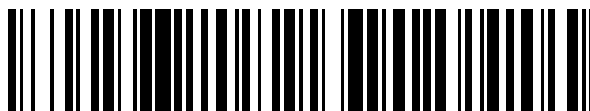


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 711**

51 Int. Cl.:

C08F 236/10 (2006.01)

C08F 36/06 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011** **E 11781615 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015** **EP 2625209**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros de dieno o copolímeros de vinilareno-dieno estadísticos**

30 Prioridad:

06.10.2010 IT MI20101826

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

03.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SODDU, LUCA y
VENERI, GABRIELE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

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

ES 2 544 711 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

Procedimiento para la preparación de polímeros de dieno o copolímeros de vinilareno-dieno estadísticos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de dieno o copolímeros de vinilareno-dieno estadísticos (aleatorios) que se lleva a cabo aniónicamente en presencia de compuestos orgánicos, que contienen uno o más heteroátomos que soportan una carga negativa y que se coordinan con el catión Li^+ (por ejemplo, alcóxidos, tiolatos, etc.) con el fin de modificar la estabilidad del extremo de cadena viviente.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de polímeros y copolímeros basado en monómeros de dieno, que se lleva a cabo en disolventes hidrocarbonados con el uso de alquillos de litio como iniciadores y, opcionalmente, en presencia de compuestos polares apróticos (modificadores) como promotores de vinilo y agentes aleatorizantes, caracterizados por tener una macroestructura lineal y mayor estabilidad del extremo de cadena carbaniónico viviente.

Aún más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de (co)polimerización aniónica en donde la reactividad de los extremos de cadena de alquilo, dieno y vinilareno carbaniónicos se modifica mediante la introducción de compuestos no reactivos en condiciones de polimerización y que contienen uno o más heteroátomos que tienen, a su vez, una carga negativa equilibrada por la presencia de un catión Li^+ .

El uso de iniciadores de alquil-litio, en la síntesis aniónica "viviente" de polímeros y copolímeros, se describe ampliamente en la bibliografía con respecto a sus características básicas, así como el uso de sustancias polares apróticas (modificadores) para el control de la microestructura del producto final de la síntesis (es decir, el tipo de inserciones de cadena cuando está implicado únicamente un monómero de tipo dieno conjugado trans-1,4, cis-1,4 y 1,2 para butadieno y la naturaleza aleatoria de la distribución de los comonómeros en el caso de una copolimerización).

La (co)polimerización aniónica "viviente" en disolución de hidrocarburos, basada en el uso de alquillos de litio como iniciadores, proporciona típicamente polímeros lineales cuya polidispersidad está estrictamente relacionada con el tipo de procedimiento usado en la síntesis de los mismos. Por una parte están los polímeros monodispersos que se obtienen a partir de un procedimiento discontinuo con una polidispersidad $M_w/M_n < 1,3$, y por otra los polímeros monodispersos que se obtienen a partir de un procedimiento continuo cuya polidispersidad depende del número de reactores de depósito agitado de flujo continuo (CSTR, del inglés continuous stirred tank reactors) en serie usado y del grado de conversión que corresponde a cada reactor de la serie. En el caso de un sistema en serie de reactores CSTR ideales y en presencia de una polimerización aniónica viviente libre de reacciones de extremo de cadena, $M_w/M_n \leq 2$, mientras que en la práctica $M_w/M_n \leq 2,3$.

Se pueden introducir ramificaciones opcionales siguiendo diversas estrategias de síntesis: por ejemplo, la reacción de acoplamiento de los extremos de cadena vivientes con haluros de elementos de grupo IV del sistema periódico que tienen la fórmula general $\text{MR}_n\text{Cl}_{4-n}$ con $n = 3$ ó 4 (se pueden mencionar, por ejemplo, tetracloruro de silicio SiCl_4 , y tetracloruro de estaño SnCl_4) y la formación de ramificaciones estadísticas (aleatorias) en la que se usa la producción *in situ* de radicales primarios a través de la reacción entre carbaniones de alquilo o alilo y bromuros de alquilo, como se describe "*Coupling Reaction of Polyisoprenyllithium with 1,2 Dibromoethane*" de Viola et al., J. Polym. Sci., Parte A: Polym Chem., Vol. 35, pp. 17-25 (1997) y en la patente de EE.UU. 6.858.683 "*Process for the Preparation of SBR Rubbers with an Improved Processability and a Lower Rolling Resistance*" (2005).

Aunque este tipo de síntesis se define como "viviente", en realidad hay algunas reacciones secundarias relacionadas con la síntesis de homopolímeros y copolímeros de monómeros de dieno y vinilo aromáticos que llevan a la desactivación del extremo de cadena viviente. Esto depende de las características del medio de reacción tales como la temperatura, la concentración de monómero libre y la presencia opcional de modificadores. Estas reacciones, como se ilustran mejor más adelante, causan una ampliación de la distribución de pesos moleculares que es particularmente evidente en el caso de un procedimiento continuo: en este caso, de hecho, la polidispersidad puede variar de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 para una combinación de al menos dos reactores CSTR en serie.

Estas reacciones de desactivación se pueden agrupar en dos grupos diferenciados:

1. Terminación por reacción con los protones en posición alfa con respecto a los heteroátomos de éteres y aminas, compuestos usados comúnmente como modificadores (es decir, agentes aleatorizantes y promotores de vinilo) en la (co)polimerización aniónica de los monómeros de dieno y vinilo aromáticos. Esta reacción es significativa a temperaturas superiores a 50°C , dependiendo de la naturaleza química del modificador, es decir, la capacidad de éste último de formar complejos estables con el catión litio. Es conocido que el efecto que un modificador tiene sobre los parámetros cinéticos de la reacción de polimerización aniónica (es decir, constantes de la homopolimerización, cantidad de inserciones de cadena de tipo vinilo en un polibutadieno, constantes cruzadas en la copolimerización) depende, además de la concentración, de la capacidad de formar complejos estables con el contra-ion Li^+ . En este sentido, el uso de éteres quelatantes, es decir, compuestos que tienen dos átomos de oxígeno separados por 2 o 3 átomos de carbono, proporciona, con concentraciones de unos pocos centenares de ppm, constantes de homopolimerización de butadieno y estireno que se obtienen, a la misma temperatura, usando éteres no quelatantes

(o disolventes) tales como tetrahidrofurano (THF) en concentraciones que son dos órdenes de magnitud mayores. Los éteres quelatantes tienen, por lo general, un efecto igualmente marcado sobre el grado de inserciones de cadena de tipo vinilo 1,2 en la síntesis de un polibutadieno y sobre las constantes cruzadas en la copolimerización. En éste último caso, los copolímeros se obtienen con una distribución de las unidades monoméricas que se acercan mucho a las ideales (copolímeros estadísticos (o aleatorios). Ejemplos no limitativos de éteres quelatantes son 2-metoxi-etil-tetrahidrofurano y 2-metoxi-etil-tetra-hidropirano, éste último se describe en la patente de EE.UU. 5.914.378. En realidad, se ha observado que la mejora de los parámetros cinéticos de los procedimientos, en particular la capacidad de promover las inserciones de cadena de tipo vinilo y la distribución tan aleatoriamente como sea posible de las unidades monoméricas a través del uso de estructuras quelatantes particularmente eficaces, se pone en conflicto con la estabilidad del extremo de cadena carbaniónico viviente. Los éteres quelatantes que interaccionan fuertemente con el catión Li^+ , de hecho, favorecen la terminación del carbanión que tiene lugar mediante la reacción entre los mismos y los protones en la posición alfa con respecto a los átomos de oxígeno del éter. La situación, como se describe en la patente europea EP 1.829.906, hace necesario buscar las condiciones óptimas (es decir, tipo de modificador y parámetros de procedimiento) con el fin de obtener productos con características micro and macro-estructurales adecuadas para los diferentes campos de aplicación.

2. Terminación por reacción con un protón alilo de una cadena de polidieno ya formada (metalación). Esta reacción representa la primera etapa de una serie de reacciones que llevan a la formación de ramificaciones termalmente inducidas, como lo describe Viola et al., en "*Thermolytic Behavior of Polydienyllitium and Polystyryllitium*" J. Polym. Sci., Parte A: Polym Chem., Vol. 34, pp. 12-24 (1996). La evidencia experimental muestra que es un mecanismo significativo a temperaturas superiores a aproximadamente 90°C , si está en presencia de modificadores. En ausencia de estos últimos, como por ejemplo, en el caso de la síntesis de un polibutadieno con un contenido de unidades de vinilo equivalente a aproximadamente 10%, la reacción llega a ser significativa a temperaturas superiores a aproximadamente 110°C .

En ambos casos, estas reacciones tienen una influencia significativa sobre la macroestructura de los (co)polímeros y, en consecuencia, sobre la administración práctica de los procedimientos usados para la síntesis. Los efectos de las reacciones de terminación mencionadas previamente se pueden resumir como sigue:

i. Reducción progresiva de la concentración de los extremos de cadena vivientes durante la reacción de homopolimerización o copolimerización. Esto tiene un impacto considerable sobre la eficacia de las reacciones post-modificación opcionales que dependen de la concentración de los extremos de cadena vivientes. Se pueden mencionar las reacciones de acoplamiento, por ejemplo, con compuestos tales como $\text{R}_{4-n}\text{MCl}_n$, que se usan para producir estructuras en forma de estrella (ramificaciones no estadísticas) en la distribución de los pesos moleculares del producto final. El contenido máximo que se puede obtener para estructuras de este tipo, expresado como eficacia de acoplamiento en porcentaje en peso con respecto al peso total de las macromoléculas, se obtiene cuando el agente acoplante se alimenta estequiométricamente con respecto a la concentración total de los extremos de cadena carbaniónicos presentes en el medio de reacción que, como se describió antes, disminuye con el tiempo debido a las reacciones de desactivación. Asimismo, la reducción progresiva en la concentración de los extremos de cadena vivientes crea más bien límites estrictos en los procedimientos de ejecución (discontinuos o continuos) asociados con la producción de polímeros que tienen un peso molecular relativamente alto (es decir, $M_n > 250.000$ daltons) puesto que la necesidad de eliminar completamente los monómeros libres del medio de reacción, no queda satisfecha con el aumento indefinido de los tiempos de reacción y las temperaturas.

ii. Producción de ramificaciones de cadena larga (o LCB, del inglés long chain branching). Con respecto al caso representado por el polímero monodisperso lineal, se obtiene una significativa variación en algunas de las propiedades reológicas fundamentales del material, por ejemplo, la pseudo-plasticidad y las características ligadas a los flujos de tipo elongacional. En el campo de los elastómeros para aplicaciones de bandas de rodadura de neumáticos (típicamente, disolución de caucho de estireno-butadieno o copolímeros SBR), la procesabilidad, definida como el tiempo necesario para formar una mezcla entre uno o más elastómeros, el material de relleno reforzante, típicamente negro de carbono o sílice, y la formulación vulcanizante, junto con la calidad final de los mismos (es decir, óptima dispersión de los ingredientes) es otra característica esencial que depende en gran medida de la presencia o ausencia de ramificaciones. Generalmente, se produce una mejora por la presencia de un cierto grado de ramificaciones de cadena larga (LCB). Es conocido que la calidad de la reticulación elástica después de la reacción de vulcanización depende de la calidad de la mezcla, y en consecuencia de las propiedades mecánicas del producto final, tales como la resistencia a la rodadura y propiedades histeréticas ligadas a la adherencia sobre superficies húmedas y frenado, derivadas del mismo. En el caso de un polibutadieno de bajo contenido de vinilo, obtenido por un procedimiento continuo, la presencia de ramificaciones de cadena larga es importante con el fin de reducir la tendencia del producto a producir flujos fríos, con los consecuentes problemas en el manejo durante el almacenamiento y el uso final de las balas de producto final. Sin embargo, una cantidad excesiva de LCB, puede tener un efecto negativo sobre las propiedades finales del producto final en aplicaciones, tales como la modificación de materiales plásticos de poliestireno de alto impacto (HIPS, del inglés high impact polystyrene) con respecto, por ejemplo, al brillo de superficie.

iii. Ampliación de la anchura de la curva de distribución de los pesos moleculares (MWD, del inglés molecular weight distribution) descrita mediante el índice de polidispersidad M_w/M_n en donde M_w y M_n son, respectivamente, el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numérico. Este comportamiento se deriva directamente de la

formación de ramificaciones de cadena larga y también de la variación en la concentración de extremos de cadena vivientes con respecto al tiempo de reacción. La polidispersidad de un material polimérico es también un parámetro que influye significativamente en algunas de las características reológicas fundamentales del material. Esto se puede observar, de hecho, como, con valores de $M_w/M_n > 2,5$, se produce un deterioro progresivo de las características de la mezcla que se refleja en el comportamiento del producto final (banda de rodadura) según se describió en un punto previo.

Debido al efecto de las reacciones de extremo de cadena sobre las propiedades reológicas del material y sobre las características finales de los productos finales, es evidente la necesidad de tener la capacidad de controlarlas eficazmente con el fin de obtener productos con características "optimizadas" sobre la base de la aplicación final.

Un objeto de la presente invención, es proporcionar un procedimiento con capacidad de aumentar la estabilidad del extremo de cadena carbaniónico viviente en la síntesis de homopolímeros y copolímeros de dieno y monómeros de vinilo aromáticos que se lleva a cabo en disolventes hidrocarbonados con el uso de alquilos de litio como iniciadores y, opcionalmente, en presencia de compuestos polares apróticos (modificadores) como promotores de vinilo y agentes aleatorizantes.

Un objeto adicional de la presente invención, es proporcionar un procedimiento para mejorar el control de la macroestructura de los homopolímeros y copolímeros de monómeros de dieno y vinilo aromáticos, obtenidos por medio de síntesis aniónica basada en el uso de alquilos de litio como iniciadores. La inhibición de las reacciones secundarias, conectadas con la reacción de la cadena final, da lugar a productos caracterizados por una macroestructura lineal libre de ramificaciones estadísticas (aleatorias).

La preparación de (co)polímeros usando un procedimiento de síntesis discontinuo produce típicamente curvas de distribución de pesos moleculares, determinadas a través de cromatografía de elución en gel (GPC, del inglés gel elution chromatography), en donde las diversas especies moleculares son bastante distintas entre sí; la presencia de ramificaciones pueden, por lo tanto, ser inmediatamente verificadas y cuantificadas por la presencia de especies que tienen un peso molecular múltiple con respecto al del polímero padre que, debido a las características de copolimerización "viviente" en un procedimiento discontinuo, dependerá de la relación entre el peso global de los monómeros presentes, la concentración en moles del iniciador alimentado y tendrá un índice de polidispersidad M_w/M_n de aproximadamente 1. En el caso de un polímero sintetizado usando un procedimiento continuo, aunque las informaciones que se pueden obtener de la curva de peso molecular determinada a través de GPC proporcionan indicaciones claras con respecto a la polidispersidad, ya no son suficientes para cuantificar la presencia de ramificaciones. Es este caso, la determinación del peso molecular medio y el grado de ramificaciones se determinan mediante técnicas de cromatografía por exclusión de tamaño / dispersión de luz láser de ángulo múltiple (SEC/MALLS del inglés, size exclusion chromatography / multi angle laser light scattering). En el caso en cuestión, el contenido de ramificaciones presentes en el polímero se describe mediante el índice alfa (α). Mientras que los (co)polímeros lineales sintetizados en continuo tienen un valor alfa de 0,58, los (co)polímeros altamente ramificados (es decir, los copolímeros SBR obtenidos a partir de un procedimiento en emulsión) tienen un valor alfa que varía de 0,35 a 0,40. Los valores alfa intermedios entre 0,58 y 0,35 se correlacionan con un incremento progresivo del grado de ramificaciones del copolímero.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento adecuado para modificar el medio químico y, en consecuencia, la reactividad de los extremos de cadena de alquilo, dieno y vinilarilo carbaniónicos vivientes, en un procedimiento de (co)polimerización de (vinilareno)-diene aniónico con el fin de lograr lo que se describió antes. El resultado se obtiene a través de compuestos no-reactivos en condiciones de polimerización y que contienen uno o más heteroátomos que portan una carga negativa, equilibrados a su vez por la presencia de un catión Li^+ . La presente invención se describe más ampliamente en las reivindicaciones anexas, que forman una parte integral de la presente descripción.

De acuerdo con la presente invención, el uso en la polimerización de compuestos polares que tienen la fórmula general (I) :



en donde R es un radical alquilo lineal o cíclico, o aromático caracterizado por tener un número de átomos de carbono que varía de 2 a 20, que tiene n grupos funcionales que comprenden un heteroátomo X, que pertenece al grupo V A o al grupo VI A del sistema periódico de elementos, enlazado a su vez a un átomo de hidrógeno, que permite modificar eficazmente el medio químico y las reacciones secundarias de los extremos de cadena que llevan a un incremento de la polidispersidad del polímero, a controlar. En la fórmula general, n es superior o igual a 1, que varía preferiblemente de 1 a 6, m es un número entero ≥ 1 que depende de la valencia del heteroátomo X. En el compuesto que tiene la fórmula general $R_m-(X-H)_n$, el átomo de hidrógeno enlazado al heteroátomo se caracteriza por tener un pKa de tal modo que se pueda extraer del alquil-litio para producir la estructura $R_m-(XLi^+)_n$ que tiene una carga negativa en el heteroátomo, equilibrado por el catión litio. El pKa, por ejemplo, puede variar de 6 a 25. La relación en moles entre el alquil-litio activo para la copolimerización y el compuesto que tiene la fórmula general (I) varía de 20 a 0,1, preferiblemente de 2 a 0,2. La polimerización es iniciada por la cantidad de alquil-litio que queda después de la reacción con el compuesto que contiene los heteroátomos que tienen la fórmula general (I). Entre los

heteroátomos X se pueden mencionar, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno y azufre. Entre las familias de compuestos que tienen la fórmula general (I) se pueden mencionar alcoholes, glicoles, fenoles, tioles, tiofenoles y aminas.

Sin embargo, son preferidos los alcoholes seleccionados a partir de etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, alcohol t.butilico, alcohol amílico, alcohol isoamílico, alcohol t-amílico, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etil-1-hexanol y n-dodecanol.

Los hidrocarburos alicíclicos saturados, tales como ciclopentano, ciclohexano y similares, hidrocarburos alifáticos saturados tales como butano, pentano, hexano, heptano y similares, se pueden usar como disolventes hidrocarbonados. También se pueden usar mezclas de los disolventes hidrocarbonados mencionados previamente. Los monómeros de dieno conjugado se seleccionan de 1,3-dienos, que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, 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 de 1,3-butadieno.

Ejemplos de monómeros de vinilo aromáticos son 2-vinil-naftaleno, 1-vinil-naftaleno, estireno y compuestos alquilados relativos. En la realización preferida, el monómero de vinilo aromático es estireno.

Como iniciadores de polimerización se seleccionan compuestos que pertenecen al grupo de alquilo de litio que tienen la fórmula general $R_1(Li)_n$ en donde R_1 representa un radical alquilo que contiene de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 8, átomos de carbono and n es un número entero que varía de 1 a 4. Los grupos alquilo mencionados antes pueden ser primarios, secundarios o terciarios. Ejemplos de estos radicales alquilo son los radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, sec-pentilo, t-pentilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo y n-dodecilo. Ejemplos específicos de alquilo de litio que se pueden usar dentro del alcance de la presente invención son n-butil litio, n-propil litio, isobutil litio y t-butil litio también mezclados entre sí. El alquil-litio preferido es n-butil litio.

Los promotores de vinilo / agentes aleatorizantes se seleccionan preferiblemente de éteres no cíclicos, tales como etil éter, aminas terciarias, tales como tributilamina, éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano (THF), éteres quelatantes, tales como etilen glicol dimetil éter (dimetilglime), dioxano y 2-metoxi-etil-tetrahidrofurano (etil-THFA) y aminas quelatantes, tales como N, N, N', N'-tetrametilendiamina (TMEDA).

Los agentes preferidos son 2-metoxi-etil-tetrahidrofurano y 2-metoxi-etil-tetrahidropirano.

La aplicación del procedimiento se describe en la producción de (co)polímeros basados en monómeros de dieno conjugado y vinilo aromático puede tener lugar usando procedimientos de síntesis continuos o discontinuos, siguiendo las prácticas consolidadas para la ejecución y control de los mismos. En el caso de un procedimiento continuo, la polimerización se puede llevar a cabo usando bien un solo reactor o, preferiblemente, diversos reactores en serie, normalmente de 2 a 5, con el fin de aumentar la productividad y tener un mejor control de las condiciones de reacción (es decir, temperatura y conversión total).

La polimerización continua se lleva a cabo en condiciones isotérmicas dentro de un intervalo de temperaturas de 30 a 120°C con un control de $\pm 5^\circ\text{C}$ y con tiempos de residencia totales que varían de 30 a 120 minutos. Al final de la polimerización, la cual en un procedimiento discontinuo significa "conversión completa", y al final de las reacciones de post-modificación opcionales del polímero (es decir, reacción de acoplamiento con un compuesto tal como SiCl_4) y la cual, en el caso de un procedimiento continuo, corresponde a la salida del tren de reactores en serie, la disolución polimérica se almacena en depósitos presurizados al interior de los cuales se alimenta una formulación adecuada de antioxidantes, definida en base al campo de aplicación del producto final.

Si lo requieren el tipo de material sintetizado y el campo de aplicación relativo, se puede añadir un aceite extensor, preferiblemente no aromático o con un bajo grado de productos aromáticos, por ejemplo, aceites de solvato de extracción suave (MES, del inglés mild extraction solvate) o de extracto aromático de destilado tratado (TDAE, del inglés treated distillate aromatic extract) en donde la cantidad de compuestos aromáticos es inferior a 20%, se pueden añadir a los mismos depósitos presurizados. Los aceites extensores normalmente se añaden en una cantidad que varía de 10 to 50 partes de aceite por 100 partes de caucho, preferiblemente de 20 a 40 partes de aceite por 100 partes de caucho.

El polímero como tal o que contiene el aceite extensor se puede recuperar por medio de técnicas de separación de disolvente consolidadas mediante el uso de vapor de agua (evaporación) y la consecuente retirada del agua y de los residuos volátiles de las migas de caucho así obtenidos tras su paso a través de la extrusora.

La viscosidad del producto final se determina en general aplicando el método ASTM D 1646: viscosidad de Mooney $\text{ML}_{1+4}100^\circ\text{C}$, en donde la muestra examinada se precalienta durante 1 minuto en una cámara cerrada que contiene un rotor discoidal de grandes dimensiones (L), tras el cual se activa un motor, que aplica una rotación de 2 rpm sobre el rotor durante 4 minutos, al final del cual se mide el torque sobre el eje del rotor.

Los elastómeros de dieno así obtenidos se pueden usar solos o mezclados con otros componentes poliméricos y no poliméricos, en numerosas aplicaciones que requieren un óptimo control de la macroestructura en la fase de

síntesis. Ejemplos de posibles aplicaciones son la modificación de los materiales termoplásticos, tales como el poliestireno de alto impacto o las resinas de ABS, y la producción de mezclas elastoméricas adecuadas para la producción de bandas de rodadura y otros componentes de neumáticos.

En el anterior caso, es conocido que una distribución más estrecha de tamaños de las partículas de caucho incluidas en la matriz del material de plástico es importante para optimizar toda una serie de características del producto final, entre las cuales se encuentran la resistencia al craqueo por tensión ambiental, brillo de superficie y resiliencia Izod. Una distribución excesivamente amplia de los pesos moleculares induce una falta de homogeneidad durante la reacción de injerto que tiende a tener lugar preferiblemente en las cadenas de mayor peso molecular. Como resultado de esto, la curva de distribución de los tamaños de las partículas de caucho tiende a volverse más amplia con la consecuencia del deterioro de las características del producto final.

En éste último caso, es conocido que, como se describe en la patente europea EP 1.829.906, los cauchos SSBR que tienen un índice de polidispersidad $> 2,5$, generalmente tienen características aplicativas cualitativamente inferiores debido al efecto negativo de esta polidispersidad sobre las propiedades del producto vulcanizado, debido una mala dispersión del material de relleno y el consecuente deterioro de las propiedades dinámicas de la mezcla.

En particular, se observa un deterioro de las propiedades dinámicas del producto vulcanizado, tales como la resistencia a la rodadura, que es considerablemente importante para aplicaciones en mezclas para bandas de rodadura.

A continuación, se proporcionan algunos ejemplos aplicativos y no limitativos.

Ejemplo comparativo 1

Se cargaron en el siguiente orden 600 gramos de ciclohexano anhidro y 27 gramos de butadieno anhidro recién destilado, en un reactor de depósito agitado de 1 litro provisto de una camisa para la circulación de un fluido termostático.

Se reguló la temperatura de la mezcla de reacción a 80°C por medio de un termostato y se mantuvo constante a $\pm 4^{\circ}\text{C}$ durante todo el experimento. A continuación, se alimentaron 0,5 mmoles de n-butil litio para comenzar la reacción de polimerización de butadieno. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes durante 60 minutos, tras lo cual se alimentó una cantidad de alcohol etílico, que era equimolecular con respecto a la cantidad de n-butil litio activo. El objeto era prevenir que, durante la operación de descarga de la disolución polimérica, las cadenas aún activas, pudieran producir reacciones de acoplamiento al reaccionar con el oxígeno del aire, las cuales, al producir fracciones con un doble peso molecular con respecto al precursor de polímero, haría ambigua la interpretación de los resultados de la caracterización.

Finalmente, se recogió y coaguló el polímero, luego se estabilizó con un antioxidante y se sometió a ensayo para determinar la distribución de pesos moleculares a través de GPC. Los resultados se indican en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se cargaron en el siguiente orden 600 gramos de ciclohexano anhidro y 27 gramos de butadieno anhidro recién destilado, en un reactor de depósito agitado de 1 litro provisto de una camisa para la circulación de un fluido termostático.

Se reguló la temperatura de la mezcla de reacción a 120°C por medio de un termostato y se mantuvo constante a $\pm 4^{\circ}\text{C}$ durante todo el experimento. A continuación, se alimentaron 0,5 mmoles de n-butil litio para comenzar la reacción de polimerización de butadieno. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes durante 60 minutos, tras lo cual se alimentó una cantidad de alcohol etílico, que era equimolecular con respecto a la cantidad de n-butil litio activo. Los resultados se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se cargaron en el siguiente orden 600 gramos de ciclohexano anhidro y 27 gramos de butadieno anhidro recién destilado, en un reactor de depósito agitado de 1 litro provisto de una camisa para la circulación de un fluido termostático. A continuación, se introdujeron 0,5 mmoles de alcohol t-butílico.

Se reguló la temperatura de la mezcla de reacción a 120°C por medio de un termostato y se mantuvo constante a $\pm 4^{\circ}\text{C}$ durante todo el experimento. A continuación, se alimentó 1 mmol de n-butil litio con el fin de obtener una relación en moles entre el alcoholato de litio, resultante de la reacción entre n-butil litio y alcohol t-butílico, y el n-butil litio activo para la polimerización, de aproximadamente 1:1. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes durante 60 minutos, tras lo cual se alimentó una cantidad de alcohol etílico, que era equimolecular con respecto a la cantidad de n-butil litio activo. Los resultados se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se cargaron en el siguiente orden 600 gramos de ciclohexano anhidro y 27 gramos de butadieno anhidro recién destilado, en un reactor de depósito agitado de 1 litro provisto de una camisa para la circulación de un fluido termostático. A continuación, se introdujo 1 mmol de alcohol t-butílico.

- 5 Se reguló la temperatura de la mezcla de reacción a 120°C por medio de un termostato y se mantuvo constante a $\pm 4^\circ\text{C}$ durante todo el experimento. A continuación, se alimentaron 1,5 mmoles de n-butil litio con el fin de obtener una relación en moles entre el alcoholato de litio, resultante de la reacción entre n-butil litio y alcohol t-butílico, y el n-butil litio activo para la polimerización, de aproximadamente 2:1. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes durante 60 minutos, tras lo cual se alimentó una cantidad de alcohol etílico, que era equimolecular con respecto a la cantidad de n-butil litio activo. Los resultados se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplos	Temperatura (°C)	[RO-Li+] / [n-butLi]	Δ abs [%]	HMW [%]
Ejemplo comparativo 1	80	0	1,08	0
Ejemplo comparativo 2	120	0	1,23	28,0
Ejemplo 3	120	1,1	1,19	17,1
Ejemplo 4	120	1,9	1,14	12,2

- La columna "altos pesos moleculares (HMW, del inglés high molecular weights) " de la Tabla 1 indica el contenido, expresado en porcentaje en peso, de las múltiples fracciones de pesos moleculares con respecto a las del precursor del polímero. Estas familias de macromoléculas se originan a partir de la presencia de reacciones de extremo de cadena mediante metalación de la cadena, lo que lleva a la formación de ramificaciones estadísticas (aleatorias). El experimento que se llevó a cabo a 80°C muestra que, en ausencia de un modificador, esta temperatura es muy baja para producir la reacción de extremo de cadena y que el polímero está completamente libre de fracciones de alto peso molecular.

Ejemplo comparativo 5

- Se cargaron en el siguiente orden 600 gramos de ciclohexano anhidro, 27 gramos de butadieno anhidro recién destilado y 100 ppm de 2-metoxi-etil-tetrahydrofurano (etil-THFA), en un reactor de depósito agitado de 1 litro provisto de una camisa para la circulación de un fluido termostático. El reactor estaba provisto de un sistema para medir de manera constante el espectro de absorción UV-Vis de la disolución polimérica. Este sistema consistía en una celda de flujo de cuarzo, que tenía un paso óptico de 2 mm, conectada al reactor por medio de un circuito en el que una bomba HPLC retiraba la disolución polimérica, la hacía pasar a través de la celda de flujo y la enviaba de regreso al reactor. Esto permitió medir de manera constante la concentración del extremo de cadena viviente de butadienilo, aplicando la ley de Lambert-Beer:

$$A = 1 \epsilon c$$

- 30 en donde A es la absorbancia, 1 es el paso óptico de la celda de medición, ϵ es el coeficiente de extinción en moles (el cual para butadienilo en presencia de 2-metoxi-etil-tetrahydrofurano, es de aproximadamente $6.500 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) y c es la concentración en moles. El espectro de UV-Vis se midió usando un espectrómetro Lambda 25 de Perkin Elmer dentro del intervalo de 260 a 400 nm, a intervalos de 2 minutos entre una medición y otra, con el fin de medir la extensión de la reacción de extremo de cadena.
- 35 Se reguló la temperatura de la mezcla de reacción a 70°C por medio de un termostato y se mantuvo constante a $\pm 4^\circ\text{C}$ durante todo el experimento. A continuación, se alimentó 1 mmol de n-butil litio para comenzar la reacción de polimerización de butadieno. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes durante 30 minutos, tras lo cual se recogió y coaguló el polímero y luego se estabilizó con un antioxidante y se sometió a ensayo para determinar la distribución de pesos moleculares a través de GPC. Los resultados se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 6

- Se cargaron en el siguiente orden 600 gramos de ciclohexano anhidro, 27 gramos de butadieno anhidro y 100 ppm de etil-THFA, en un reactor de depósito agitado de 1 litro provisto de una camisa para la circulación de un fluido termostático. A continuación, se introdujo 1 mmol de alcohol t-butílico. El reactor estaba provisto de un sistema para medir de manera constante el espectro de absorción UV-Vis de la disolución polimérica, como se describe en el ejemplo previo.

Se reguló la temperatura de la mezcla de reacción a 70°C por medio de un termostato y se mantuvo constante a $\pm 4^\circ\text{C}$ durante todo el experimento. A continuación, se alimentaron 2 mmoles de n-butil litio con el fin de obtener una relación en moles entre el alcoholato de litio, resultante de la reacción entre n-butil litio y alcohol t-butílico, y el n-butil litio activo para la polimerización, de aproximadamente 1:1. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes durante 30 minutos, tras lo cual se recogió y coaguló el polímero y luego se estabilizó con un antioxidante y se sometió a ensayo para determinar la distribución de pesos moleculares a través de GPC. Los resultados se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 7

Se cargaron en el siguiente orden 600 gramos de ciclohexano anhidro, 27 gramos de butadieno anhidro recién destilado y 100 ppm de etil-THFA, en un reactor de depósito agitado de 1 litro provisto de una camisa para la circulación de un fluido termostático. A continuación, se introdujo 1 mmol de alcohol t-butílico. El reactor estaba provisto de un sistema para medir de manera constante el espectro de absorción UV-Vis de la disolución polimérica, como se describió en el ejemplo previo.

Se reguló la temperatura de la mezcla de reacción a 70°C por medio de un termostato y se mantuvo constante a $\pm 4^\circ\text{C}$ durante todo el experimento. A continuación, se alimentaron 3 mmoles de n-butil litio con el fin de obtener una relación en moles entre el alcoholato de litio, resultante de la reacción entre n-butil litio y alcohol t-butílico, y el n-butil litio activo para la polimerización, de aproximadamente 1.5:1. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes durante 30 minutos, tras lo cual se recogió y coaguló el polímero y luego se estabilizó con un antioxidante y se sometió a ensayo para determinar la distribución de pesos moleculares a través de GPC. Los resultados se indican en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplos	Temperatura (°C)	[RO-Li ⁺] / [n-butLi]	Δ abs [%]
Ejemplo comparativo 5	70	0	- 27
Ejemplo 6	70	0,9	- 12
Ejemplo 7	70	1,5	- 8

El dato de la última columna de la Tabla 2, describe la variación de la absorbancia del extremo de cadena de butadienilo dentro de un intervalo de tiempo de 2.000 segundos, medido comenzando después de haber alcanzado la concentración máxima del extremo de cadena propiamente dicho. Los valores se expresan en variación de porcentaje calculada con respecto a la absorbancia máxima. Se puede observar cómo, con un incremento de la relación entre el alcoholato de litio y el n-butil litio activo, la estabilidad del extremo de cadena viviente aumenta significativamente.

Ejemplo comparativo 8

Se cargaron 8.000 gramos de una mezcla anhidra de ciclohexano / hexano en una relación en peso de 9/1, equivalente a un factor de material de relleno del 80%, 2,82 g de agente aleatorizante / promotor de vinilo (etil-THFA), que correspondía a 230 ppm, en una relación en moles de aproximadamente 4:1 con la cantidad teórica de iniciador, y posteriormente 300 g de estireno y 900 g de butadieno, en un reactor de depósito agitado de 16 litros. La mezcla se calentó a una temperatura de 40°C por medio de una camisa calefactora. A continuación, se alimentaron 0,25 g de butil litio en ciclohexano (1,6 g de una disolución a 15% en peso). En este momento, se excluyó el calentamiento de la camisa y tuvo lugar el aumento de la temperatura de la masa de reacción como resultado de la exotermicidad de la reacción, hasta alcanzar una temperatura final (temperatura pico) de 80°C. Se dejaron durante 20 minutos después de haber alcanzado la temperatura pico, con el fin de eliminar los monómeros libres al final de la polimerización, tras lo cual se añadieron 0,159 g de tetracloruro de silicio, que correspondía a una eficacia de acoplamiento teórica del 100%. Se dejaron 20 minutos para completar la reacción de acoplamiento. Luego, se descargó la disolución polimérica en un depósito donde se estabilizó con 0,7 phr de BHT (2,6-diterbutilfenol), se añadieron 450 g de aceite TDAE no-aromático y toda la mezcla alcanzó la sección de disolventización por evaporación con agua. El material así obtenido se caracterizó mediante SEC para medir los parámetros de la distribución de pesos moleculares. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplo 9

Se cargaron 8.000 gramos de una mezcla anhidra de ciclohexano / hexano con una relación en peso de 9/1, equivalente a un factor de material de relleno del 80%, 2,82 g de agente aleatorizante / promotor de vinilo (etil-THFA), que correspondía a 230 ppm, en una relación en moles de aproximadamente 4:1 con la cantidad teórica de

iniciador, y posteriormente 300 g de estireno y 900 g de butadieno, en un reactor de depósito agitado de 16 litros. La mezcla se calentó a una temperatura de 40°C por medio de una camisa calefactora. A continuación, se alimentaron 0,56 g de 2-metil-2-propanol y 0,72 g de butil litio en ciclohexano (4,8 g de una disolución al 15% en peso), para una relación en moles final de alcoholato de litio con respecto al alquil-litio activo para la polimerización de 2:1. En este momento, se excluyó el calentamiento de la camisa y tuvo lugar el aumento de la temperatura de la masa de reacción como resultado de la exotermicidad de la reacción, hasta alcanzar una temperatura final (temperatura pico) de 77°C. Se dejaron 20 minutos después de haber alcanzado la temperatura pico, con el fin de eliminar los monómeros libres al final de la polimerización, tras lo cual se añadieron 0,159 g de tetracloruro de silicio, que correspondía a una eficacia de acoplamiento teórica del 100%. Se dejaron 20 minutos para completar la reacción de acoplamiento. Luego, se descargó la disolución polimérica en un depósito en donde se estabilizó con 0,7 phr de BHT (2,6-diterbutilfenol), se añadieron 450 g de aceite TDAE no aromático y toda la mezcla alcanzó la sección de disolventización por evaporación con agua. El material así obtenido se caracterizó mediante SEC para medir los parámetros de la distribución de pesos moleculares. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

Ej.	Estireno [%]	1,2 [%]	MW AB [dalton]	Wc [%]	M _n tot [dalton]	M _p [dalton]	Mw tot [dalton]	D	ML seco	ML oe
Ej. 8	24,8	66,5	320.000	80	875.000	1.020.000	970.500	1,11	215	86,3
Ej. 9	25,3	66,1	335.000	96	1.035.000	1.088.600	1.070.500	1,05	238	96,1

Se puede observar que la introducción del alcoholato de litio ha mejorado la estabilidad del extremo de cadena viviente permitiendo alcanzar una eficacia de acoplamiento significativamente mejor.

Ejemplo comparativo 10

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un par de reactores CSTR en serie, cada uno de los cuales tenía un volumen de 100 litros. La alimentación de los reactivos se llevó a cabo por medio de bombas controladas por medidores de caudal másico. La mezcla de reactivos (ciclohexano, monómeros, promotor de vinilo /agente aleatorizante, agente anticontaminación) se preparó en un reactor de depósito agitado en una atmósfera inerte, de manera que la composición permaneciera constante a lo largo de todo el ensayo. El iniciador, como tal o modificado, se alimentó directamente al primer reactor CSTR de la serie. Los tiempos de residencia se administraron a través del control de los flujo de entrada, mientras que la temperatura de reacción se determinó regulando la temperatura de la mezcla de disolvente y monómero en base a las condiciones térmicas establecidas de la reacción.

La polimerización según el Ejemplo 3, se llevó a cabo siguiendo las condiciones que se describieron antes con tiempos de residencia de 45 minutos para cada reactor, alimentando una mezcla de disolvente y monómero que contenía 9% en peso de butadieno y 3% en peso de estireno, junto con 100 ppm de agente aleatorizante / promotor de vinilo (etil-THFA). La cantidad de n-butil litio alimentado como iniciador fue igual a 0,028 g con respecto a 100 g de la mezcla monomérica. Bajo estas condiciones, la temperatura de entrada del primer reactor fue de 48°C y la temperatura de salida fue de 93°C. Después de la desactivación de la disolución polimérica, se añadió el aceite extensor TDAE no aromático a la disolución polimérica usando un mezclador en línea, en una cantidad igual a 27,5% junto con una mezcla de antioxidantes que consistía en Irganox® 565 e Irgafos® 168 en tal cantidad que el contenido en el producto final fue de 0,1% y 0,4% respectivamente. El disolvente de proceso se retiró posteriormente del polímero usando el procedimiento de separación habitual en una corriente de vapor y se secó por extrusión. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 11

La polimerización se llevó a cabo siguiendo las condiciones de procedimiento descritas en el ejemplo previo, pero aumentando los tiempos de residencia hasta 60 minutos para cada reactor, con el fin de reducir la cantidad de monómeros libres presentes al final del tren de polimerización. Como en el ejemplo previo, se alimentó una mezcla de disolvente y monómero que contenía 9% en peso de butadieno y 3% en peso de estireno, junto con 100 ppm de agente aleatorizante / promotor de vinilo etil-THFA. La cantidad de n-butil litio alimentado como iniciador fue igual a 0,028 g con respecto a 100 g de mezcla monomérica. Bajo estas condiciones, la temperatura de entrada del primer reactor fue de 45°C y la temperatura de salida fue de 94°C. Después de la desactivación de la disolución polimérica, se añadió el aceite extensor TDAE no aromático a la disolución polimérica usando un mezclador en línea en una cantidad equivalente a 27,5% junto con una mezcla de antioxidantes que consistía en Irganox® 565 e Irgafos® 168, en tal cantidad que el contenido en el producto final fue de 0,1% y 0,4%, respectivamente. El disolvente de proceso se retiró posteriormente del polímero, usando el procedimiento de separación habitual en una corriente de vapor y se secó por extrusión. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 12

La polimerización se llevó a cabo siguiendo las condiciones de procedimiento descritas en el ejemplo previo con tiempos de residencia de 60 minutos para cada reactor, alimentando una mezcla de disolvente y monómero que contenía 9% en peso de butadieno y 3% en peso de estireno, junto con 100 ppm de agente aleatorizante / promotor de vinilo etil-THFA. Con el fin de preparar el iniciador modificado, se usó un mezclador en línea, en el interior del cual fluía continuamente 2-etil-1-hexanol y n-butil litio. Las condiciones fueron tales como para garantizar un tiempo de reacción entre los dos reactivos de al menos 5'. La cantidad de n-butil litio alimentada fue igual a 0,112 g con respecto a 100 g de mezcla monomérica y la cantidad de 2-etil-1-hexanol fue de 0,171 g con respecto a 100 g de mezcla monomérica. La relación en moles entre el alcoholato de litio y el alquil-litio activo para la polimerización fue de 3:1. Bajo estas condiciones, la temperatura de entrada del primer reactor fue de 49°C y la temperatura de salida fue de 92°C. Después de la desactivación de la disolución polimérica, se añadió el aceite extensor TDAE no aromático a la disolución polimérica usando un mezclador en línea en una cantidad igual a 27,5% junto con una mezcla de antioxidantes que consistía en Irganox® 565 e Irgafos® 168 en tal cantidad que el contenido en el producto final fue de 0,1% y 0,4%, respectivamente. El disolvente de proceso se retiró posteriormente del polímero usando el procedimiento de separación habitual en una corriente de vapor y se secó por extrusión. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

	t.r. [min]	R	estireno [%]	vinilo [%]	M _n [dalton]	M _w [dalton]	D	α	BDE [ppm]	estireno [ppm]
Ej. Comp. 10	45	0	26,5	24,9	242.000	651.000	2,69	0,54	70	220
Ej. Comp. 11	60	0	26,1	24,3	239.000	657.000	2,75	0,53	120	365
Ej. Comp. 12	60	3	25,8	23,8	254.000	560.000	2,2	0,58	< 5	30

Definiciones:

t.r.: tiempo de residencia en cada reactor

R: relación en moles entre el alcoholato de litio y el alquil-litio activo para la polimerización

C: índice de polidispersidad

α: índice MALLS alfa

[BDE] : contenido de butadieno sin reaccionar a la salida del segundo reactor

[Sti] : contenido de estireno sin reaccionar a la salida del segundo reactor

En los casos ilustrados en los ejemplos 10 y 11, el valor del índice MALLS α (0,54 y 0,53, respectivamente) y la tendencia del radio de giro con respecto al de los pesos moleculares indican que las ramificaciones se concentraron en las fracciones de alto MW, mientras que en el caso ilustrado en el Ejemplo 12, el índice MALLS α (0,58) y la tendencia del radio de giro con respecto al de los pesos moleculares no revelan una presencia significativa de ramificaciones. El resultado está respaldado por los valores de índice de polidispersidad correspondientes. En lo que concierne al contenido de monómeros libres medido a la salida del segundo reactor, se puede observar que, en ausencia de alcoholato de litio, el incremento de los tiempos de residencia para cada reactor único de 45 minutos a 60 minutos, fue ineficaz para reducir el contenido de monómeros libres a la salida de una serie de reactores CSTR. Por otra parte, el Ejemplo 12, muestra que la mayor estabilidad del extremo de cadena viviente debido a la presencia de alcoholato de litio hace que el aumento en los tiempos de residencia sea eficaz para reducir el contenido de monómeros sin reaccionar.

Ejemplo comparativo 13

La polimerización de un polibutadieno con bajo contenido de vinilo se llevó a cabo usando un procedimiento continuo con una configuración análoga a la que se describe en los ejemplos previos, con la diferencia de que el segundo reactor CSTR tenía un volumen de 50 litros. El tiempo de residencia medio en el primer reactor fue de 60 minutos, la

concentración de butadieno en el disolvente (n-hexano) fue de 20% y la síntesis tuvo lugar a una temperatura de 135°C. La cantidad de n-butil litio alimentada fue igual a 0,035 g por 100 g de monómero. Se añadió una cantidad de 0,015 g de agente anticontaminante por 100 g de monómero. Bajo estas condiciones, la conversión casi se completó en el primer reactor y el producto sufrió una significativa reacción de formación térmica de ramificaciones de cadena larga. Después de la desactivación de la disolución polimérica, se añadió una mezcla de antioxidantes que consistían en Irganox® 565 e Irgafos® 168 a la disolución polimérica en tal cantidad que el contenido en el producto final fue de 0,1% y 0,4%, respectivamente. El disolvente de proceso se retiró posteriormente del polímero usando el procedimiento de separación habitual en una corriente de vapor y se secó por extrusión. Los resultados se indican en la Tabla 5.

Ejemplo 14

La polimerización de un polibutadieno con bajo contenido de vinilo se llevó a cabo usando un procedimiento continuo con una configuración análoga a la que se describe en el Ejemplo 6. El tiempo de residencia medio en el primer reactor fue de 60 minutos, la concentración de butadieno en el disolvente (n-hexano) fue de 20% y la síntesis tuvo lugar a una temperatura de 135°C. Se añadió una cantidad de 0,015 g de agente anticontaminante por 100 g de monómero. Con el fin de preparar el iniciador modificado, se usó un mezclador en línea, en el interior del cual fluía continuamente 2-etil-1-hexanol y butil litio. Las condiciones fueron tales como para garantizar un tiempo de reacción entre los dos reactivos de al menos 5 minutos. La cantidad de n-butil litio alimentada fue igual a 0,105 g con respecto a 100 g de mezcla monomérica y la cantidad de 2-etil-1-hexanol fue de 0,142 g con respecto a 100 g de mezcla monomérica. La relación en moles entre el alcoholato de litio y el alquil-litio activo para la polimerización fue de 2:1. También bajo estas condiciones, la conversión casi se completó en el primer reactor. Después de la desactivación de la disolución polimérica, se añadió una mezcla de antioxidantes que consistían en Irganox® 565 e Irgafos® 168 a la disolución polimérica en tal cantidad que el contenido en el producto final fue de 0,1% y 0,4%, respectivamente. El disolvente de proceso se retiró posteriormente del polímero usando el procedimiento de separación habitual en una corriente de vapor y se secó por extrusión. Los resultados se indican en la Tabla 5.

Tabla 5

	R [mol] / [mol]	M _n [dalton]	M _w [dalton]	D	α
Ejemplo 13	0	185.000	577.000	3,12	0,47
Ejemplo 14	2	192.000	424.000	2,21	0,56

También para este par de ejemplos, se puede observar que el uso de alcoholato de litio fue eficaz para reducir la polidispersidad del polímero y, como lo indica el valor del índice MALLS α, la presencia de ramificaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de polímeros de dieno o copolímeros de vinilareno-dieno estadísticos (aleatorios) que comprende la (co)polimerización aniónica, en disolventes hidrocarbonados, de al menos un monómero de un dieno conjugado, opcionalmente en presencia de un monómero de vinilarilo, y usando un compuesto que pertenece al grupo de alquilos de litio como iniciador, caracterizado porque el iniciador de alquil-litio es modificado *in situ* por medio de una reacción con un compuesto que tiene la fórmula general (I) :



10 en donde R es un (ciclo)alquilo C₂-C₂₀ o un radical aromático C₆-C₂₀, X es un heteroátomo que pertenece al grupo V A o grupo VI A del sistema periódico de elementos, n es un número entero superior o igual a 1, m es un número entero ≥ 1 que depende de la valencia del heteroátomo X.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la cantidad global de grupos funcionales X-H está en una relación subestequiométrica con respecto al alquil-litio total alimentado.

15 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el átomo de hidrógeno en el compuesto que tiene la fórmula general (I) se caracteriza por tener un pKa de tal modo que se pueda extraer del alquil-litio para producir una estructura que tiene una carga negativa sobre el heteroátomo, equilibrado por el catión litio R_m-(X⁻Li⁺)_n.

4. El procedimiento según la reivindicación 3, en donde el pKa varía de 6 a 25.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación en moles entre el alquil-litio activo para la copolimerización y el compuesto que tiene la fórmula general (I) varía de 20 a 0,1.

20 6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, en el compuesto que tiene la fórmula general (I), los heteroátomos X son oxígeno, nitrógeno y azufre.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el monómero de dieno conjugado se selecciona de 1,3-dienos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, en donde el monómero de dieno conjugado es butadieno.

25 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el monómero de vinilarilo es estireno.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde R es el radical 2-etil-1-hexilo.

30 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la (co)polimerización tiene lugar en presencia de promotor de vinilo / agentes aleatorizantes que se seleccionan preferiblemente de éteres no cíclicos, tales como etil éter, aminas terciarias, tales como tributilamina, éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano (THF), éteres quelatantes, tales como etilen glicol dimetil éter (dimetilglime), dioxano y 2-metoxi-etil-tetrahidrofurano (etil-THFA) y aminas quelatantes, tales como N, N, N', N'-tetrametiletildiamina (TMEDA) .

12. El procedimiento según la reivindicación 11, en donde promotor de vinilo /agentes aleatorizantes son 2-metoxi etil-tetrahidrofurano y 2-metoxi-etil-tetrahidropirano.