(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 367 357**

(51) Int. Cl.:
C08C 19/02 (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **03077945 .8**
(96) Fecha de presentación : **18.09.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1403286**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

(54) Título: **Procedimiento para la hidrogenación de homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados.**

(30) Prioridad: **27.09.2002 IT MI02A2055**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2011

(73) Titular/es: **ENI S.p.A.**
Piazzale Enrico Mattei 1
00144 Roma, IT
POLIMERI EUROPA S.p.A.

(72) Inventor/es: **Masi, Francesco;**
Sommazzi, Anna y
Santi, Roberto

(74) Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidrogenación de homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación selectiva de enlaces dobles de olefina presentes en los homopolímeros y los copolímeros de los dienos conjugados.

Los polímeros obtenidos mediante la polimerización o copolimerización de los dienos conjugados son muy utilizados a escala industrial.

Dichos (co)polímeros presentan, en la cadena polimérica, enlaces dobles de olefina que, aunque resultan útiles durante la utilización de procedimientos de vulcanización, son responsables de una baja resistencia a la estabilidad, particularmente a la oxidación.

En particular, los copolímeros en bloque obtenidos a partir de dienos conjugados e hidrocarburos aromáticos de vinilo sustituido, se utilizan en forma no vulcanizada, como elastómeros termoplásticos o resinas transparentes resistentes al impacto o modificadores de estireno o resinas de olefina. Los copolímeros en bloque mencionados anteriormente presentan una baja resistencia a la oxidación, al ozono y al envejecimiento atmosférico, debido a la presencia de enlaces dobles de olefina en la cadena polimérica. Esto genera una gran desventaja para su aplicación.

Dicha baja estabilidad puede reducirse en gran medida mediante la hidrogenación selectiva de los enlaces dobles de olefina de los copolímeros mencionados anteriormente.

Los métodos conocidos para la hidrogenación de polímeros que presentan enlaces dobles de olefina se basan en: (1) catalizadores heterogéneos soportados sobre portadores inertes (por ejemplo sílice, alúmina y carbono) sobre los que se deposita un metal (por ejemplo níquel, paladio y platino), y (2) catalizadores heterogéneos no soportados obtenidos mediante la reacción de un compuesto organometálico de níquel, cobalto, titanio o similar, con un compuesto reductor tal como un compuesto de organoaluminio, de organomagnesio o de organolitio.

Con respecto a los catalizadores heterogéneos soportados (1), los catalizadores no soportados (2) presentan la ventaja de una reactividad más alta. Esto representa una gran ventaja, debido a que resulta posible operar bajo condiciones más ligeras y con menores cantidades de catalizador.

El documento US-A-4.501.857 describe un procedimiento de hidrogenación de polímeros no vivos que se lleva a cabo en presencia de (A) un derivado bis-(ciclopentadienilo) de titanio, y (B) por lo menos un derivado de organolitio, siendo la proporción molar de átomos de litio a átomos de titanio de entre 0,1/1 y 100/1.

El documento EP-A-434.469 describe una composición catalítica que comprende por lo menos un derivado bis-(ciclopentadienilo) de titanio y por lo menos un compuesto seleccionado de entre los de fórmula general (i) $M^2(AlR^3R^4R^5R^6)$ e (ii) M^2 $(MgR^3R^4R^6)$, en los que M^2 se selecciona de entre litio, sodio y potasio. El compuesto (i) puede obtenerse haciendo reaccionar un compuesto organoalcalino con un derivado de organomagnesio.

El documento EP-A-601.953 describe un procedimiento de hidrogenación realizado en presencia de un catalizador de fórmula general $Cp_2Ti(PhOR)_2$ o $Cp_2Ti(CH_2PPh_2)_2$.

La totalidad de dichos procedimientos presentan diversas desventajas. El procedimiento descrito en el documento US-A-4.501.857 es el más simple y se inicia a partir de un compuesto (cloruro de dicilopentadienilo de titanio) de fácil disponibilidad comercial y que implica únicamente la adición de un derivado de litio orgánico. Lamentablemente, los mismos datos de dicha patente demuestran que el procedimiento resulta muy efectivo aplicado a polímeros vivos, pero proporciona un rendimiento de hidrogenación bajo al aplicarlo a polímeros no vivos (ver la Tabla III en comparación con la Tabla II).

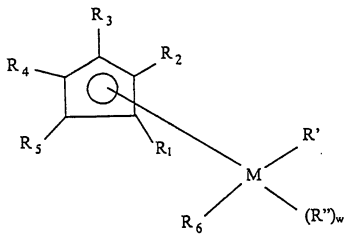
Por otra parte, el documento EP-A-434.469 comprende la presencia de los compuestos (i) e (ii), que requieren una reacción, no incluidos en el documento US-A-4.501.857, entre un derivado organoalcalino (habitualmente un derivado de organolitio) y un derivado de organoaluminio o de organomagnesio, con el compuesto de titanio. De manera similar, el procedimiento descrito en el documento EP-A-601.953 también resulta oneroso, debido a que incluye la preparación y aislamiento de derivados particulares de diciclopentadienilo de titanio obtenidos a partir de Cp_2TiCl_2.

En los Chemical Abstracts, vol. 131, número 3, Abstract nº 32309, 19-07-1999, Takeuchi, Yoshikazu *et al.*, dan a conocer catalizadores de hidrogenación resistentes al calor de buena estabilidad de almacenamiento y la hidrogenación de compuestos de olefinas insaturadas mediante la utilización de los mismos. El 1,3-butadieno se polimeriza e hidrogena con H_2 en tolueno en presencia de bis(ciclopentadienil)titanio-bis(1-fenilhexilo) y polímero vivo 1,3-butadieno terminado en Li, proporcionando un polímero hidrogenado con un grado de hidrogenación de 99%.

En cualquier caso, todos los catalizadores mencionados anteriormente presentan la desventaja de prepararse *in situ* y de no ser de almacenamiento estable.

Se ha descubierto un procedimiento de hidrogenación de enlaces dobles de olefina que supera las desventajas anteriormente indicadas.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de enlaces dobles de olefina presentes en (co)polímeros desactivados de dienos conjugados, que comprende poner en contacto el polímero o copolímero anteriormente indicado de dienos conjugados con hidrógeno en un solvente inerte, en presencia de un sistema catalítico, caracterizado porque el sistema catalítico anteriormente indicado consiste esencialmente de uno o más compuestos de titanio seleccionados de entre los que presentan la fórmula general (I):



(I)

en la que:

- M se selecciona de entre Ti(III) y Ti(IV) y las mezclas respectivas,
- R" se selecciona de entre: (i) un radical orgánico o inorgánico de naturaleza aniónica, diferente del ciclopentadienilo o la sustitución de ciclopentadienilo, (ii) un grupo oligomérico que presenta la fórmula general (II),
- los grupos R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, cada uno independientemente, representan átomos o radicales unidos al grupo ciclopentadienilo coordinado con el metal M, y se seleccionan de entre hidrógeno y otros sustituyentes orgánicos o inorgánicos adecuados de dicho grupo ciclopentadienilo,
- R_6 se selecciona de entre: (a) un anión inorgánico, (b) un hidrocarbilo que presenta entre 1 y 20 átomos de carbono, (c) R', preferentemente seleccionado de entre: ciclopentadieno, sustitución de ciclopentadieno, R',
- "w" presenta el valor 0 ó 1, según la valencia del titanio,
- R' está constituido por un oligómero de un dieno conjugado D que presenta la fórmula (II):

$$-DyR^{I} \quad (II)$$

en la que D representa cualquier unidad monomérica que deriva de una 1,3-diolefina conjugada que presenta entre 4 y 20 átomos de carbono, polimerizada por medio de la polimerización aniónica,

RI representa un grupo hidrocarbilo que presenta entre 1 y 20 átomos de carbono,

"y" es un número entero comprendido entre 2 y 25.

La preparación de los compuestos que presentan la fórmula general (I) se explica en la solicitud de patente en trámite a nombre de dicho solicitante. La parte experimental describe la preparación de algunos compuestos que presentan la fórmula general (I) utilizada posteriormente en ensayos de hidrogenación.

El término "adecuado", tal como se utiliza en el texto y en las reivindicaciones haciendo referencia a grupos, radicales y sustituyentes en la fórmula de compuestos orgánicos y organometálicos, se refiere a los grupos, radicales y sustituyentes que son compatibles con las características de estabilidad de dichos compuestos en el estado puro, es decir, sustancialmente inertes hacia cualquier parte de la molécula que se examina, basándose en las características de reactividad química generalmente conocidas para el experto medio en la materia.

El término "derivado" tal como se utiliza en la presente memoria haciendo referencia a las unidades monoméricas presentes en la fórmula general (I), se refiere a la producción de dichas unidades de acuerdo con una de las reacciones de poliadición aniónica, ambas con un mecanismo 1-2 y, en caso posible, con un mecanismo 1-4. Las unidades monoméricas así obtenidas presentan sustancialmente la misma estructura que el monómero del que se

derivan, aunque una insaturación menos, y se encuentran unidas mediante un enlace covalente a cada extremo de la cadena oligomérica.

El complejo que presenta fórmula (I), según la presente invención, es un complejo de metaloceno de titanio trivalente o tetravalente, y está caracterizado porque presenta una estabilidad más elevada tanto en solución como en el estado puro.

Sin limitar la presente invención en modo alguno a cualquier teoría o interpretación en particular, se cree que las características favorables e inesperadas de dichos complejos que presentan la fórmula (I), con respecto a los complejos monometaloceno o bismetaloceno de la técnica conocida, puede atribuirse específicamente a la presencia de por lo menos un grupo insaturado que presenta la fórmula (II) unido a metal M.

Según la definición anterior del complejo que presenta la fórmula (I), el metal M se selecciona de entre titanio (III) y titanio (IV).

Según la interpretación más amplia de la presente invención, el grupo R', representado esquemáticamente en la fórmula anterior (II), es un grupo insaturado que consiste de numerosas unidades monoméricas de tipo D, tal como se ha indicado anteriormente, sin ninguna limitación de fórmula o secuencia de cadena. En este sentido, dicha fórmula (II) debe interpretarse en su sentido más general de la fórmula empírica de dicho grupo oligomérico, de manera no limitativa con respecto a la secuencia de dichas unidades monoméricas o grupos de unidades monoméricas. Además, debido a que dichos grupos oligoméricos que presenta la fórmula (II) pueden obtenerse mediante polimerización aniónica bajo condiciones controladas, dicha fórmula (II) debe interpretarse necesariamente, según la práctica estándar, como representativa de una mezcla de compuestos derivada de un procedimiento de polimerización, y en consecuencia que presenta un número variable de unidades, distribuidas en torno a un valor medio que constituye el grado de polimerización medio. Las insaturaciones pueden ser del tipo olefínico, en las unidades monoméricas D derivadas de un dieno.

Los grupos oligoméricos que presentan la fórmula (II) según la presente invención pueden estar constituidos por un único bloque de dos o más unidades D en secuencia, resultante de una única diolefina conjugada, posiblemente polimerizada parcialmente mediante un mecanismo 1-4 y parcialmente mediante un mecanismo 1-2, como es conocido en la técnica de la polimerización aniónica.

Los grupos oligoméricos que consisten en por lo menos dos unidades monoméricas D, diferentes entre sí, derivadas de dos o más diolefinas conjugadas, también se encuentran incluidas en la fórmula (II).

Las diolefinas típicas que pueden polimerizarse aniónicamente formando unidades monoméricas del tipo D, son 1,3-diolefinas que presentan entre 4 y 20 átomos de carbono, preferentemente entre 4 y 10, tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno y 3-butil-1,3-octadieno, y 1,3-ciclohexadieno.

Resultan particularmente preferidos los grupos R' en los que y se encuentra comprendido entre 2 y 15. Según otro aspecto particular, dicho grupo R' consiste de un oligómero de un dieno conjugado que presenta un grado de polimerización medio de entre 2 y 15.

El grupo R^I en la fórmula (II) representa un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilaromático que presenta entre 1 y 20, preferentemente entre 2 y 10, más preferentemente entre 3 y 6, átomos de carbono y deriva de un residuo orgánico del iniciador de polimerización en el procedimiento de preparación de dicho grupo oligomérico que presenta la fórmula (II). Son ejemplos no limitativos típicos del grupo R^I: terc-butilo, n-butilo, isopropilo, n-hexilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo y toluilo.

El grupo R" en la fórmula (I) puede presentar cualquier de los significados generales o específicos normalmente atribuidos al mismo en la literatura técnica del campo, haciendo referencia a un sustituyente no ciclopentadienilo del metal M en un complejo metaloceno. Por lo tanto, puede ser inorgánico u orgánico, de una naturaleza más o menos aniónica, según las características electronegativas relativas de los átomos de los que consiste. Un segundo extremo de cadena de dicho grupo también puede encontrarse unido al grupo R_6 en la fórmula (I), formando, en conjunto, una estructura cíclica que incluye el metal M, tal como, por ejemplo, en el caso de un grupo tetrametileno divalente $-(CH_2)_4$, o el grupo 1,4-tetrametilendioxi $-O-(CH_2)_4-O-$.

Son ejemplos de grupos sustituyentes que pueden representarse en este caso con R": hidrógeno, halógeno, tal como cloro o bromo, un grupo alquilo o alquilarilo C_1-C_{20}, un grupo alilo C_3-C_{20}, un grupo alquilsililo C_3-C_{20}, un grupo cicloalquilo C_5-C_{20}, un grupo arilo o arilalquilo C_6-C_{20}, un grupo alcóxido o tioalcóxido C_1-C_{20}, un grupo carboxilato o carbamato C_2-C_{20}, un grupo dialquilamida C_2-C_{20} y un grupo alquilsililamida C_4-C_{20}. Son ejemplos típicos: hidruro, haluro, preferentemente cloro o bromo, un grupo alquilo lineal o ramificado tal como metilo, etilo, butilisopropilo, isoamilo, octilo, decilo, bencilo; un grupo alquilsililo tal como, por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo o tributilsililo; u un grupo cicloalquilo tal como ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo; un grupo arilo tal como fenilo o toluilo; un grupo alcoxilo o tioalcoxilo tal como metoxilo, etoxilo, isobutoxilo o sec-butoxilo; sulfuro de etilo; un grupo carboxilato

tal como acetato, trifluoroacetato, propionato, butirato, estearato, benzoato, y también un grupo dialquilamida tal como dietilamida, dibutilamida o alquilsililamida, tal como bis(trimetilsilil)amida o etiltrimetilsililamida.

Entre los productos mencionados anteriormente, resultan preferidos el grupo cloruro y los grupos orgánicos alquilo, alcóxido, carboxilato, alquilamida y alquilsililo que presentan entre 1 y 20 átomos de carbono.

Según un aspecto preferido diferente de la presente invención, tanto el grupo R' como el grupo R'' son grupos independientemente oligoméricos que presentan la fórmula (II).

Según otro aspecto de la presente invención (es decir, en el caso de que el titanio sea tetravalente), los grupos R', R' y R_6 pueden seleccionarse de entre los grupos oligoméricos que presentan la fórmula (II).

Los dos grupos R' y R'' pueden representar dos grupos diferentes que presentan la fórmula (II), unidos al mismo metal M, o, preferentemente, pueden presentar sustancialmente la misma fórmula. En caso necesario, dicho complejos también pueden incluir los dos grupos R' y R'', presentando, en común, el mismo grupo terminal RI, de manera que forman una estructura cíclica con el metal M. Los complejos de este tipo pueden obtenerse partiendo de un grupo dianiónico vivo, tal como se especifica mejor posteriormente en la presente memoria.

Cada uno de los átomos o radicales mencionados anteriormente R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5, unidos al grupo η^5-ciclopentadienilo en el complejo que presenta la fórmula (I), puede ser, independientemente, hidrógeno, halógeno o cualquier grupo hidrocarbilo que presente entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10, átomos de carbono, en caso necesario sustituidos con heteroátomos adecuados tales como, por ejemplo, Si, Ge, O, F, Cl o Br. Son ejemplos típicos de dichos radicales, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, 2-etilbutilo, octilo, decilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, 2,4,6-trimetilciclohexilo, octilciclohexilo, fenilo, metilfenilo, etilfenilo, bifenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, octilfenilo, bencilo, 4-metilbencilo, bifenilmetilo, trifluorometilo, perfluoroetilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo, diclorofenilo, clorofluorofenilo, triclorometilo, 2-metoxietilo, 2-trifluorometiloxietilo, 4-metoxifenilo y 4-etoxifenilo, trimetilsililo y trietilsililo.

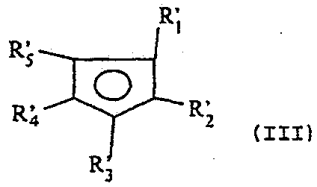
Además, tal como ya es conocido en la literatura para otros complejos ciclopentadienilo de metales del grupo 4 de la tabla periódica, dos o incluso más de dichos radicales que presentan una estructura adecuada pueden unirse entre sí proporcionando una estructura cíclica o también policíclica, saturada, insaturada o aromática, con por lo menos un enlace en común ("condensado", según el término utilizado normalmente) con dicho anillo ciclopentadienilo. Los grupos indenilo y fluorenilo, posiblemente adicionalmente sustituidos, y los grupos correspondientes obtenidos mediante hidrogenación de sus anillos aromáticos, son ejemplos de dichas estructuras cíclicas condensadas, de acuerdo con la presente invención. Son ejemplos típicos los grupos indenilo, fluorenilo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, 1,3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenilo, 1,2,3-trimetilindenil-octahidrofluorenilo, benzocicloalquil-pentadienilo indicados en la solicitud de patente italiana nº MI00A000680.

Además, según la presente invención, cualquier grupo radical o condensado unido al grupo η^5-ciclopentadienilo presente en el compuesto que presenta la fórmula general (I), puede unirse, a su vez, por medio de un enlace covalente, a dicho grupo R_6, formando una estructura cíclica denominada "puenteada", según las palabras utilizadas habitualmente en el campo, que también comprende dicho metal M en el ciclo.

Dicho grupo R_6, según la presente invención, representa, en su forma más general, un hidruro, o cualquier grupo orgánico o inorgánico de naturaleza aniónica, unido al metal M, análogamente a la definición habitual de un ligante genérico del metal en un complejo metaloceno. Por lo tanto, R_6 puede ser, por ejemplo, hidrógeno, un halógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, amida o carboxi, que presenta entre 1 y 30, preferentemente entre 1 y 20, átomos de carbono.

Según un aspecto particular de la presente invención, dicho R_6 comprende un grupo ciclopentadienilo, unido al metal M, y también puede unirse opcionalmente, por medio de un enlace covalente, al grupo ciclopentadienilo que presenta la fórmula general (I), preferentemente como sustituto del grupo R_1, formando, tal como ya se ha indicado, una estructura cíclica puenteada.

En particular, dicho grupo R_6 puede presentar la fórmula (III) siguiente:



(III)

en la que cada uno de los grupos diferentes R'_1, R'_2, R'_3, R'_4 y R'_5 se selecciona independientemente de entre hidrógeno o cualquier radical alquilo, arilo o sililo, presentando entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10, átomos de carbono, y posiblemente conteniendo uno o más heteroátomos seleccionados de entre halógeno, oxígeno, azufre, silicio o germanio, o dos cualesquiera de dichos grupos, convenientemente próximos entre sí, pueden unirse por medio de un enlace covalente formando una estructura cíclica, y el grupo R'_1 del grupo ciclopentadienilo que presenta la fórmula (III) puede unirse, en caso necesario, al grupo ciclopentadienilo que presenta la fórmula general (I) por medio de un enlace covalente, en sustitución del grupo R_1, formando una estructura cíclica denominada "puenteada", según la terminología estándar, que también incluye en el ciclo dicho átomo de metal M que presenta la fórmula (I).

Dicha estructura "puenteada" presenta normalmente entre 1 y 20 átomos de carbono y también puede incluir heteroátomos tales como Si y Ge, sustituidos con 2 radicales alquilo. Son estructuras puenteadas típicas conocidas de la técnica, metileno, dimetilsililleno, 1,2-etileno, 1,4-butileno y xililleno.

Son ejemplos de grupos R'_1, R'_2, R'_3, R'_4 y R'_5, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, 2-etilbutilo, octilo, decilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, 2,4,6-trimetilciclohexilo, octilciclohexilo, fenilo, metilfenilo, etilfenilo, bifenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, octilfenilo, bencilo, 4-metilbencilo, bifenilmetilo, trifluorometilo, perfluoroetilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo, diclorofenilo, clorofluorofenilo, triclorometilo, 2-metoxietilo, 2-trifluoro-metiloxietilo, 4-metoxifenilo, 4-etoxifenilo, trimetilsililo y trietilsililo.

En el caso particular en que R'_1 forma una estructura puenteada con el grupo ciclopentadienilo presente en la fórmula general (I), éste consiste de un grupo divalente orgánico, que posiblemente también incluye heteroátomos convenientemente unidos a átomos de carbono, tales como los indicados anteriormente. Son ejemplos típicos de dichos grupos, metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,4-but-2-enileno, dimetilsililleno, dietilsililleno, 1,2-tetrametildisililleno, 1,2-xililleno, 1,3-xililleno, 1,2-fenilén-metileno, dimetil-germileno y 1,3-ciclohexileno.

Según otro aspecto de la presente invención, R_6 representa un grupo orgánico unido al metal M mediante un átomo seleccionado de entre N, P, O ó S, por ejemplo cualquier grupo amida que presente la fórmula R_7R_8N-, fosfido que presenta la fórmula R_7R_8P-, oxi que presenta la fórmula R_7O-, tio que presenta la fórmula R_7S-, en los que dichos grupos R_7 y R_8 pueden presentar cualquiera de los significados mencionados anteriormente, especificados para cualquiera de los grupos R'_1, R'_2, R'_3, R'_4 y R'_5. Aquellos en los que el grupo R_7 es un grupo bivalente, preferentemente que presenta entre 1 y 5 átomos de carbono, puenteados con dicho primer grupo ciclopentadienilo en la fórmula (I), en sustitución de R_1, han demostrado ser de particular interés entre los grupos mencionados anteriormente.

Son ejemplos de complejos que presentan la fórmula (I) utilizados en el procedimiento de la presente invención:

- $Cp_2Ti\ [(C_5H_8)_2C_4H_9]$ (PM=371,42)
- $Cp^*Ti\ [(C_5H_8)_2C_4H_9]_3$ (PM=763)
- $Cp_2Ti\ [(C_5H_8)_5C_4H_9]$ (PM=575,78)
- $Cp_2Ti\ [(C_4H_6)_5C_4H_9]$ (PM=505,64)

Inesperadamente se ha encontrado que los compuestos que presentan la fórmula general (I) se encuentran activos durante el procedimiento de hidrogenación de la presente invención, también en ausencia de organoderivados de aluminio y/o de magnesio. Esto representa una ventaja significativa adicional, debido a que simplifica en gran medida el sistema de reacción.

Sin embargo, resulta posible operar en presencia de cantidades reducidas de los bien conocidos "secuestradores", es decir, sustancias que pueden reaccionar con impurezas (principalmente sustancias próticas; agua, por ejemplo), que se encuentran normalmente presentes en cantidades variables en el sistema de hidrogenación, particularmente en el solvente. Los secuestradores mencionados anteriormente se seleccionan habitualmente de entre derivados hidrocarbilo de Mg, Zn, Sn, Al. Los derivados alquilo de aluminio, en particular $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, han demostrado ser particularmente adecuados para este propósito. Sin embargo, resulta recomendable no exceder las cantidades de los secuestradores mencionados anteriormente, debido a que el exceso de ellos puede enlentecer el procedimiento de hidrogenación. La cantidad máxima de secuestrador es de 1 mmol/l (ver también la parte experimental).

La reacción de hidrogenación de los (co)polímeros que deben hidrogenarse se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20ºC y 200ºC, preferentemente comprendida entre 70ºC y 160ºC, y a una presión de entre 1 y 50 bars. Respecto al solvente, éste preferentemente se selecciona de entre hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos saturados y las mezclas de los mismos.

La solución del (co)polímero que debe hidrogenarse puede cargarse en el reactor, bajo una atmósfera de hidrógeno, y después la solución de catalizador que presenta la fórmula general (I). La mezcla completa se presuriza con hidrógeno y se lleva a la temperatura deseada. Tras completar la hidrogenación, se recupera el polímero hidrogenado según técnicas conocidas (por ejemplo el arrastre con vapor o la coagulación del polímero).

Alternativamente, la solución que debe hidrogenarse puede en primer lugar calentarse hasta la temperatura deseada y después añadir la solución de catalizador. Las operaciones siguientes son las mismas.

El procedimiento de la presente invención también puede llevarse a cabo en presencia de cantidades muy bajas de catalizador, aproximadamente de entre 50 y 150 ppm de titanio con respecto al (co)polímero que debe hidrogenarse, con una proporción entre moles de titanio y enlaces dobles de olefina de hasta 1/60.000.

El procedimiento de la presente invención puede aplicarse a la hidrogenación de cualquier polímero o copolímero que contenga enlaces dobles de olefina, preferentemente (co)polímeros de dienos conjugados, obtenidos mediante la polimerización o copolimerización de dienos conjugados que presentan entre 4 y 12 átomos de carbono.

Entre los (co)polímeros de dienos conjugados se incluyen homopolímeros de dienos conjugados, interpolímeros de diferentes dienos conjugados y copolímeros obtenidos mediante copolimerización de por lo menos un dieno conjugado con por lo menos una olefina que puede copolimerizarse con el dieno conjugado anteriormente indicado.

Son ejemplos típicos de dienos conjugados, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno y 3-butil-1,3-octadieno.

El isopreno y el 1,3-butadieno, más preferentemente el 1,3-butadieno, resultan particularmente adecuados como productos intermedios para la producción de elastómeros que presentan excelentes propiedades físicoquímicas. En consecuencia, los copolímeros de polibutadieno, poliisopreno y butadieno/isopreno son ejemplos típicos de homopolímeros que pueden utilizarse durante el procedimiento de la presente invención.

La totalidad de los monómeros olefina que pueden utilizarse durante la copolimerización, conjuntamente con los dienos mencionados anteriormente, son monómeros insaturados que pueden copolimerizarse con los dienos conjugados mencionados anteriormente, particularmente los hidrocarburos aromáticos de vinilo sustituido. Entre ellos, resultan particularmente adecuados, estireno, terc-butilestireno, alfa-metilestireno, o-metilestireno, p-metilestireno y vinil-naftaleno. En particular, el estireno es el compuesto vinil-aromático más útil.

Los ejemplos típicos de copolímeros en bloque que pueden utilizarse durante el procedimiento de hidrogenación de la presente invención aquellos que presentan las fórmulas generales $(B\text{-}T\text{-}A\text{-}B)_nX$ y $(A\text{-}T\text{-}B)_nX$, en las que B son bloques de polidieno, iguales o diferentes, A es un bloque polivinilaromático, T es un segmento estadístico copolimérico constituido de unidades de dieno y vinilaromáticas, X es un radical de acoplamiento con una valencia n, en donde n es un número entero entre 1 y 20, siendo el contenido de segmento T de entre 0% y 40% en peso. En el caso de que n sea 1, X es el residuo de un agente inhibidor, por ejemplo $-Si-(CH_3)_3$ en el caso de que se utilice monoclorotrimetilsilano como agente inhibidor. En el caso de que n sea 2 ó superior, X es el residuo de un agente de acoplamiento tal como, por ejemplo, $=Si(CH_3)_2$, en el caso de dimetilclorosilano, $=Si(CH_3)$ en el caso de metilclorosilano, y =Si= en el caso del tetracloruro de silicio.

En los copolímeros en bloque mencionados anteriormente, el contenido de hidrocarburos aromáticos de vinilo sustituido se encuentra comprendido entre 5% y 95%, preferentemente entre 10% y 60%. En los copolímeros mencionados anteriormente, el contenido de unidades 1,2 ó 3,4 de la fase polidieno puede estar comprendido entre 10% y 80%.

Con el procedimiento de la presente invención, también resulta posible hidrogenar, además de los copolímeros en bloque de estireno, dieno, copolímeros aleatorios que presentan una estructura lineal o ramificada, con monómeros distribuidos estadísticamente en la cadena polimérica y contenidos de unidades 1,2 ó 3,4 que están comprendidos entre 10% y 80%.

Los (co)polímeros que pueden utilizarse en la presente invención no son particularmente distinguibles desde un punto de vista del peso molecular. Sin embargo, normalmente presentan un peso molecular medio en número comprendido entre 1.000 y 1 millón.

Los copolímeros que pueden utilizarse en la presente invención pueden producirse por medio de cualquier método descrito en la técnica anterior, por ejemplo mediante polimerización aniónica y polimerización a través de complejos organometálicos. Los (co)polímeros mencionados anteriormente se preparan preferentemente mediante polimerización aniónica en presencia de por lo menos un compuesto orgánico que presenta por lo menos un átomo de litio en la molécula. Son ejemplos de estos compuestos orgánicos de litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, n-pentil-litio, bencil-litio, 1,4-dilitio-n-butano, 1,5-dilitio-pentano y 1,2-dilitio-difenil-etano.

En el caso de que la polimerización se lleve a cabo mediante la técnica de polimerización aniónica, puede llevarse a cabo el procedimiento de la presente invención con (co)polímeros desactivados.

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

Ejemplos

Preparación de complejos de titanio

Preparación del complejo A (20476/1)

En un experimento típico, se cargan 1,65 ml (2,8 mmoles) de una solución 1,7 M de t-butil-litio en pentano, bajo agitación, en una probeta que contiene 2 ml de ciclohexano seco. A continuación, se añaden 0,38 g (5,6 mmoles) de isopreno, recién destilado en NaH, gota a gota en la solución, manteniendo la mezcla completa bajo agitación. Se añaden lentamente a la solución 0,6 g (2,8 mmoles) de cloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (III) [fórmula Cp_2TiCl ($Cp=C_5H_5$)] (preparada según lo descrito en la literatura: Inorganic Synthesis vol. 21, página 84) disueltos en tolueno (40 ml). La solución completa se deja bajo agitación durante 2 horas. El color cambia de rojo a violeta. Se filtra la solución por un septo poroso G4 y seguidamente se elimina el solvente mediante evaporación bajo vacío de una bomba mecánica, obteniendo 1 g de un sólido de color violeta que, tras la caracterización, se demostró que consistía esencialmente del complejo bis(η^5-ciclopentadienil)Ti (poliisoprenilo) con un grado de polimerización medio del isopreno de 2.

Análisis elemental de $Cp_2Ti[(C_5H_8)_2C_4H_9]$ (PM=371,42):
téorico: Ti=12,89% en peso,
observado: Ti=12,80% en peso.

Preparación del complejo B (20476/25)

En un experimento típico, se cargaron 3,2 ml (4,815 mmoles) de una solución 1,5 M de t-butil-litio en pentano, bajo agitación, en una probeta que contenía 3,4 ml de ciclohexano seco. Se añadieron 0,655 g (9,6 mmoles) de isopreno, recién destilados en NaH, gota a gota a la solución, manteniendo la solución completa bajo agitación.

Se añadieron lentamente a la solución 0,55 g (2,2 mmoles) de Cp_2TiCl_2 disueltos en tolueno (25 ml). Se dejó la solución bajo agitación durante la noche. El color cambió de rojo a violeta. Se filtró la solución en un septo poroso G4 y después se eliminó el solvente mediante evaporación bajo vacío de una bomba mecánica, obteniendo 0,8 g de un sólido de color violeta que, tras la caracterización, se demostró que estaba esencialmente constituido por el complejo bis(η^5-ciclopentadienil)Ti (poliisoprenilo) con un grado de polimerización medio del isopreno de 2, esencialmente análogo al complejo A obtenido de acuerdo con el ejemplo anterior. Se determinó, mediante mediciones de EPR, que la totalidad del titanio se encontraba en estado de oxidación (III). Se cree que, durante la reacción de preparación, el titanio se reducía del estado de oxidación (IV) al estado (III) mediante eliminación β, análogamente a lo que ya se conoce normalmente con respecto a los complejos de titanio-dialquilciclopentadienilo.

Análisis elemental de $Cp_2Ti[(C_5H_8)_2C_4H_9]$ (PM=371,42):
teórico: Ti=12,89% en peso,
observado: Ti=12,79% en peso.
Ti(III)=100% molar, calculado mediante mediciones de EPR. La caracterización de EPR se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro ESP300E Brucker. Las soluciones de muestra se analizaron sin modificación, mediante transferencia simple en el soporte para muestras a temperatura ambiente.

Preparación del complejo C (20450/68)

En un experimento típico, se cargaron 3,2 ml (4,8 mmoles) de una solución 1,5 M de t-butil-litio en petano, bajo agitación, en una probeta que contenía 3,4 ml de ciclohexano seco. Se añadieron gota agota a la solución 0,655 g (9,6 mmoles) de isopreno, recién destilado en NaH, manteniendo la mezcla completa bajo agitación.

Se añadieron lentamente a la solución 0,55 g (2,2 mmoles) de Cp_2TiCl_2 disueltos en tolueno (25 ml), se enfriaron con un baño de agua y hielo hasta aproximadamente 10ºC y se resguardaron de la luz con papel de aluminio. La solución se dejó bajo agitación durante la noche. El color cambió de rojo a marrón oscuro. Se filtró la solución en un septo poroso G4 y seguidamente se eliminó a continuación el solvente mediante evaporación al vacío de una bomba mecánica, obteniendo 0,9 g de un sólido aceitoso de color marrón que, tras la caracterización por medio de mediciones de EPR y de RMN-^{1}H, demostraron consistir esencialmente del complejo bis(η^5-ciclopentadienil)Ti (IV) (poliisoprenilo)$_2$ con aproximadamente 5% del complejo correspondiente de Ti(III), en el que el grupo isoprenilo presenta un grado de polimerización medio de 2. La realización de la reacción a una temperatura baja y con fotoprotección, permitió la inhibición de la reacción de eliminación β, obteniendo predominantemente el complejo deseado de Ti (IV).

Análisis elemental: Ti=8,7% en peso,
Ti(III)=5% molar (calculado mediante mediciones de EPR) con respecto al total de titanio.

Preparación del complejo D (20476/20)

En un experimento típico, se cargaron 3,35 ml (5,7 mmoles) de una solución 1,7 M de t-butil-litio en pentano, bajo agitación, en una probeta que contenía 4 ml de ciclohexano seco. Se añadieron 0,78 g (11,4 mmoles) de isopreno, recién destilado en NaH, gota a gota a la solución, manteniendo la mezcla completa bajo agitación.

Se añadieron lentamente a la solución 0,55 g (1,9 mmoles) de Cp^*TiCl_3 disueltos en tolueno (15 ml). La mezcla se dejó bajo agitación durante la noche. Se filtró la solución en un septo poroso G4 y después se eliminó el solvente mediante evaporación bajo vacío de una bomba mecánica, obteniendo 1,3 g de un sólido de color marrón que, tras la caracterización, se demostró que estaba constituido esencialmente por el complejo tris(Cp*)Ti (poliisoprenilo)$_3$.

Análisis elemental de $Cp^*Ti[(C_5H_8)_2C_4H_9]_3$ (PM=763):
teórico: Ti=6,27%,
observado: Ti=6,0%.

Preparación del complejo E

En un experimento típico, se cargaron 1,65 ml (2,8 mmoles) de una solución 1,7 M de t-butil-litio en pentano, bajo agitación, en una probeta que contenía 2 ml de ciclohexano seco. Se añadieron gota a gota a la solución 0,95 g (14 mmoles) de isopreno, recién destilado en NaH, manteniendo la solución completa bajo agitación.

Se añadieron lentamente a la solución 0,6 g (2,8 mmoles) de Cp_2TiCl (preparados según lo descrito en la literatura: Inorganic Synthesis, vol. 21, página 84) disueltos en tolueno (40 ml). La solución se dejó bajo agitación durante 2 horas. Se filtró en un septo poroso G4 y después se eliminó el solvente mediante evaporación bajo vacío de una bomba mecánica, obteniendo 1,55 g de un sólido aceitoso que, tras la caracterización, se demostró que estaba esencialmente constituido por el complejo (Cp)2Ti (poliisoprenilo), con un grado de polimerización medio del isopreno de 5.

Análisis elemental de Cp_2Ti $[(C_5H_8)_5C_4H_9]$ (PM=575,78):
teórico: Ti=8,32%,
observado: Ti=8,3%.

Preparación del complejo F

Se condensaron 2 ml de butadieno, secados mediante pase a través de una columna rellena con tamices moleculares, en un tubo Schlenk mantenido a -20ºC. A continuación, se añadieron 8,5 ml de ciclohexano al butadieno. Se cargaron a continuación 3 ml (4,8 mmoles) de una solución 1,57 M de t-butil-litio en pentano, bajo agitación, en el reactor que se había llevado a la temperatura ambiente. Se dejó la solución bajo agitación durante aproximadamente dos horas.

Se añadieron lentamente a la solución 1,025 g (4,8 mmoles) de Cp_2TiCl (Li-R/Ti=1) suspendidos en tolueno (aproximadamente 25 ml). Se mantuvo la solución bajo agitación durante 5 horas. Se filtró en un septo poroso (G4) y el filtrado se evaporó a continuación al vacío de una bomba mecánica, obteniendo aproximadamente 2 gramos de un sólido aceitoso que, tras la caracterización, se demostró que estaba esencialmente constituido por el complejo $(Cp)_2Ti$ (polibutadienilo), con un grado de polimerización medio del butadieno de 5.

Análisis elemental de $(C_5H_5)_2Ti$ $[(C_4H_6)_5C_4H_9]$ (PM=505,64):
teórico: Ti=9,47% en peso,
observado: Ti=9,53% en peso.

Preparación del catalizador

El catalizador, en la cantidad deseada, y 10 ml de ciclohexano seco (grado HPLC, anhidrificado mediante destilación en $LiAlH_4$ con un contenido de H_2O ≤ 2 ppm) se cargaron bajo una atmósfera de argón y bajo agitación en un tubo Schlenk, que previamente había sido sometido a 3 ciclos de vacío/argón.

Se obtuvo la medición del agua utilizando un valorador Karl-Fisher de Mettler Toledo DL37.

1) Reacción de hidrogenación de cauchos SBS

Se transfirió una solución de caucho de SBS (con las características siguientes: composición en porcentaje de estireno-butadieno: 30/70 en peso, contenido de vinilo: 40% y PM=70.000) a un reactor de acero de 1 litro del tipo Buchi. En el caso de que el solvente utilizado para la dilución o disolución del caucho fuese ciclohexano, se purificó/anhidrificó utilizando tamices moleculares de 3Å/5Å (contenido medio de agua de aproximadamente 10 ppm, valor determinado utilizando un valorador Karl/Fisher), después se añadió un secuestrador de impurezas próticas a la solución polimérica, en una cantidad máxima de 1 mmol/l (los secuestradores de impurezas que deben utilizarse

son aquellos citados en la literatura, preferentemente $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, en notación breve $Al(i\text{-}Bu)_3$). En el caso de que, por otra parte, el solvente utilizado para la dilución/disolución del caucho de SBS sea un solvente de grado HPLC, se purificó/anhidrificó mediante destilación en $LiAlH_4$ (con un contenido medio de agua de aproximadamente 2 ppm, valor determinado utilizando un valorador Karl-Fisher), no resulta necesario utilizar un secuestrador de impurezas próticas. Se agitó la mezcla a 1.000 rpm. A continuación, se cargó hidrógeno a una presión de 0,4 MPa (4 bares) y se reguló la temperatura termostáticamente en el valor deseado. Se introdujo en el reactor el catalizador disuelto en 10 ml de ciclohexano seco (anhidrificado mediante destilación en $LiAlH_4$), en la cantidad especificada en las tablas. La presión de hidrógeno en el reactor se llevó al valor deseado. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 2 a 8.

2) Reacción de hidrogenación de cauchos SIS

Se utilizó el mismo procedimiento que en los ejemplos anteriores, aunque utilizando una solución polimérica de SIS (que presentaba las características siguientes: composición en porcentaje de estireno-butadieno: 30/70 en peso y PM: 50.000). Se presentan los resultados en la Tabla 9.

Comentarios sobre las tablas

Tabla 1

La Tabla 1 presenta los resultados de los ensayos de hidrogenación de soluciones de caucho de SBS a diferentes concentraciones, con los catalizadores A o F en cantidades suficientes para presentar 100 ppm de titanio con respecto al polímero seco. Las diferentes soluciones poliméricas se obtuvieron mediante la utilización, para la dilución/disolución del caucho, de un solvente de grado HPLC purificado y anhidrificado mediante destilación en $LiAlH_4$. El contenido de agua en el solvente se determinó utilizando un valorador Karl-Fisher. En el caso de que el contenido de agua residual en el solvente (ver los Ejemplos 2 y 3, en los que H_2O=0,039 mmoles) fuera claramente inferior a la cantidad de catalizador (A) (0,1 y 0,094 mmoles, respectivamente), el catalizador podía utilizarse por sí solo, sin necesidad de un secuestrador de impurezas, y se obtenía un buen grado de hidrogenación del caucho. En el Ejemplo 1 puede apreciarse que, en el caso de que la cantidad de agua en el solvente (0,041 mmoles) fuera próxima a la cantidad de catalizador (A) utilizado (0,067 mmoles), la hidrogenación del caucho tras 30 minutos era de sólo el 63%, debido al hecho de que el agua presente rompe una cierta cantidad de catalizador. En el caso de que se añadiese un secuestrador de impurezas $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ (0,1 mmoles) (ver el Ejemplo 4), bajo las mismas condiciones de reacción, el grado de hidrogenación tras 30 minutos alcanzaba el 99%. Otro secuestrador de impurezas que puede utilizarse es $Mg(Bu)_2$, que sin embargo resulta ser menos eficiente con respecto al $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ (ver los Ejemplos 5 y 4, respectivamente). La utilización de un exceso de secuestrador de impurezas no sólo no resulta necesaria, sino que incluso puede resultar perjudicial (Ejemplos 6 y 7), conduciendo a un menor grado de hidrogenación.

Pueden obtenerse resultados similares con el compuesto F (ver los Ejemplos 8 y 9 de la Tabla 1).

Tabla 2

La Tabla 2 presenta los resultados de los ensayos de hidrogenación de soluciones de caucho de SBS (características: composición en porcentaje de estireno-butadieno: 30/70 en peso, contenido de vinilo: 40% y PM: 70.000), a diferentes concentraciones (soluciones obtenidas utilizando, para la dilución/disolución del caucho, un solvente purificado y anhidrificado utilizando tamices moleculares de 3 Å/5 Å). Se determinó el contenido de agua en el solvente utilizando un valorador Karl-Fisher. Todos los ensayos se llevaron a cabo utilizando una cantidad de catalizador (A) que fuese suficiente para presentar una cantidad de titanio de 100 ppm con respecto al polímero seco. A partir del Ejemplo 4 puede apreciarse que, en el caso de que la cantidad de agua en el solvente (0,21 mmoles) sea superior a la cantidad de catalizador utilizado (0,067 mmoles), la hidrogenación del caucho tras 30 minutos es de sólo el 22% debido al hecho de que el agua presente rompe una cierta cantidad de catalizador. En el caso de que se añade un secuestrador de impurezas $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ (0,3 mmoles) (ver el Ejemplo 1), bajo las mismas condiciones de reacción, el grado de hidrogenación tras 30 minutos alcanza el 98%. Otro secuestrador de impurezas que puede utilizarse es $Mg(Bu)_2$, que, sin embargo, resulta ser menos eficiente que $Al(i\text{-}Bu)_3$ (comparar los Ejemplos 2 y 1, respectivamente). La utilización de un exceso de secuestrador de impurezas no sólo no resulta necesaria, sino que incluso puede resultar perjudicial (comparar los Ejemplos 3 y 1), conduciendo a un grado de hidrogenación menor (90%).

Tabla 3

La Tabla 3 indica los resultados de los ensayos de hidrogenación de soluciones de caucho de SBS (características: composición en porcentaje de estireno-butadieno: 30/70 en peso, contenido de vinilo: 40% y PM: 70.000), a diferentes concentraciones (soluciones obtenidas utilizando, para la dilución/disolución del caucho, un solvente de grado HPLC, purificado y anhidrificado por medio de la destilación en $LiAlH_4$) y utilizando los catalizadores B y E sin un secuestrador de impurezas. Los catalizadores B y E, que difieren en el número de unidades de isoprenilo presentes en la cadena alquenilo, muestran un comportamiento análogo, bajo las mismas condiciones de reacción

(ver los Ejemplos 3 y 5). Ambos catalizadores resultan perjudicados por el contenido de agua en el solvente de reacción (comparar los Ejemplos 2 y 3 para el catalizador B, y los Ejemplos 4 y 5 para el catalizador E). Con el mismo contenido de agua en el medio de reacción (0,039 mmoles), el grado de hidrogenación pasa de 97% a 93%-94% en el caso de que el contenido de catalizador se reduzca de 0,1 mmoles a 0,094 mmoles. En el Ejemplo 1 puede apreciarse que, en el caso de que el contenido de agua en el solvente (0,041 mmoles) sea próximo a la cantidad de catalizador (B) utilizada (0,067 mmoles), la hidrogenación del caucho tras 30 minutos es de sólo el 63%, debido a que el agua presente rompe una cierta cantidad de catalizador.

Tabla 4

La Tabla 4 indica los resultados de los ensayos de hidrogenación de soluciones de caucho de SBS a diferentes concentraciones (8% y 12,5%) con catalizador C en cantidad suficiente para presentar 100 ppm de titanio con respecto al polímero seco. Las dos soluciones poliméricas se obtienen utilizando para la dilución/disolución del caucho un solvente de grado HPLC purificado y anhidrificado por medio de la destilación en $Li\text{-}AlH_4$. El contenido de agua en el solvente se determinó por medio de un valorador Karl-Fisher. En el Ejemplo 1, debido a que la cantidad de titanio utilizada (0,067 mmoles) es próxima a la cantidad de agua en el solvente (0,041 mmoles), se utilizó $Al(i\text{-}Bu)_3$ como secuestrador (0,1 mmoles), obteniendo un grado de hidrogenación de 99% tras 30 minutos. En el Ejemplo 2, debido a que la solución de caucho es más concentrada y la cantidad de agua en el solvente, por lo tanto, es inferior (0,039 mmoles) con respecto a la cantidad de titanio utilizada (0,1 mmoles), no se utiliza un secuestrador, y se obtiene un grado de hidrogenación de 98% tras 30 minutos.

Tabla 5

La Tabla 5 indica los resultados de los ensayos de hidrogenación de soluciones de caucho de SBS a diferentes concentraciones (8% y 12,5%) con catalizador D en cantidad suficiente para presentar 100 ppm de titanio con respecto al polímero seco. Las dos soluciones poliméricas se obtuvieron utilizando, para la dilución/disolución del caucho, un solvente de grado HPLC, purificado y anhidrificado por medio de la destilación en $LiAlH_4$. El contenido de agua en el solvente se determinó utilizando un valorador Karl-Fisher. El compuesto D, que es un monometaloceno trialquilado, resultó ser un catalizador menos eficiente, debido a que, tras 30 minutos, condujo a un grado de hidrogenación de 69% en presencia de $Al(i\text{-}Bu)_3$, mientras que, en ausencia de un secuestrador, produjo un grado de hidrogenación de 62%.

Tabla 6

La Tabla 6 indica los resultados de los ensayos de hidrogenación de cauchos SBS utilizando catalizador A, 3 meses, 6 meses y 12 meses después de su preparación, con el fin de evaluar la estabilidad de dicho catalizador durante un periodo de tiempo. Se conservó el catalizador A, tras su preparación, en un tubo Schlenk bajo una atmósfera de argón. Los ensayos con diferentes tiempos de envejecimiento proporcionaron un resultado análogo (H.D. ≈ 97-98% tras 30') y comparable con el valor (H.D. ≈ 98%) obtenido utilizando el catalizador A inmediatamente después de su preparación (ver el Ejemplo 2 de la Tabla 2).

Tabla 7

La Tabla 7 indica el efecto de la temperatura sobre la reacción de hidrogenación de los cauchos SBS utilizando el catalizador A. Con un incremento de la temperatura, permaneciendo estables las demás condiciones, se produjo un incremento de la tasa de hidrogenación, pasando de un H.D.=70% tras 30 minutos a una T=80ºC, a un H.D.=99% a una T=130ºC.

Tabla 8

La Tabla 8 indica los resultados de los ensayos de hidrogenación de soluciones en ciclohexano de cauchos SIS (características: composición en porcentaje de estireno/dieno: 30/70 en peso y PM: 50.000) a diferentes concentraciones (7,5%, 8% y 12,5% en peso) y a diferentes presiones de hidrógenos, a una temperatura de 130ºC, con el catalizador A en cantidad suficiente para presentar 200 ppm de titanio con respecto al polímero seco. Las soluciones poliméricas se obtuvieron utilizando, para la dilución/disolución del caucho, un solvente de grado HPLC, purificado y anhidrificado por medio de la destilación en $LiAlH_4$. El contenido de agua en el solvente se determinó utilizando un valorador Karl-Fisher. Al incrementarse la presión de hidrógeno, se apreciaba un incremento del grado de hidrogenación, que, tras 120 minutos, pasó de 64% a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa (8 bar), a 92% para una P=2,4 MPa (24 bar).

Tabla 1. Hidrogenación de cauchos SBS

Ensayo	Comp.	Solución polim. (g)	Solución polim. (% en peso)	H_2O en solv.* mmoles	Titanio		Secuestrador		H.D. de fase de dieno (%) 30'
					mg	mmoles	tipo	mmoles	
1	A	400	8	0,041	3,2	0,067	--	--	63
2	A	400	12,5	0,039	5,0	0,1	--	--	98
3	A	600	7,5	0,039	4,5	0,094	--	--	99
4	A	400	8	0,041	3,2	0,067	$Al(i\text{-}Bu)_3$	0,1	99
5	A	400	8	0,041	3,2	0,067	$Mg(Bu)_2$	0,1	78
6	A	400	8	0,041	3,2	0,067	$Mg(Bu)_2$	0,5	38
7	A	400	8	0,041	3,2	0,067	$Al(i\text{-}Bu)_3$	0,5	88
8	F	400	12,5	0,039	5,0	0,1	--	--	98
9	F	600	7,5	0,039	4,5	0,094	--	--	96

Polímero SBS (30% estireno, 70% dieno) en ciclohexano; catalizador utilizado en cantidad suficiente para presentar 100 ppm de Ti con respecto al polímero seco, T=100ºC, P_{H2}=0,8 MPa (8 bar).

*contenido de H_2O en el solvente medido utilizando un valorador Karl-Fisher. El solvente (ciclohexano) se purificó mediante destilación en $LiAlH_4$.

H.D. en fase de estireno al final de la reacción <1.

Tabla 2

Ensayo	Comp.	Solución polim. (g)	Solución polim. (% en peso)	H_2O en solv.* mmoles	Titanio		Secuestrador		H.D. de fase de dieno (%) 30'
					mg	mmoles			
1	A	400	8	0,21	3,2	0,067	$Al(i\text{-}Bu)_3$	0,3	98
2	A	400	12.5	0,195	5,0	0,1	$Mg(Bu)_2$	0,3	80
3	A	600	7.5	0,195	4,5	0,094	$Al(i\text{-}Bu)_3$	0,5	90
4	A	400	8	0,21	3,2	0,067	-	-	22

Polímero SBS (30% estireno, 70% dieno) en ciclohexano; catalizador utilizado en cantidad suficiente para presentar 100 ppm de Ti con respecto al polímero seco, T=100ºC, P_{H2}=0,8 MPa (8 bar).

H.D. en fase de estireno al final de la reacción <1.

* El solvente (ciclohexano) es purificado/anhidrificado mediante la destilación en $LiAlH_4$ (contenido en agua medido mediante un valorador Karl Fischer).

H.D. en fase de estireno al final de la reacción <1

Tabla 3. Hidrogenación de cauchos SBS

Ensayo	Comp.	Solución polim. (g)	Conc. polim. (% en peso)	H_2O en solv. mmoles	Titanio		Secuestrador		H.D. sw fase de dieno (%) 30'
					mg	mmoles	tipo	mmoles	
1	B	400	8	0,041	3,2	0,067	--	--	60
2	B	400	12,5	0,039	5,0	0,1	--	--	93
3	B	600	7,5	0,039	4,5	0,094	--	--	97
4	E	400	12,5	0,039	5,0	0,1	--	--	94
5	E	600	7,5	0,039	4,5	0,094	--	--	97

Polímero SBS (30% estireno, 70% dieno) en ciclohexano; se utilizó catalizador en cantidad suficiente para presentar 100 ppm de Ti con respecto al polímero seco, T=100ºC, P_{H2}=0,8 MPa (8 bar).

El solvente (ciclohexano) se purificó/anhidrificó mediante destilación en $LiAlH_4$ (el contenido de H_2O en el solvente se midió utilizando un valorador Karl-Fisher).

H.D. en la fase de estireno al final de la reacción <1.

Tabla 4. Hidrogenación de cauchos SBS

Ensayo	Comp.	Solución polim. (g)	Conc. polim. (% en peso)	H_2O en solv. mmoles	Titanio		Secuestrador		H.D. de fase de dieno (%) 30'
					mg	mmoles	tipo	mmoles	
1	C	400	8	0,041	3,2	0,067	$Al(i\text{-}Bu)_3$	0,1	99
2	C	400	12,5	0,039	5,0	0,1	--	--	98

Polímero SBS (30% estireno, 70% dieno) en ciclohexano; se utilizó catalizador en cantidad suficiente para presentar 100 ppm de Ti con respecto al polímero seco, T=100ºC, P_{H2}=0,8 MPa (8 bar).

El solvente (ciclohexano) se purificó/anhidrificó mediante destilación en $LiAlH_4$ (el contenido de H_2O en el solvente se midió utilizando un valorador Karl-Fisher).

H.D. en la fase de estireno al final de la reacción <1.

Tabla 5. Hidrogenación de cauchos SBS

Ensayo	Comp.	Solución polim. (g)	Conc. polim. (% en peso)	H_2O en solv. mmoles	Titanio		Secuestrador		H.D. de fase de dieno (%) 30'
					mg	mmoles	tipo	mmoles	
1	D	400	8	0,041	3,2	0,067	$Al(i\text{-}Bu)_3$	0,1	62
2	D	400	12,5	0,039	5,0	0,1	--	--	62

Polímero SBS (30% estireno, 70% dieno) en ciclohexano; se utilizó catalizador en cantidad suficiente para presentar 100 ppm de Ti con respecto al polímero seco, T=100ºC, P_{H2}=0,8 MPa (8 bar).

El solvente (ciclohexano) se purificó/anhidrificó mediante destilación en $LiAlH_4$ (el contenido de H_2O en el solvente se midió utilizando un valorador Karl-Fisher).

H.D. en la fase de estireno al final de la reacción <1.

Tabla 6. Hidrogenación de cauchos SBS utilizando un catalizador envejecido

Ensayo	Envejecimiento (meses)	Solución polim. (g)	Conc. polim. (% en peso)	H_2O en solv. mmoles	Titanio		Secuestrador	H.D. de fase de dieno (%) 30'
					mg	mmoles		
1	3	400	12,5	0,039	5,0	0,1	--	97
2	6	400	12,5	0,039	5,0	0,1	--	98
3	12	400	12,5	0,039	5,0	0,1	--	98

Todos los ensayos se llevaron a cabo utilizando el complejo denominado "A".

Polímero SBS (30% estireno, 70% dieno) en ciclohexano; se utilizó catalizador en cantidad suficiente para presentar 100 ppm de Ti con respecto al polímero seco, T=100ºC, P_{H2}=0,8 MPa (8 bar).

El solvente (ciclohexano) se purificó/anhidrificó mediante destilación en $LiAlH_4$ (el contenido de H_2O en el solvente se midió utilizando un valorador Karl-Fisher).

H.D. en la fase de estireno al final de la reacción <1.

Tabla 7. Hidrogenación de cauchos SBS
Efecto de la temperatura en ausencia de un secuestrador

Ensayo	T (ºC)	Solución de polímero (g)	Conc. de polímero (% en peso)	Titanio		H.D. de la fase de dieno (%)	
				mg	mmoles	30'	60'
1	80	400	12,5	5,0	0,1	70	98
2	130	400	12,5	5,0	0,1	99	99

En la totalidad de dichos ensayos se utilizó Compuesto A. El contenido de agua en el solvente en la totalidad de los casos era de 2 ppm (0,039 mmoles). Polímero SBS (30% estireno, 70% dieno) en ciclohexano; se utilizó catalizador en cantidad suficiente para presentar 100 ppm de Ti con respecto al polímero seco, T=100ºC, P_{H2}=0,8 MPa (8 bar).

El solvente (ciclohexano) se purificó/anhidrificó mediante destilación en $LiAlH_4$ (el contenido de H_2O en el solvente se midió utilizando un valorador Karl-Fisher).

H.D. en la fase de estireno al final de la reacción <1.

Tabla 8. Hidrogenación de cauchos SIS

Ensayo	P (tot) MPa (bar)	Comp.	Solución de polímero (g)	Conc. polimérica (% en peso)	H_2O en solvente (mmoles)	Titanio		H.D. de la fase de dieno (%)
						mg	mmoles	120'
1	2,4 (24)	A	400	8	0,041	6,4	0,14	92
2	1,2 (12)	A	400	12,5	0,039	10,0	0,2	83
3	0,8 (8)	A	600	7,5	0,039	9,0	0,19	64

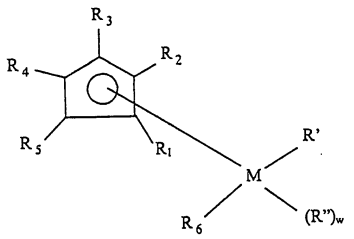
Polímero SIS (30% estireno, 70% dieno, PM: 50.000) en ciclohexano; se utilizó catalizador en cantidad suficiente para presentar 200 ppm de Ti con respecto al polímero seco, T=130ºC, sin secuestrador.

El solvente se purificó mediante destilación en $LiAlH_4$ (el contenido de H_2O en el solvente se midió utilizando un valorador Karl-Fisher).

H.D. en la fase de estireno al final de la reacción <1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la hidrogenación de dobles enlaces de olefina presentes en los (co)polímeros desactivados de dienos conjugados, que comprende poner dicho polímero o copolímero de dienos conjugados en contacto con hidrógeno, en un solvente inerte y en presencia de un sistema catalítico, caracterizado porque dicho sistema catalítico está esencialmente constituido por uno o más compuestos de titanio seleccionados de entre los que presentan la fórmula general (I):



(I)

en la que:

M se selecciona de entre Ti(III) y Ti(IV) y las mezclas de los mismos;

R" se selecciona de entre: (i) un radical orgánico o inorgánico de naturaleza aniónica, diferente del ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, (ii) un grupo oligomérico que presenta la fórmula general (II),

los grupos R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5, cada uno independientemente representan átomos o radicales unidos al grupo ciclopentadienilo coordinado con el metal M, y se seleccionan de entre hidrógeno y cualquier otro sustituyente orgánico o inorgánico adecuado de dicho grupo ciclopentadienilo;

R_6 se selecciona de entre: (a) un anión inorgánico, (b) un grupo hidrocarbilo que presenta de 1 a 20 átomos de carbono, (c) R',

"w" presenta el valor de 0 ó 1, según la valencia del titanio;

R' está constituido por un oligómero de un dieno conjugado D que presenta la fórmula (II):

$$\text{-DyR}^{I} \quad \text{(II)}$$

en la que D representa cualquier unidad monomérica derivada de una 1,3-diolefina conjugada que presenta de 4 a 20 átomos de carbono, polimerizada por medio de la polimerización aniónica;

R^I representa un grupo hidrocarbilo que presenta de 1 a 20 átomos de carbono;

"y" es un número entero comprendido entre 2 y 25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el grupo hidrocarbilo (b) de R_6 se selecciona de entre ciclopentadieno y el ciclopentadieno sustituido.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha 1,3-diolefina se selecciona de entre 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la 1,3-diolefina se selecciona de entre 1,3-butadieno e isopreno.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que "y" en la fórmula (II) se encuentra comprendida entre 2 y 15.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el grupo R^I en la fórmula (II) representa un grupo alifático, cicloalifático, aromático o alquilaromático que presenta de 2 a 10 átomos de carbono.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que R^I se selecciona de entre terc-butilo, n-butilo, isopropilo.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto que presenta la fórmula general (I) se selecciona de entre:

- $Cp_2Ti\ [(C_5H_8)_2C_4H_9]$
- $Cp^*Ti\ [(C_5H_8)_2C_4H_9]_3$
- $Cp_2Ti\ [(C_5H_8)_2C_4H_9]$

- $Cp_2Ti\ [(C_4H_6)_5C_4H_9]$

9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20ºC y 200ºC y a una presión de 0,1 a 5 Mpa (1 a 50 bar).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la temperatura se encuentra comprendida entre 70ºC y 160ºC.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador que presenta la fórmula general (I) se encuentra presente en cantidades comprendidas entre 50 y 150 ppm de titanio con respecto al (co)polímero que debe hidrogenarse.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el solvente inerte contiene un secuestrador de impurezas próticas seleccionado de entre los derivados hidrocarbilo de Mg, Zn, Sn y Al en una cantidad máxima de 1 mmol/l.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el secuestrador es seleccionado de entre los alquilos de aluminio.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el secuestrador es $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$.

15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los polímeros de dienos conjugados se seleccionan de entre polímeros de 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno y 3-butil-1,3-octadieno.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que los dienos conjugados se seleccionan de entre 1,3-butadieno e isopreno.

17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los copolímeros de dienos conjugados se seleccionan de entre copolímeros entre dienos conjugados y vinilarenos.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el vinilareno es el estireno.

19. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que los copolímeros de dienos conjugados son seleccionados de entre los cauchos de estireno-isopreno-estireno (SIS) y de estireno-butadieno-estireno (SBS).