Il tempo di permanenza nel mixer era circa la metà di quello di un singolo reattore, sufficiente pertanto a garantire che la reazione di terminazione

fosse completa; entrambi i reattori erano dotati di un sistema di pulizia delle pareti, costituito da un raschiapareti solidale con l'albero dell'agitatore. L'alimentazione degli ingredienti in reazione veniva effettuata mediante l'impiego di misuratori di tipo massico. La miscela dei reagenti (cicloesano, stirene, butadiene, agente vinilpromotore costituito da THFA-etile ed agente anti fouling) era preparata in un reattore agitato ed in pressione di azoto nella quantità sufficiente a garantire una marcia significativa mantenendo costante nel tempo la composizione dell'alimentazione dei reagenti. L'iniziatore (litio n-butile in soluzione di esano) veniva alimentato in ingresso al primo reattore. Il primo reattore di polimerizzazione era del tipo bollente; non veniva esercito completamente pieno e parte del solvente veniva condensata e riciclata nel reattore; la regolazione della pressione del reattore ne individuava e ne regolava pertanto la temperatura. Tutti gli ingredienti venivano alimentati dal fondo del reattore; la variazione dei tempi di permanenza veniva effettuata attraverso la variazione delle portate di alimentazione. Un ulteriore controllo della temperatura era possibile mediante la regolazione della temperatura del solvente e dei

monomeri in ingresso al primo reattore utilizzando degli scambiatori.

Nelle condizioni sopradescritte è stata condotta una copolimerizzazione di butadiene e stirene alimentando la soluzione in esano dei monomeri contenente il 7,2% in peso di butadiene e il 4,8% in peso di stirene insieme a una quantità di THFA-etile tale da mantenere il rapporto molare tra agente randomizzante e litio nell'intervallo 4,2 - 4,5. La quantità totale dei reagenti e del solvente era regolata in maniera tale che il tempo di permanenza nel primo reattore risultava di 60 minuti alla temperatura di $92 \pm 2^{\circ}\text{C}$. La quantità di litio n-butile alimentata risultava pari a $0,028 \pm 0,003$ g per 100 g della miscela dei monomeri (nel seguito indicato come phm, part per hundred monomers). Nel primo reattore si osservava una conversione pari al $88 \pm 5\%$, mentre nel secondo reattore la conversione era superiore al 98%. Per mantenere la temperatura desiderata nel secondo reattore, in cui la velocità di reazione era inferiore rispetto al primo a causa della minore concentrazione dei monomeri, veniva fatto circolare nella camicia vapore nella quantità opportuna per mantenere la temperatura nell'intervallo $95 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Nel terzo reattore, anch'esso mantenuto ad una

temperatura di $95 \pm 2^{\circ}\text{C}$, la reazione si completava e la conversione risultante era maggiore del 99%. Nel mixer in linea si procedeva alla alimentazione dell'agente di terminazione (TMCS) utilizzato in rapporto in moli pressoché unitario rispetto al litio n-butile impiegato.

Prima dell'aggiunta di olio estensore parte della soluzione polimerica veniva quindi trasferita in un recipiente anidro di 20 litri inertizzato con azoto esente da ossigeno e da questo alimentato in batch da 1 litro al reattore di idrogenazione. In tal modo era possibile garantirsi di una provvista di polimero sufficiente ad effettuare diverse prove di idrogenazione in differenti condizioni sperimentali utilizzando sempre lo stesso polimero parent.

Utilizzando un mixer in linea si addizionava quindi alla soluzione polimerica olio non aromatico TDAE nella quantità pari al $27,5 \pm 1,5\%$ ed una miscela di antiossidanti costituita da Irganox® 565 e Irgafos® 168 nella quantità tale che il loro contenuto nella gomma risultasse pari a 0,1 e 0,4% rispettivamente. L'analisi del polimero risultante forniva un peso molecolare medio numerale pari a 255.000 g/mole, un indice di polidispersività pari a 2,3, un contenuto in stirene pari a 41,3% in peso e di un contenuto di

unità vinilica pari a 39,9% riferito alla parte dienica del copolimero. Il valore del parametro alfa correlato al grado di ramificazione risultava pari a 0,58, mentre risultava completa l'assenza di blocchi. La Tg del polimero misurata mediante DSC risultava essere di -24,5°C e la viscosità Mooney misurata a 100°C del polimero parent esteso con olio e denominato AC risultava pari a 55.

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di due litri di soluzione polimerica contenente il polimero AC, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto al copolimero in soluzione; il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 500 kPa e, quindi, addizionato di 1,83 mmoli di alchilante costituito da litio n-butile (nBL).

Dopo 15 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla ACH3* un valore pari al 40,2%; il reattore veniva quindi scaricato, alla soluzione polimerica

venivano aggiunti 0,1 phr di Irganox™ 565 e 0,5 phr di Irgafos™ 168 ed olio non aromatico TDAE nella quantità pari al $27,5 \pm 1,5\%$.

Seguiva la eliminazione del solvente che veniva effettuata mediante strippaggio in corrente di vapore. La gomma, preventivamente strizzata, veniva successivamente asciugata in stufa da vuoto per almeno 36 ore alla temperatura di 70°C. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio numerale pari a 245.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 2,8 per il prodotto idrogenato. L'analisi GPC-MALLS forniva un valore di alfa pari a 0,52 evidenziando una ramificazione di modesta estensione (vedi tabella 3) mentre la viscosità Mooney del polimero olio esteso risultava pari a 50.

Esempio comparativo 10 (BCH3*) - Preparazione in continuo del copolimero stirene - butadiene lineare (Stirene 25%; 1,2 64%) e sua idrogenazione parziale alla pressione parziale di idrogeno di 500 kPa con catalizzatore Li/Ti

In maniera analoga a quanto descritto nell'esempio numero 9, nel primo reattore viene alimentata la

soluzione in esano dei monomeri contenente il 9% in peso di butadiene e il 3% in peso di stirene insieme a una quantità di THFA-Etile tale da mantenere il rapporto tra agente randomizzante e litio nell'intervallo $5,3 \div 5,7$. La quantità totale dei reagenti e del solvente era regolata in maniera tale che il tempo di permanenza nel primo reattore risultava di 60 minuti alla temperatura di $57 \pm 2^\circ\text{C}$. La quantità di litio n-butile alimentata risultava pari a $0,028 \pm 0,003$ g per 100 g della miscela dei monomeri. Nel primo reattore si osservava una conversione pari al $75 \pm 5\%$, mentre nel secondo reattore la conversione era superiore al 95%. Per mantenere la temperatura desiderata nel secondo reattore, in cui la velocità di reazione era inferiore rispetto al primo a causa della minore concentrazione dei monomeri, veniva fatto circolare nella camicia vapore nella quantità opportuna per mantenere la temperatura nell'intervallo $57 \pm 2^\circ\text{C}$. Nel terzo reattore, anch'esso mantenuto ad una temperatura di $57 \pm 2^\circ\text{C}$, la reazione si completava e la conversione risultante era maggiore del 96% .

La misura della conversione veniva effettuata mediante determinazione gascromatografica dei monomeri residui nella soluzione polimerica.

Nel mixer in linea si procedeva alla alimentazione dell'agente di terminazione (TMCS) utilizzato in rapporto in moli pressoché unitario rispetto al litio n-butile impiegato.

Prima dell'aggiunta di olio estensore parte della soluzione polimerica veniva quindi trasferita in un recipiente anidro di 20 litri inertizzato con azoto esente da ossigeno e da questo alimentato in batch da 1 litro al reattore di idrogenazione. In tal modo era possibile garantirsi di una provvista di polimero sufficiente ad effettuare diverse prove di idrogenazione in differenti condizioni sperimentali utilizzando sempre lo stesso polimero parent.

Utilizzando un mixer in linea si addizionava quindi alla soluzione polimerica olio non aromatico TDAE nella quantità pari a al $27,5 \pm 1,5\%$ ed una miscela di antiossidanti costituita da Irganox® 565 e Irgafos® 168 nella quantità tale che il loro contenuto nella gomma risultasse pari a 0,1 e 0,4% rispettivamente.

La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso molecolare medio numerale M_n pari a 248.000 ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a

2,2. L'analisi GPC-MALLS forniva un valore di alfa pari a 0,58 tipico di un polimero lineare. L'analisi IR forniva per il contenuto delle unità 1,2 una percentuale pari al 65,9%.

La demolizione ossidativa del polimero seguita da analisi mediante HPLC evidenziava l'assenza di blocchi stirenici; la temperatura di transizione vetrosa (T_g) misurata mediante analisi termica differenziale (DSC) forniva un valore di $-20,1^{\circ}\text{C}$; la viscosità Mooney misurata a 100°C del polimero parent (BC) esteso con olio risultava pari a 54.

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di due litri di soluzione polimerica contenente il polimero parent BC, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione; il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 500 kPa e, quindi, addizionato di 1,83 mmoli di alchilante costituito da litio n-butile (nBL).

Dopo 15 minuti di reazione l'analisi IR forniva per

il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla BCH3* un valore pari al 40,0%. Il reattore veniva quindi scaricato, alla soluzione polimerica venivano aggiunti 0,1 phr di Irganox™ 565 e 0,5 phr di Irgafos™ 168 ed olio non aromatico TDAE nella quantità pari al $27,5 \pm 1,5\%$.

Seguiva la eliminazione del solvente che veniva effettuata mediante strippaggio in corrente di vapore. La gomma, preventivamente strizzata, veniva successivamente asciugata in stufa da vuoto per almeno 36 ore alla temperatura di 70°C. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio numerale pari a 260.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 2,7 per il prodotto idrogenato. L'analisi GPC-MALLS forniva un valore di alfa pari a 0,51. La misura della viscosità Mooney del polimero olio esteso risultava pari a 49 (tabella 3).

Esempio comparativo 11 (CCH3*) - Preparazione in continuo del copolimero statistico stirene - butadiene lineare (Stirene 25%; 1,2 25% indicato con la sigla CC) e sua idrogenazione parziale alla pressione parziale di idrogeno di 500 kPa con

catalizzatore Li/Ti

In maniera analoga a quanto descritto nell'esempio 9, nel primo reattore veniva alimentata la soluzione in esano dei monomeri contenente il 9% in peso di butadiene e il 3% in peso di stirene regolando nel contempo la temperatura in maniera tale da mantenere la temperatura del primo reattore compresa tra $93 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Insieme alla miscela dei monomeri veniva alimentata una quantità di litio n-butile pari a $0,026 \pm 0,003$ phr di e THFA-Etile in quantità tale da mantenere il rapporto THFA-Etile/Li nell'intervallo $2,3 \div 2,7$. La conversione totale alla fine del treno di reazione risultava essere pari 98,9%.

Prima dell'aggiunta di olio estensore, parte della soluzione polimerica veniva quindi trasferita in un recipiente anidro di 20 litri inertizzato con azoto esente da ossigeno e da questo alimentato in batch da 1 litro al reattore di idrogenazione. In tal modo era possibile garantirsi di una provvista di polimero sufficiente ad effettuare diverse prove di idrogenazione in differenti condizioni sperimentali utilizzando sempre lo stesso polimero parent.

Utilizzando un mixer in linea si addizionava quindi alla soluzione polimerica olio non aromatico TDAE nella quantità pari a al $27,5 \pm 1,5\%$ ed una miscela

di antiossidanti costituita da Irganox® 565 e Irgafos® 168 nella quantità tale che il loro contenuto nella gomma risultasse pari a 0,1 e 0,4% rispettivamente.

L'analisi mediante GPC del polimero dopo terminazione con TMCS forniva un peso molecolare medio numerale pari a 252.000 g/mole ed una dispersione dei pesi molecolari (M_w/M_n) pari a 2,2 un contenuto in stirene pari a 25,7% ed una quantità di vinile pari a 24,8%. Il valore di alfa risultava essere pari a 0,55. La T_g del polimero era di $-50,2^{\circ}\text{C}$; la viscosità Mooney del polimero olio esteso misurata a 100°C risultava pari a 56.

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di due litri di soluzione polimerica contenente il polimero CC, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione; il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 500 kPa e, quindi, addizionato di 1,83 mmoli di alchilante

costituito da litio n-butile (nBL).

Dopo 15 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla CCH3* un valore pari al 38,9%. Il reattore veniva quindi scaricato, alla soluzione polimerica venivano aggiunti 0,1 phr di Irganox™ 565 e 0,5 phr di Irgafos™ 168 ed olio non aromatico TDAE nella quantità pari al 27,5 ±1,5%.

Seguiva la eliminazione del solvente che veniva effettuata mediante strippaggio in corrente di vapore. La gomma, preventivamente strizzata, veniva successivamente asciugata in stufa da vuoto per almeno 36 ore alla temperatura di 70°C. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio numerale pari a 270.000 g/mole ed un valore dell'indice di polidispersività (Mw/Mn) pari a 2,6 per il prodotto idrogenato. L'analisi GPC-MALLS forniva un valore di alfa pari a 0,50 (vedi tabella 3). La viscosità Mooney del polimero olio esteso risultava pari a 48.

Esempio 12 (ACH3) - Idrogenazione parziale del copolimero AC alla pressione parziale di idrogeno di 500 kPa con catalizzatore Mg/Ti.

Nelle stesse modalità descritte nell'esempio 9 dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di due litri di soluzione polimerica contenente il polimero AC, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione. Il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 500 kPa e, quindi, addizionato di 0,55 mmoli di alchilante costituito da butil etil magnesio.

Dopo 15 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione una percentuale pari al 40,2%. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso molecolare medio numerale pari a 260.000 g/mole ed un valore dell'indice di dispersività (M_w/M_n) pari a 2,3. L'analisi GPC-MALLS forniva un valore di alfa pari 0,58 (vedi tabella 3). La viscosità Mooney del polimero olio esteso risultava essere pari a 55.

Esempio 13 (BCH3) - Idrogenazione parziale alla

pressione parziale di idrogeno di 500 kPa con catalizzatore Mg/Ti del polimero BC

Nelle stesse modalità descritte nell'esempio 9 dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di due litri di soluzione polimerica contenente il polimero BC, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione; il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 500 kPa e, quindi, addizionato di 0,55 mmoli di alchilante costituito da butil etil magnesio.

Dopo 15 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione una percentuale pari al 40,0%. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso molecolare medio numerale pari a 255.000 ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 2,3. L'analisi GPC-MALLS forniva un valore di alfa pari 0,58. La viscosità Mooney del polimero olio esteso

risultava essere pari a 55 (vedi tabella 3).

Esempio 14 (CCH3) - Idrogenazione parziale del copolimero AC alla pressione parziale di idrogeno di 500 kPa con catalizzatore Mg/Ti.

Nelle stesse modalità descritte nell'esempio 9 dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di due litri di soluzione polimerica contenente il polimero CC, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione; il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 500 kPa e, quindi, addizionato di 0,55 mmoli di alchilante costituito da butil etil magnesio.

Dopo 15 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione una percentuale pari al 38,9%. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso molecolare medio numerale pari a 240.000 g/mole ed un valore dell'indice di dispersività (M_w/M_n) pari a

2,3. L'analisi GPC-MALLS forniva un valore di alfa pari 0,58. La viscosità Mooney del polimero olio esteso risultava essere pari a 55. (vedi tabella 3).

TABELLA 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

ESEMPIO 15 (campione **AC_R**) Preparazione in continuo del copolimero stirene - butadiene ramificato [Stirene 40%; 1,2 40%]

In un assetto analogo a quello riportato nell'esempio numero 9, veniva effettuata la copolimerizzazione di una miscela di butadiene e stirene (rispettivamente il 7,2% e il 4,8% in peso) alimentando una quantità di litio n-butile pari a 0,024 ± 0,003 phm di e THFA-etile in quantità tale da mantenere il rapporto

molare THFA-etile/Li nell'intervallo $4,2 \div 4,5$.
Intervenendo sulla temperatura dei fluidi in ingresso del primo reattore, la temperatura del primo reattore era mantenuta ad un valore di $92 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Nel primo reattore si osservava una conversione pari al $85 \pm 5\%$, mentre nel secondo reattore la conversione era superiore al 96% . Per mantenere la temperatura desiderata nel secondo reattore, in cui la velocità di reazione era inferiore rispetto al primo a causa della minore concentrazione dei monomeri, veniva fatto circolare nella camicia vapore nella quantità opportuna per mantenere la temperatura nell'intervallo $95 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Nel terzo reattore, anch'esso mantenuto ad una temperatura di $95 \pm 2^{\circ}\text{C}$, la reazione si completava e la conversione risultante era maggiore del 98% .

Alla fine del treno di reazione utilizzando un mixer in linea dedicato veniva aggiunto una aliquota di litio butile pari a $0,05 \pm 0,03$ phm seguito dalla aggiunta di $0,150$ phm di Br-ottile, il tempo di permanenza nel mixer essendo circa un quinto di quello del primo reattore.

Prima dell'aggiunta di olio estensore parte della soluzione polimerica veniva quindi trasferita in un recipiente anidro di 20 litri inertizzato con azoto

esente da ossigeno e da questo alimentato in batch da 2 litri al reattore di idrogenazione. In tal modo era possibile garantirsi di una provvista di polimero sufficiente ad effettuare diverse prove di idrogenazione in differenti condizioni sperimentali utilizzando sempre lo stesso polimero parent.

Utilizzando un mixer in linea si addizionava quindi alla soluzione polimerica olio non aromatico TDAE nella quantità pari a $27,5 \pm 1,5\%$ ed una miscela di antiossidanti costituita da Irganox® 565 e Irgafos® 168 nella quantità tale che il loro contenuto nella gomma risultasse pari a 0,1 e 0,4% rispettivamente.

La caratterizzazione del polimero ramificato forniva un valore del peso molecolare medio ponderale determinato mediante MALLS pari a 615.000 ed un valore del coefficiente alfa pari a 0,52. Il contenuto di stirene risultava pari a 40,5% e quello dell'unità vinilica risultava pari a 40,2%. Il valore dell'indice di polidispersività determinato mediante GPC risultava essere 2,5. La Tg del polimero risultava $-23,5^{\circ}\text{C}$. La viscosità Mooney del polimero olio esteso risultava pari a 57 (vedi Tabella 4).

Esempio comparativo 16 - Idrogenazione parziale del polimero AC ramificato con catalizzatore Li/Ti

(AC_RH3*) .

Dopo il trasferimento nel reattore di idrogenazione di due litri di soluzione polimerica contenente il polimero AC_R, misurato mediante un misuratore massico, la soluzione polimerica veniva riportata alla temperatura di 80°C e addizionata di titanio diciclopentadienildicloruro in sospensione di cicloesano in quantità pari a 120 ppm di titanio rispetto alla gomma in soluzione. Il reattore veniva quindi portato in pressione aggiungendo idrogeno in quantità tale che la sua pressione parziale alla temperatura del reattore risultasse di 500 kPa e, quindi, addizionato di 1,83 mmoli di alchilante costituito da litio n-butile (nBL).

Dopo 15 minuti di reazione l'analisi IR forniva per il grado di idrogenazione del polimero indicato con la sigla AC_RH3* un valore pari al 40,2%. Il reattore veniva quindi scaricato, alla soluzione polimerica venivano aggiunti 0,1 phr di Irganox™ 565 e 0,5 phr di Irgafos™ 168 ed olio non aromatico TDAE nella quantità pari al 27,5 ± 1,5%.

Seguiva la eliminazione del solvente che veniva effettuata mediante strippaggio in corrente di vapore. La gomma, preventivamente strizzata, veniva successivamente asciugata in stufa da vuoto per

almeno 36 ore alla temperatura di 70°C. La determinazione della distribuzione dei pesi molecolari effettuata mediante cromatografia di eluizione su gel (GPC) forniva un valore del peso medio ponderale pari a 780.000 ed un valore dell'indice di polidispersività (M_w/M_n) pari a 2,8 per il prodotto idrogenato. L'analisi GPC-MALLS forniva un valore di α pari a 0,46. La viscosità Mooney del polimero olio esteso risultava pari a 50 (vedi tabella 4).

Esempio 17 - Idrogenazione parziale del polimero AC_R con Mg/Ti (AC_RH_3)

In maniera del tutto analoga a quanto descritto nell'esempio 16 la soluzione polimerica contenente il polimero AC_R veniva idrogenata utilizzando come alchilante, in luogo del litio n-butile, il butil etil magnesio che veniva addizionato in rapporto molare pari a 1,2 rispetto al titanio. Le caratteristiche del polimero AC_RH_3 sono riportate in tabella 4.

Tabella 4

Campione	H ₂ (kPa)	Mw (10 ³)	Mw/Mn	G.I.	α	ML (OE)
AC _R		615	2,5	0	0,52	57
AC _R H3*	500	780	2,8	40,2	0,46	50
AC _R H3	500	634	2,5	41	0,52	59

Commento agli esempi 9-17.

La idrogenazione parziale di copolimeri statistici stirene butadiene sintetizzati in reattore continuo veniva effettuata con una pressione parziale di idrogeno contenuta entro i 500 kPa per evitare valori del grado di idrogenazioni superiori ai valori prefissati. Data l'elevata viscosità della soluzione polimerica determinata dalla presenza in soluzione di polimeri con distribuzioni dei pesi molecolari caratterizzati da un indice di polidispersività generalmente superiore a 2 e di alto peso molecolare, il trasferimento dell'idrogeno dalla fase gas alla fase liquida risultava in genere un punto molto critico.

Sono necessari catalizzatori di idrogenazione che abbiano la capacità di idrogenare i doppi legami in tempi sufficientemente rapidi, ma che nel contempo

non presentino la tendenza a coordinarsi con essi determinando l'insorgenza di reazioni di ramificazione o di rottura della catena polimerica. In presenza di eterei chelanti, nella fattispecie di THFA-Etile, utile per una corretta vinilpromozione e randomizzazione dell'unità vinilaromatica, questo tipo di fenomeni risulta particolarmente evidente.

L'utilizzo di un catalizzatore a base di Li/Ti nelle condizioni sperimentali adottate determina in generale ed in qualsiasi situazione sperimentale esaminata un allargamento della distribuzione dei pesi molecolari sia nella zona dei bassi pesi molecolari che nella zona degli alti pesi molecolari, in quest'ultima zona a causa principalmente della formazione di una ulteriore aliquota di catene ramificate come evidenziato dal valore di α che diminuisce.

L'incremento della quantità dei bassi pesi molecolari ha come primo effetto una diminuzione della viscosità Mooney che diventa inferiore a quella del polimero di partenza; ne risulta un peggioramento generalizzato delle proprietà meccaniche del polimero vulcanizzato. Al contrario, l'utilizzo di un catalizzatore di idrogenazione a base di Mg/Ti permette, nelle condizioni sperimentali adottate per un agevole

controllo del grado di idrogenazione, di eliminare o quantomeno di ridurre in maniera evidente e significativa la variazione della distribuzione dei pesi molecolari. Questo si traduce in un incremento contenuto della viscosità Mooney non derivante dalla formazione di una frazione incrementale di polimero ramificato, con conseguente mantenimento/miglioramento delle proprietà meccaniche e dinamiche del polimero.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la idrogenazione parziale di copolimeri random vinyl arene - diene coniugato sia lineari che ramificati, con il termine ramificati intendendosi copolimeri in cui le macromolecole sono tra loro legate mediante legami carbonio-carbonio e nelle quali le ramificazioni interessano prevalentemente le catene ad alto o altissimo peso molecolare, i suddetti copolimeri random essendo preparati in soluzione in presenza di 2-metossietil tetraidrofurano (THFA-Etile) come agente randomizzante, che comprende:

mettere a contatto con idrogeno il copolimero random vinyl arene - diene coniugato, sciolto in un solvente idrocarburico, in presenza di un complesso di titanio e di un agente alchilante sino ad ottenere il desiderato grado di idrogenazione,

il suddetto processo essendo caratterizzato dal fatto che l'agente alchilante è scelto tra i composti di formula generale MgR_1R_2 ,

in cui R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra i radicali alchili aventi un numero di atomi di carbonio da 1 a 12.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra i

radicali alchilici da 2 a 8 atomi di carbonio.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il vinil arene è lo stirene ed il diene coniugato è il 1,3-butadiene.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la idrogenazione parziale viene effettuata ad una pressione compresa tra 400 e 2000 kPa e ad una temperatura compresa tra 70 e 150°C.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui la idrogenazione parziale viene effettuata ad una pressione compresa tra 500 e 1500 kPa ed ad una temperatura compresa tra 80°C e 110°C.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il grado di idrogenazione è da 20 e 90%, preferibilmente da 25 a 85%.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il complesso di titanio è presente in quantità da 25 a 200 ppm di titanio, preferibilmente da 75 a 150 ppm.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare Mg / Ti è da 0,8/1 a 2/1, preferibilmente da 1/1 a 1,5/1.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui copolimeri random stirene - butadiene, sia lineari che ramificati, hanno un contenuto in stirene da 15 a

50% peso, preferibilmente da 20 a 45% peso.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il contenuto di unità vinilica della porzione dienica del copolimero random stirene - butadiene prima della parziale idrogenazione è preferibilmente da 10 a 80%, ancor più preferibilmente da 20 a 70%.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il copolimero random stirene - butadiene da sottoporre ad idrogenazione, sia lineare che ramificato, ha un Peso Molecolare medio ponderale (M_w) da 200.000 a 1.000.000 ed una distribuzione dei pesi molecolari (M_w/M_n) da 1 a 5, preferibilmente M_w è da 300.000 a 800.000 e M_w/M_n è da 1 a 4, più preferibilmente da 1 a 3.

Milano, 15 Giugno 2007

GBC