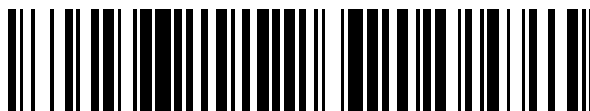


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 762**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2009** **E 09382099 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013** **EP 2272588**

54 Título: **Catalizador para la hidrogenación de compuestos insaturados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2013

73 Titular/es:

DYNASOL ELASTÓMEROS, S.A. (100.0%)
Pº Castellana 278-280
28046 Madrid, ES

72 Inventor/es:

PARELLADA FERRER, Mª DOLORES;
LÓPEZ REYES, MANUEL y
SERRANO AVILÉS, LUIS

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 423 762 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

Catalizador para la hidrogenación de compuestos insaturados

La presente invención se refiere a un catalizador homogéneo de hidrogenación basado en compuestos de titanio de tipo $(R^1Cp)(R^2Cp)Ti(PhOR^3)_2$, donde Cp es un grupo ciclopentadienilo, R^1 y R^2 son radicales alquilo (C_3 - C_{10}) iguales o distintos, Ph es un grupo fenilo y OR^3 es un grupo alcoxi, y cuyos productos de descomposición son fáciles de eliminar. Además, la invención se refiere al uso de dicho catalizador en un procedimiento de hidrogenación de dobles enlaces de compuestos insaturados, preferiblemente polímeros y/o copolímeros de dienos conjugados, bajo condiciones suaves de reacción.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Se conocen numerosos catalizadores para la hidrogenación de compuestos que contienen dobles enlaces insaturados, los cuales pueden ser clasificados en dos grupos:

1) Catalizadores heterogéneos, que consisten generalmente en un metal (Ni, Pd, Ru, etc.) depositado sobre un soporte (sílice, alúmina, carbonato cálcico, etc.) y

2) Catalizadores homogéneos, tales como: (a) catalizadores Ziegler que consisten en una combinación de una sal orgánica de Ni, Co, Fe, Cr, etc., y un agente reductor tal como un compuesto organoaluminio o similares, y (b) compuestos organometálicos de Ru, Rh, Ti, La, etc.

Los catalizadores heterogéneos de hidrogenación son ampliamente utilizados en la industria, aunque comparados con los catalizadores homogéneos son menos activos y requieren el uso de cantidades significativas. Además, necesitan condiciones de presión y temperatura relativamente altas. Los catalizadores homogéneos son, por lo general, más activos y requieren pequeñas cantidades de catalizador en condiciones medias de presión y temperatura. Sin embargo, la desventaja más importante de los catalizadores homogéneos es su baja estabilidad. Además, la separación del catalizador o sus productos de descomposición, de los productos hidrogenados puede ser difícil y costosa.

Los polímeros de dienos conjugados, tales como el 1,3-butadieno e isopreno, y los copolímeros de estos dienos con monómeros vinilaromáticos, como por ejemplo el estireno, son ampliamente utilizados en la industria como elastómeros. Estos polímeros contienen dobles enlaces en sus cadenas que permiten su vulcanización, pero cuya presencia da lugar a una menor resistencia al envejecimiento y mayor facilidad a la oxidación del polímero. Algunos copolímeros bloque de dienos conjugados e hidrocarburos vinilaromáticos se usan sin vulcanizar como elastómeros termoplásticos, resinas transparentes resistentes al impacto, o modificadores o compatibilizantes de poliestireno y poliolefinas. Estos copolímeros tienen una resistencia limitada al envejecimiento y oxidación atmosféricas por oxígeno y ozono, debido a la presencia de dobles enlaces en la cadena del copolímero. Por tanto, el uso de estos copolímeros en aplicaciones que requieran la exposición a la intemperie es limitado. La resistencia a la oxidación por oxígeno y ozono, y, en general, la resistencia al envejecimiento se puede aumentar considerablemente mediante la hidrogenación de estos polímeros para lograr la saturación total o parcial de los dobles enlaces. Se han propuesto numerosos procedimientos para la hidrogenación de polímeros que contienen estos dobles enlaces olefínicos. Generalmente, se utilizan dos tipos de procedimientos: (a) aquellos que usan catalizadores heterogéneos soportados como los mencionados anteriormente, y (b) los que usan catalizadores homogéneos de tipo Ziegler o compuestos organometálicos de rodio o titanio.

En el caso de los procedimientos de catálisis heterogénea soportada, el polímero a hidrogenar primero se disuelve en un disolvente adecuado y se pone en contacto con hidrógeno en presencia del catalizador heterogéneo. El contacto entre los reactivos y el catalizador es difícil debido a la viscosidad relativamente alta de la disolución de polímero, impedimentos estéricos en la cadena polimérica, y la alta adsorción del polímero que, una vez hidrogenado, tiende a quedar en la superficie del catalizador, impidiendo el paso a los centros activos de otras cadenas de polímero a hidrogenar. Por tanto, con el fin de lograr la hidrogenación completa de los dobles enlaces son necesarias grandes cantidades de catalizador y condiciones de reacción severas, lo que habitualmente da lugar a la descomposición y gelificación del polímero. Es más, en la hidrogenación de copolímeros de dienos conjugados con hidrocarburos vinilaromáticos, las unidades aromáticas también son hidrogenadas, y es difícil llevar a cabo una hidrogenación selectiva de las insaturaciones de las unidades polidiénicas. Del mismo modo, la separación física del catalizador de la disolución de polímero hidrogenado es extremadamente difícil, y en algunos casos la eliminación completa es imposible debido a la alta adsorción del polímero sobre el catalizador heterogéneo.

En aquellos procedimientos que usan sistemas catalíticos de tipo Ziegler, la reacción tiene lugar sustancialmente en un medio homogéneo, y por tanto la hidrogenación se puede llevar a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura. Es más, mediante una adecuada selección de las condiciones de reacción es posible hidrogenar selectivamente los dobles enlaces de las unidades polidiénicas y no hidrogenar los anillos aromáticos en los copolímeros de dienos conjugados con hidrocarburos vinilaromáticos. Sin embargo, la eliminación de los residuos

del catalizador de los productos de reacción (lo que es absolutamente necesario ya que estos residuos impactan negativamente sobre la estabilidad del polímero hidrogenado) puede ser una etapa difícil y costosa. Otros procedimientos que usan catalizadores homogéneos, como por ejemplo los compuestos de rodio descritos en la patente US 3.898.208 y en la patente JP 01.289.805, tienen la desventaja del alto coste del propio catalizador.

Es conocido que los catalizadores de hidrogenación en los que uno de los componentes es un derivado de ciclopentadienil-titanio (US 4.501.857) se usan (necesariamente en presencia de compuestos organolíticos) para la hidrogenación de dobles enlaces olefínicos de polímeros de dienos conjugados. En la patente US 5.039.755 se describe la hidrogenación de polímeros preparados mediante un compuesto organolítico y finalizados mediante la adición de hidrógeno. La presencia del hidruro de litio, formado en la reacción final, es necesaria y actúa como un agente reductor. En ambas patentes se usa el Cp_2TiCl_2 , que es escasamente soluble en disolventes orgánicos, y que, debido a la presencia de los cloruros, podría dar lugar a la corrosión de la instalación de reacción. Además, el procedimiento descrito supone el uso de altas concentraciones de catalizador, motivo por el que no resulta económicamente favorable.

Igualmente, en la patente US 4.673.714 se especifica el uso de Cp_2TiR_2 (en el que R es un grupo alquilarilo) como un catalizador capaz de hidrogenar selectivamente dobles enlaces de polímeros y copolímeros de dienos conjugados en ausencia de compuestos organolíticos.

Por otro lado, la patente EP 0.434.469 A describe el uso de un sistema catalítico sumamente complejo, que comprende una combinación de un compuesto bis(ciclopentadienil)titanio con un compuesto organometálico de aluminio o magnesio y metales alcalinos en presencia de alcóxidos de metales alcalinos y compuestos polares tales como éter, cetona, sulfóxido, etc. Dicho sistema catalítico es capaz de hidrogenar los dobles enlaces de polímeros y copolímeros de dienos conjugados.

En la patente EP 0.601.953 B1 se describe el uso de compuestos de bis(ciclopentadienil)titanio, de fórmula $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhOR})_2$ donde OR es un grupo alcóxido, o fórmula Cp_2TiR_2 donde R es un grupo $-\text{CH}_2\text{PPH}_2$, ambos de gran estabilidad, capaces de hidrogenar selectivamente los dobles enlaces diénicos de polímeros y copolímeros de dienos conjugados, en condiciones de reacción suaves, con bajos consumos de catalizador y sin necesidad de agentes reductores.

Pero el uso de catalizadores del tipo bis(ciclopentadienil)titanio implica, tras la descomposición del catalizador, la existencia de compuestos como el ciclopentadieno de difícil separación del disolvente, y que, por lo tanto, afectan negativamente a otras etapas del procedimiento para la producción de polímeros hidrogenados.

En la patente US 5.814.709 se describe el uso del catalizador de fórmula general $(\text{R}^1\text{Cp})(\text{R}^2\text{Cp})\text{TiR}^3\text{R}^4$ con ciclopentadienilos o indenilos, sustituidos o no sustituidos, pero cuya actividad está condicionada una vez más al uso de agentes reductores, tales como hidruro metálico y un compuesto de boro. También en la patente ES 2.185.467 A1 se describe una composición catalítica compleja que comprende un compuesto de titanio, al menos un silano y al menos un compuesto organometálico de aluminio, litio, magnesio o cinc. El compuesto de titanio es de tipo $(\text{Cp}^*)_2\text{TiR}^1\text{R}^2$, donde Cp^* representa un grupo ciclopentadienilo o un derivado de fórmula C_5R_5 y R_5 representa un átomo de H, grupo alquilo, arilalquilo o arilo.

Además, la patente CN 1.373.008 describe el uso de catalizadores de fórmula general $(\text{R}^1\text{Cp})(\text{R}^2\text{Cp})\text{TiR}^3\text{R}^4$, en el que R^1 y/o R^2 son un grupo alquilo (C_1 - C_8), cicloalquilo o arilo; R^3 y/o R^4 son un grupo alquilo (C_6 - C_{12}), alcoxilo, arilo o ariloxilo; y M es un metal de transición seleccionado de titanio, circonio y hafnio. La hidrogenación se lleva a cabo sobre el polímero vivo, que se desactiva por reacción con hidrógeno; las desventajas son el tiempo necesario para completar la reacción con hidrógeno y la necesidad de ajustar la cantidad de LiH formado (relación molar entre hidruro de litio y titanio de 4 a 20), que es demasiado pequeña para polímeros de alto peso molecular y demasiado grande para polímeros de bajo peso molecular.

El procedimiento, comúnmente usado en la industria para la producción de polímeros hidrogenados normalmente tiene las etapas siguientes:

a) polimerización en disolución de los monómeros en presencia de alquil-litio para producir (co)polímeros de dienos conjugados,

b) adición a la mezcla de reacción de un compuesto desactivante de tipo alcohol, fenol o clorosilano,

c) adición a la disolución de polímero desactivado (b) de un catalizador de hidrogenación en presencia de hidrógeno,

d) adición de agua y vapor a la disolución de polímero hidrogenado (c) y eliminación del disolvente por evaporación, separando el agua y secando el polímero y

e) purificación del disolvente recuperado para ser reutilizado en un nuevo ciclo de polimerización e hidrogenación.

Durante la etapa (d) los catalizadores usados normalmente derivan de ciclopentadieniltitanio y se hidrolizan fácilmente dando lugar a ciclopentadieno que es arrastrado mayoritariamente por el disolvente. Durante la etapa de purificación del disolvente, la mayor parte del ciclopentadieno no se separa del disolvente, impurificándolo, lo cual crea un problema cuando dicho disolvente es reutilizado en un nuevo ciclo de polimerización e hidrogenación.

El ciclopentadieno que contiene el disolvente reacciona con el iniciador de polimerización, normalmente un alquil-litio (n-butil-litio, sec-butil-litio) lo que hace que sea imposible conocer la cantidad de iniciador activo para la polimerización, dando lugar a polímeros con viscosidades fuera de la especificación requerida. Además, la reacción del iniciador de litio con el ciclopentadieno produce concentraciones importantes de sales de litio, lo que da lugar a un incremento de la basicidad de la disolución de polímero, a la que se adicionan compuestos antioxidantes con el fin de proteger el producto final. Es conocido, que la estabilidad de los antioxidantes de tipo fenólico se reduce en presencia de un medio básico, y durante su degradación generan compuestos de tipo quinona, de alta coloración. Esto afecta negativamente al color final del polímero.

Con el fin de disponer de procedimientos de hidrogenación más ventajosos, favorables y económicos, la industria actual necesita catalizadores homogéneos más eficaces, que sean estables, simples y activos, cuyo uso sea en concentraciones suficientemente bajas como para evitar etapas diseñadas para eliminar los residuos de catalizador del polímero hidrogenado, y de aquellas corrientes del procedimiento susceptibles de volver a usarse en las reacciones de polimerización e hidrogenación.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un catalizador homogéneo de hidrogenación basado en compuestos de titanio de tipo $(R^1Cp)(R^2Cp)Ti(PhOR^3)_2$, en el que Cp es un grupo ciclopentadienilo, R^1 y R^2 son radicales alquilo (C_3 - C_{10}) iguales o distintos, Ph es un grupo fenilo y OR^3 es un grupo alcóxido. Además, la invención se refiere al uso de dicho catalizador en un procedimiento de hidrogenación de dobles enlaces de compuestos, más preferiblemente de polímeros y copolímeros de dienos conjugados bajo condiciones de reacción suaves.

Con el fin de evitar todas las desventajas descritas en relación con los catalizadores encontrados en el estado de la técnica, así como las desventajas que provienen del procedimiento de producción de polímeros hidrogenados comúnmente usado en la industria, los autores de la invención han descubierto sorprendentemente, que los catalizadores homogéneos de titanio, de fórmula general $(R^1Cp)(R^2Cp)Ti(PhOR^3)_2$ son altamente solubles en disolventes orgánicos, tienen una alta actividad en ausencia de agentes reductores, y los productos de descomposición generados durante el procedimiento de fabricación de polímeros hidrogenados son fáciles de eliminar. Fundamentalmente, estos catalizadores son muy activos en la hidrogenación de polímeros y además, sus productos de hidrólisis, los cuales se forman durante la etapa de aislamiento del polímero, R^1CpH , R^2CpH y $HPhOR^3$, tienen un punto de ebullición alto, mucho mayor que el del ciclopentadieno y que el del disolvente, normalmente ciclohexano (p.eb. 80°C) (R^1CpH , R^2CpH : 5-iPrCpH, p.eb.(cal.) 123°C, 5-nBuCpH, p.eb.(cal.) 146°C, etc.; $HPhOR^3$: anisol p.eb. 154°C, etoxibenceno, p.eb.170°C). Lo que permite fácilmente su separación por destilación, dando lugar a un disolvente puro que se puede usar en un nuevo ciclo de polimerización e hidrogenación.

La nueva familia de catalizadores de la invención introduce, entre otras, las siguientes mejoras o ventajas comparadas con el procedimiento mencionado antes usado en el estado de la técnica:

1. Procedimiento más económico, debido al ahorro de consumo de iniciador de polimerización. Con el uso de la nueva familia de catalizadores de la invención, el disolvente utilizado en el procedimiento de fabricación de cauchos hidrogenados es un disolvente puro, que no contiene como impureza el ciclopentadieno, y consume alquil-litio (iniciador de polimerización).

2. Mayor estabilidad del procedimiento de polimerización e hidrogenación debido a un mejor control del nivel de impurezas en el disolvente, lo que permite aumentar la productividad. Las cantidades de ciclopentadieno que contiene un disolvente debido al uso de catalizadores de tipo bis(ciclopentadienil)titanio aumenta con el número de veces que se reutiliza el disolvente, lo que dificulta el control del nivel de impurezas. La ausencia de ciclopentadieno en el disolvente, cuando se usa la nueva familia de catalizadores de la invención, hace más fácil el control del nivel de impurezas, independientemente del número de ciclos de reutilización del disolvente.

3. Aumento de la cantidad de producto que cumple los requisitos de calidad (cumplimiento de la especificación), debido a la ausencia de subproductos procedentes de la descomposición del catalizador en el disolvente.

4. Aumento de la calidad del producto final por mejora de color.

Por otra parte, los catalizadores de la presente invención presentan como ventaja adicional que son muy estables y

mantienen su actividad durante varios meses después de su preparación.

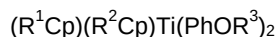
A continuación se incluyen algunas definiciones de los términos usados, que se refieren a su significado en la presente invención:

“Alquilo” se refiere a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, por ejemplo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, n-pentilo, etc. Preferiblemente el grupo alquilo tiene entre 3 y 6 átomos de carbono.

“Alcoxilo” se refiere a un grupo de fórmula $-OR^3$ donde R^3 es un alquilo (C_1-C_4), por ejemplo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, etc. Preferiblemente el alcoxilo es metoxilo o etoxilo.

“Alquilestireno” se refiere a un grupo estireno que está sustituido en la posición 4 con un grupo alquilo (C_1-C_{10}), como se ha definido anteriormente.

Por tanto, un primer aspecto de esta invención se refiere a un catalizador homogéneo para la hidrogenación de compuestos insaturados (en lo sucesivo catalizador de la invención), de fórmula general:



donde:

Cp se refiere a un ciclopentadienilo;

R^1 y R^2 son grupos alquilo (C_3-C_{10}) iguales o diferentes;

Ph se refiere a un grupo fenilo; y

OR^3 es un grupo alcoxilo (C_1-C_4).

En una realización preferida, R^1 y R^2 son grupos alquilo (C_3-C_6) iguales o diferentes. En otra realización preferida, OR^3 es un grupo metoxilo o etoxilo.

Los ejemplos específicos de catalizadores de la invención incluyen, pero no se limitan a los siguientes compuestos:

bis(n-propilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
 bis(n-propilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
 bis(n-propilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio,
 bis(n-propilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
 bis(isopropilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
 bis(isopropilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
 bis(isopropilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio,
 bis(isopropilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
 bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
 bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
 bis(n-butilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio,
 bis(n-butilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
 bis(n-pentilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
 bis(n-pentilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
 bis(n-pentilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio,
 bis(n-pentilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
 bis(n-hexilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
 bis(n-hexilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
 bis(n-hexilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio
 bis(n-hexilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
 (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
 (n-butilciclopentadienil)(n-pentilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
 (isopropilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
 (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
 (n-butilciclopentadienil)(n-pentilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio o
 (isopropilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio.

En una realización incluso más preferida el catalizador de la invención, es de fórmula bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio.

Un segundo aspecto de esta invención se refiere al uso del catalizador de la invención para la hidrogenación de un compuesto insaturado. Preferiblemente, estos compuestos son polímeros o copolímeros que contienen enlaces insaturados y más preferiblemente polímeros o copolímeros diénicos.

Los polímeros o copolímeros diénicos que se pueden hidrogenar de acuerdo con esta invención se pueden obtener por procedimientos de polimerización conocidos en el estado de la técnica, tales como polimerización aniónica, polimerización catiónica, polimerización por coordinación, polimerización radicalica, etc., en procedimientos en disolución, emulsión o masa. La polimerización aniónica es particularmente útil para producir polímeros y copolímeros que se pueden hidrogenar de acuerdo con la invención; los iniciadores preferidos para usar son los alquil-litios, conocidos por cualquier experto en la materia, como por ejemplo n-butil-litio, sec-butil-litio, etc.

Un tercer aspecto de esta invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de polímeros (o copolímeros) que contienen enlaces insaturados (en lo sucesivo procedimiento de la invención), que comprende:

a) polimerización en disolución de los monómeros en un disolvente inerte, en presencia de un alquil-litio para producir polímeros o copolímeros que contienen enlaces insaturados;

b) adición de un compuesto desactivante seleccionado de la lista que comprende alcohol, fenol y clorosilano al polímero a hidrogenar, y

c) adición a la disolución del paso (b) de un catalizador, en presencia de hidrógeno (H_2).

Los productos de descomposición del catalizador tienen un punto de ebullición igual o mayor a 123 °C. Los catalizadores de la invención son activos en presencia de hidrógeno y no requieren la presencia de un compuesto reductor.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el disolvente inerte es un hidrocarburo alifático o cicloalifático, un éter o un hidrocarburo aromático. Más preferiblemente este disolvente se selecciona de la lista que comprende n-hexano, n-octano, isooctano, ciclohexano, metilciclopentano, tetrahydrofurano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno o cualquiera de sus combinaciones.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la hidrogenación se produce a temperaturas entre 50°C y 140°C y con una presión de hidrógeno entre 4 bar y 25 bar.

La cantidad de catalizador usada no es crítica y puede variar ampliamente, aunque debe estar entre 0,001 y 10 mmoles por 100 g de polímero a hidrogenar. Por encima de 10 mmoles por 100 g de polímero a hidrogenar, la hidrogenación es eficaz pero antieconómica, y puede necesitar una etapa de separación de los restos catalíticos. En otra realización más preferida del procedimiento de la invención, la cantidad de catalizador usada está entre 0,01 y 2 mmol por 100 g de polímero a hidrogenar.

Los polímeros o copolímeros que contienen enlaces insaturados usados en el procedimiento de hidrogenación de la invención, preferiblemente son polímeros diénicos o copolímeros diénicos, que más preferiblemente contienen hidrocarburos vinil aromáticos. Estos polímeros se caracterizan porque el peso molecular promedio en peso (M_w), está entre aproximadamente 500 g/mol y 1.000.000 g/mol.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el polímero a hidrogenar es un copolímero que consiste en: (a) al menos un monómero de un grupo que comprende 1,3-butadieno y/o isopreno; y (b) al menos un monómero de un grupo que comprende estireno, α -metilestireno, 4-alkilestireno o cualquiera de sus combinaciones.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el copolímero es un copolímero estadístico en el que los comonómeros están distribuidos al azar a lo largo de la cadena de polímero, un copolímero de injerto o un copolímero bloque puro o gradual. Más preferiblemente, estos copolímeros están formados por: (a) al menos estireno y/o 4-alkilestireno, y (b) al menos butadieno y/o isopreno.

En una realización más preferida del procedimiento de la invención, el copolímero es un copolímero bloque lineal, ramificado, radial o cualquiera de sus combinaciones o copolímeros bloque en estrella. Los copolímeros bloque en estrella se pueden obtener por el acoplamiento de un copolímero bloque lineal con agentes de acoplamiento. Los copolímeros bloque son especialmente interesantes ya que algunos de ellos son elastómeros termoplásticos que son útiles desde el punto de vista industrial.

En una realización aún más preferida del procedimiento de la invención, el copolímero es un copolímero bloque que contiene al menos un bloque polimérico A que consiste en estireno, 4-alkilestireno o sus mezclas y al menos un bloque polimérico B que consiste en 1,3-butadieno, isopreno o sus mezclas.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la proporción del bloque A del copolímero es de entre 10% y 90% en peso del copolímero final y la proporción de unidades 1,2-vinílicas en el bloque B es de entre 8% y 90% en peso del bloque B.

Cuando se hidrogenan copolímeros bloque de estas características, los bloques polidiénicos se transforman en bloques poliolefinicos de manera que los copolímeros se comportan como elastómeros termoplásticos con una mayor estabilidad frente a la oxidación y al envejecimiento.

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en reactores de tipo tanque agitado y también reactores de tipo ciclo continuo en los que la mezcla líquida a hidrogenar se extrae del reactor y se hace recircular mediante una bomba a través de un intercambiador de calor y se reintroduce en el reactor donde se pone en contacto con hidrógeno. En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo como una reacción discontinua, continua o semicontinua.

En otra realización más preferida del procedimiento de la invención se hidrogena más del 95% de las unidades de 1,3-butadieno o isopreno y, debido a la elevada selectividad del catalizador de la invención, no se hidrogenan apreciablemente los núcleos aromáticos (menos del 1% de las unidades de estireno o alquilestireno). En ciertos casos, puede ser deseable la hidrogenación parcial de los dobles enlaces, más del 50% de las unidades de 1,3-butadieno o isopreno. Esto se puede conseguir fácilmente dentro del marco de la invención seleccionando adecuadamente las condiciones de reacción; tipo y concentración de catalizador, temperatura, presión de hidrógeno, tiempo de reacción, etc. Los polímeros diénicos parcialmente hidrogenados pueden tener aplicaciones interesantes como agentes compatibilizantes en mezclas de polímeros, como aditivos para mejorar la procesabilidad de cauchos y como aditivos para mejorar el punto de congelación de aceites lubricantes.

Los productos hidrogenados obtenidos mediante el procedimiento de la invención se pueden separar del disolvente mediante procesos conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo, destilación, precipitación, etc. En particular, los polímeros y/o copolímeros hidrogenados se pueden separar del disolvente por varios procedimientos conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo, pero sin limitarse a los siguientes:

1. Por contacto entre la disolución hidrogenada y disolventes polares tales como acetona o metanol que siendo peores disolventes del polímero causan su precipitación y permiten la separación física del mismo.

2. Por contacto entre la disolución hidrogenada y agua y vapor de agua y eliminando el disolvente por evaporación, separando el agua y secando el polímero.

3. Por evaporación directa del disolvente.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que limiten la presente invención.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante ensayos realizados por los autores de la invención, que prueban la especificidad y efectividad del catalizador de la invención.

A. CATALIZADORES DE LA INVENCION

Ejemplo 1. Preparación de los catalizadores.

Todas las operaciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno o argón siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk. El THF se secó mediante destilación sobre sodio y benzofenona, y el hexano y el tolueno se secaron por destilación sobre sodio metálico. Todos los disolventes se desgasificaron antes de su uso.

a) Preparación del precursor catalítico $(R^1Cp)(R^2Cp)TiCl_2$:

a.1.) El precursor catalítico $(iPrCp)_2TiCl_2$ se obtuvo de Sigma-Aldrich y se usó tal como se recibió.

RMN 1H ($CDCl_3$, 298 K, 500 MHz): δ 6,42 (m, 4H), 6,35 (m, 4H), 3,25 (sept, 2H), 1,58 (m, 4H), 1,23 (d, 12H).

a.2.) Preparación del precursor catalítico $(nBuCp)_2TiCl_2$.

Preparación de $nBuCpH$

En un matraz de 1 litro, previamente acondicionado mediante ciclos de nitrógeno y vacío, se añaden 575 ml de $CpNa$ 2,4 M (1,38 mol) y 1,03 g de NaI (6,87 mmol). Después de agitar la mezcla durante 10 minutos se baja la temperatura a 8°C y se añaden poco a poco 148,5 ml de 1-bromobutano (1,38 mol) controlando que la temperatura interna de la reacción no exceda los 15°C. La mezcla de reacción se mantiene durante 6 h a temperatura ambiente y

se elimina el THF a vacío a 25 °C hasta peso constante. Posteriormente, la suspensión se extrae con 300 ml de hexano. De la disolución filtrada se elimina el hexano a vacío a 25 °C hasta que el peso del residuo alcanza los 168 g (el peso teórico) o peso constante.

- 5 El residuo se destila con una columna Vigreux a vacío, primero a 40°C y después se aumenta la temperatura hasta 110°C. El producto es una mezcla de isómeros según los resultados de RMN.

Rendimiento: 77,3 g, 46 %.

10 Preparación de nBuCpNa y (nBuCp)₂TiCl₂

- En un matraz de 250 ml, previamente acondicionado mediante ciclos de nitrógeno y vacío, se añaden 3,62 g de dispersión de HNa al 60% en aceite mineral (89,87 mmol) el cual se lava con 40 ml de hexano, y se añaden 35 ml de THF seco. A esta suspensión se añade poco a poco a 25 °C una disolución de 11,55 g de BuCpH (94,6 mmol) en 35 ml de THF seco. La temperatura se aumenta hasta 50°C y se deja que reaccione 3 h más, tiempo tras el cual todo el HNa se ha consumido y ya no se observa liberación de H₂ en el borboteador. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfría a -15 °C y se añaden poco a poco 4,70 ml de TiCl₄ (42,57 mmol). Una vez finalizada la adición, la suspensión se deja reaccionar durante 12 h, generando una suspensión de color rojo intenso. Después de este tiempo, el disolvente se elimina hasta sequedad. Se añaden a la mezcla de reacción 150 ml de tolueno seco y se agita durante 15 minutos a 35°C y se filtra a la misma temperatura. El disolvente se lleva hasta sequedad y el sólido rojo intenso resultante se lava a -15°C con 40 ml de hexano y se seca a vacío durante al menos 8 h.

Rendimiento: 10,3 g, 67 %.

- 25 RMN ¹H (CDCl₃, 298 K, 500 MHz): δ 6,41 (m, 4H), 6,34 (m, 4H), 2,72 (t, 4H), 1,58 (m, 4H), 1,38 (m, 4H), 0,94 (t, 6H).

b) Preparación del catalizador (R¹Cp)(R²Cp)Ti(Ph-4-OMe)₂

- En un matraz de Schlenk de 50 ml, acondicionado mediante ciclos de nitrógeno y vacío, se añaden 22,5 ml de una disolución de bromuro de 4-metoxifenilmagnesio 0,5 M (11,25 mmol). La disolución se enfría a 10 °C y se añaden, gradualmente en porciones, 5,1 mmol del precursor (R¹Cp)(R²Cp)TiCl₂ preparado en el apartado a), de tal forma que la temperatura interior no exceda 25°C. Una vez terminada la adición, la suspensión se mantiene con agitación 1 h a 20-22°C. Se elimina el disolvente hasta sequedad y al residuo resultante se añade una mezcla de 19 ml de etilbenceno y 1 ml de THF. Se agita durante 15 min, se filtra y la disolución roja intensa resultante se usa para las reacciones de hidrogenación.

(nBuCp)₂Ti(Ph-4-OMe)₂: RMN ¹H (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): δ 7,04 (d, 4H), 6,77 (d, 4H), 6,06 (m, 4H), 5,91 (m, 4H), 3,52 (s, 6H), 1,98 (t, 4H), 1,34 (m, 4H), 1,23 (m, 4H), 0,84 (t, 6H).

- 40 (iPrCp)₂Ti(Ph-4-OMe)₂: RMN ¹H (C₆D₆, 298 K, 500 MHz): δ 7,05 (d, 4H), 6,78 (d, 4H), 6,05 (m, 4H), 6,00 (m, 4H), 3,50 (s, 6H), 2,21 (sept, 2H), 0,96 (d, 12H).

B. HIDROGENACIÓN DE POLÍMEROS

- 45 Los polímeros a hidrogenar se prepararon por polimerización aniónica en ciclohexano, usando n-butil-litio como iniciador y tetrahidrofurano o dietoxipropano como modificadores polares. Los monómeros **empleados** fueron estireno y 1,3-butadieno. Una parte del polímero se aisló de la disolución para su análisis, determinando la microestructura del polímero mediante RMN ¹H, mientras que el peso molecular y el índice de polidispersidad se midieron por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC).

- 50 La hidrogenación de los polímeros se llevó a cabo en un reactor autoclave de 2 litros de capacidad interna, con un sistema de control de temperatura, agitación y caudalímetro de hidrógeno, así como con entradas de nitrógeno e hidrógeno, venteo y entrada de disolución de polímero. El porcentaje de hidrogenación del polímero se analizó por RMN ¹H.

55 Ejemplo 2. Hidrogenación de copolímero dibloque de estireno-butadieno con (nBuCp)₂Ti(Ph-4-OMe)₂

- En un reactor de 2 litros de capacidad se prepara un copolímero de estireno-butadieno (SB) en una concentración del 5% en peso en ciclohexano por adición secuencial de los monómeros, usando tetrahidrofurano (THF) como modificador polar y finalizando el polímero vivo con 1,13 mmol de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). Una vez que se ha aislado una parte del polímero, se analiza su composición en peso, con el siguiente resultado: estireno (30%) y butadieno (70%) (contenido de vinilo en el polibutadieno: 35%) con Mw=60.000 g/mol e índice de polidispersidad=1,1.

- 65 La disolución de polímero se calienta a 90°C, y a continuación se añaden 0,25 mmol de catalizador bis(n-

butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. La síntesis del catalizador se describe en el Ejemplo 1b. El autoclave se presuriza con hidrógeno a 10 bar, observando un importante consumo del mismo, mientras que la temperatura de la disolución se incrementa a 125°C. Después de 50 minutos el medio de reacción deja de consumir hidrógeno, y se considera que la reacción de hidrogenación ha terminado. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ¹H indicando que el 99,7% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular se determina por GPC, e indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y no se detectan productos de descomposición del catalizador con puntos de ebullición inferiores a 123°C.

Ejemplo 3. Hidrogenación de copolímero dibloque de estireno-butadieno con (iPrCp)₂Ti(Ph-4-OMe)₂

Usando el mismo procedimiento de polimerización que en el Ejemplo 2, se prepara un copolímero dibloque de estireno-butadieno, que se hidrogena posteriormente con 1,19 mmol del catalizador bis(isopropilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. La síntesis del catalizador se describe en el Ejemplo 1b. El procedimiento y las condiciones de operación para la reacción de hidrogenación son las mismas que en el Ejemplo 2.

Tras 30 minutos de reacción, el reactor se enfría y despresuriza, y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor de agua, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ¹H, que indica que el 95,8% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular

, determinado por GPC, indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y no se detectan productos de descomposición del catalizador con puntos de ebullición inferiores a 123°C.

Ejemplo 4. Hidrogenación de copolímero dibloque de estireno-butadieno con (nBuCp)₂Ti(Ph-4-OMe)₂ en baja concentración.

Usando el mismo procedimiento de polimerización que en el Ejemplo 2, se prepara un copolímero dibloque de estireno-butadieno que se hidrogena posteriormente con solo 0,17 mmol del catalizador bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. El procedimiento y las condiciones de operación para la reacción de hidrogenación son las mismas que en el Ejemplo 2.

Después de 55 minutos se considera la reacción de hidrogenación terminada. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor de agua, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ¹H, que indica que el 99,0% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular, determinado por GPC, indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y no se detectan productos de descomposición del catalizador con puntos de ebullición inferiores a 123°C.

Ejemplo 5. Hidrogenación de copolímero radial de estireno-butadieno

Usando el mismo procedimiento de polimerización que en el Ejemplo 2, se sintetiza un copolímero de estireno-butadieno de cuatro ramas (SB)₄ por adición secuencial de los monómeros, usando tetrahidrofurano (THF) como modificador polar, y acoplando el polímero vivo con tetraclorosilano (SiCl₄). La composición del polímero en peso es: estireno (30%) y butadieno (70%) (contenido de vinilo en el polibutadieno: 21%) con Mw=160.000 g/mol, índice de polidispersidad=1,39 y grado de acoplamiento 87%.

La reacción de hidrogenación de la disolución de polímero resultante se realiza con solo 0,25 mmol de catalizador bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. El procedimiento y las condiciones de operación para la reacción de hidrogenación son las mismas que en el Ejemplo 2.

Después de 55 minutos se considera la reacción de hidrogenación terminada. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor de agua,

recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ^1H , que indica que el 99,9% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular, determinado por GPC, indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y no se detectan productos de descomposición del catalizador con puntos de ebullición inferiores a 123 °C.

Ejemplo 6. Hidrogenación de copolímero dibloque de estireno-butadieno con alto contenido de vinilo

Usando el mismo procedimiento de polimerización que en el Ejemplo 2, se sintetiza un copolímero dibloque de estireno-butadieno lineal con alto contenido de vinilo (SB), por adición secuencial de los monómeros, usando dietoxipropano como modificador polar. La composición del polímero en peso es: estireno (30%) y butadieno (70%) (contenido de vinilo en el polibutadieno: 62%) con $M_w=150.500$ g/mol e índice de polidispersidad=1,15.

La reacción de hidrogenación de la disolución de polímero resultante se lleva a cabo con 0,56 mmol de catalizador bis(n-butilciclopentadienil)-bis-(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. El procedimiento y las condiciones de operación para la reacción de hidrogenación son las mismas que en el Ejemplo 2.

Después de 25 minutos se considera la reacción de hidrogenación terminada. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor de agua, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ^1H , que indica que el 97,4% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular, determinado por GPC, indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y no se detectan productos de descomposición del catalizador con puntos de ebullición inferiores a 123°C.

Ejemplo 7. Hidrogenación de copolímero dibloque de estireno-isopreno

Usando el mismo proceso de polimerización que en el Ejemplo 2, se prepara un copolímero de estireno-isopreno lineal (SI) cuya composición en peso es: estireno (30%) e isopreno (70%) (contenido en 1,4-poliisopreno: 90 %) con $M_w=70.154$ g/mol e índice de polidispersidad=1,36.

La disolución de polímero se calienta a 100°C, y a continuación se añaden 1,77 mmol de catalizador bis(n-butilciclopentadienil)-bis-(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. El autoclave se presuriza con hidrógeno a 15 bar, observando un importante consumo del mismo, mientras que la temperatura de la disolución se aumenta a 110°C. Después de 150 minutos se considera la reacción de hidrogenación terminada. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ^1H , que indica que el 82,5% de las insaturaciones isoprénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular, determinado por GPC, indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y no se detectan productos de descomposición del catalizador con puntos de ebullición inferiores a 123°C.

Ejemplo 8. Hidrogenación de copolímero bloque estireno-butadieno-estireno de alto peso molecular

En un reactor de 2 litros de capacidad se prepara un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno con contenido medio de vinilo (SBS) en una concentración del 12% en peso en ciclohexano, por adición secuencial de los monómeros, usando tetrahidrofurano (THF) como modificador polar y finalizando el polímero vivo con 0,75 mmol de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). La composición del polímero en peso es: estireno (25%) y butadieno (75%) (contenido de vinilo en el polibutadieno: 33,5 %) con $M_w=248.000$ g/mol e índice de polidispersidad=1,56.

El reactor autoclave que contiene la disolución de polímero se desgasifica y purga con hidrógeno repetidas veces. La disolución se calienta a 90°C, y a continuación se añaden 0,61 mmol de catalizador bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. El autoclave se presuriza con hidrógeno a 10 bar, observando un importante consumo del mismo, mientras que la temperatura de la disolución aumenta a 125°C. Después de 50 minutos el medio de reacción deja de consumir hidrógeno, y se considera la reacción de hidrogenación terminada. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor de agua, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ^1H , que indica que el 99,3% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular, determinado por

GPC, indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y no se detectan productos de descomposición del catalizador con puntos de ebullición inferiores a 123°C.

Ejemplo 9. Estabilidad del catalizador: tiempo

Usando el mismo procedimiento de polimerización que en el Ejemplo 2, se prepara un copolímero dibloque de estireno-butadieno que se hidrogena posteriormente con 0,25 mmol de catalizador bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. El catalizador usado se almacenó durante 75 días a 5°C antes de usarlo. El procedimiento y las condiciones de operación para la reacción de hidrogenación son las mismas que en el Ejemplo 2.

Después de 50 minutos se considera la reacción de hidrogenación terminada. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor de agua, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ^1H , que indica que el 99,5% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular determinado por GPC, indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y no se detectan productos de descomposición del catalizador con puntos de ebullición inferiores a 123°C.

Ejemplo Comparativo 1. Hidrogenación de copolímero dibloque de estireno-butadieno con $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{Ph-4-OMe})_2$

Se repite la reacción de hidrogenación del polímero del Ejemplo 2, usando en este caso 0,25 mmol de catalizador bis(ciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. El autoclave se presuriza con hidrógeno a 10 bar, observando un importante consumo del mismo, mientras que la temperatura de la disolución aumenta a 125°C. Después de 50 minutos el medio de reacción deja de consumir hidrógeno, considerándose la reacción de hidrogenación terminada. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor de agua, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ^1H , que indica que el 99,4% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular se determina por GPC, e indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y se detectan 267 ppm de ciclopentadieno, que debido al bajo punto de ebullición no se separa del disolvente durante su etapa de purificación.

Ejemplo Comparativo 2. Hidrogenación de copolímero dibloque de estireno-butadieno con $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{Ph-4-OMe})_2$ en baja concentración

Usando el mismo procedimiento de polimerización que en el Ejemplo 4, se prepara un copolímero dibloque de estireno-butadieno que se hidrogena posteriormente con solo 0,17 mmol de catalizador bis(ciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)-titanio por 100 g de polímero. El procedimiento y las condiciones de operación para la reacción de hidrogenación son las mismas que en el Ejemplo 4.

Después de 55 minutos se considera la reacción de hidrogenación terminada. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor de agua, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se analiza su microestructura por RMN ^1H , que indica que el 99,1% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular, determinado por GPC, indica que no hay degradación del polímero.

El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y se detectan 175 ppm de ciclopentadieno, que debido al bajo punto de ebullición no se separa del disolvente durante su etapa de purificación.

Ejemplo Comparativo 3. Hidrogenación de copolímero bloque estireno-butadieno-estireno de alto peso molecular

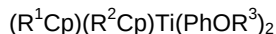
Usando el mismo procedimiento de polimerización que en el ejemplo 8, se prepara un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno con contenido medio de vinilo (SBS), con la siguiente composición del copolímero en peso: estireno (23%) y butadieno (77%) (contenido de vinilo en el polibutadieno: 31%) con $M_w=245.000$ g/mol e

índice de polidispersidad=1,9.

- 5 El reactor autoclave que contiene la disolución de polímero se desgasifica y se purga con hidrógeno repetidas veces. La disolución se calienta a 90°C, y a continuación se añaden 0,61 mmol de catalizador bis(ciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio por 100 g de polímero. El autoclave se presuriza con hidrógeno a 10 bar, observando un importante consumo del mismo, mientras que la temperatura de la disolución aumenta a 125°C. Después de 50 minutos el medio de reacción deja de consumir hidrógeno, y se considera la reacción de hidrogenación terminada. El reactor se enfría y despresuriza y el polímero resultante se separa del disolvente mediante precipitación en una mezcla de agua-vapor de agua, recuperando a su vez el disolvente. El polímero precipitado se seca en estufa y se
- 10 analiza su microestructura por RMN ¹H, que indica que el 99,7% de las insaturaciones butadiénicas originales están hidrogenadas, mientras que las insaturaciones estirénicas permanecen intactas; el peso molecular, determinado por GPC, indica que no hay degradación del polímero.
- 15 El disolvente recuperado se analiza mediante la técnica de cromatografía de gases con detector FID, y se detectan 270 ppm de ciclopentadieno, que debido al bajo punto de ebullición no se separa del disolvente durante su etapa de purificación.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador homogéneo para la hidrogenación de compuestos insaturados, de fórmula general:



donde:

Cp se refiere a un ciclopentadienilo;

R^1 y R^2 son grupos alquilo (C_3 - C_{10}) iguales o diferentes;

Ph se refiere a un grupo fenilo, y

OR^3 es un grupo alcoxilo (C_1 - C_4).

2. Catalizador según la reivindicación 1, donde R^1 y R^2 son grupos alquilo (C_3 - C_6) iguales o diferentes.

3. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde OR^3 es un grupo metoxilo o etoxilo.

4. Catalizador según la reivindicación 1, que se selecciona de la lista que comprende:

bis(n-propilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
bis(n-propilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
bis(n-propilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio,
bis(n-propilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
bis(isopropilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
bis(isopropilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
bis(isopropilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio,
bis(isopropilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
bis(n-butilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio,
bis(n-butilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
bis(n-pentilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
bis(n-pentilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
bis(n-pentilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio,
bis(n-pentilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
bis(n-hexilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
bis(n-hexilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
bis(n-hexilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio,
bis(n-hexilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio,
(n-propilciclopentadienil) (n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
(n-butilciclopentadienil) (n-pentilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
(isopropilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio,
(n-propilciclopentadienil) (n-butilciclopentadienil)-bis(4-etoxifenil)titanio,
(n-butilciclopentadienil)(n-pentilciclopentadienil)-bis(3-metoxifenil)titanio o
(isopropilciclopentadienil) (n-butilciclopentadienil)-bis(3-etoxifenil)titanio.

5. Catalizador según la reivindicación 1, de fórmula bis(n-butilciclopentadienil)-bis(4-metoxifenil)titanio.

6. Uso del catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la hidrogenación de un polímero que contiene enlaces insaturados.

7. Procedimiento de hidrogenación de polímeros que contienen enlaces insaturados, en el que la reacción de hidrogenación es una reacción discontinua, continua o semicontinua, que comprende:

a) polimerización en disolución de los monómeros en un disolvente inerte en presencia de un alquil-litio para producir polímeros o copolímeros que contienen enlaces insaturados;

b) adición de un compuesto desactivante seleccionado de la lista que comprende alcohol, fenol o clorosilano, al polímero a hidrogenar, y

c) adición a la disolución del paso (b) de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en presencia de hidrógeno (H_2).

8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde el disolvente inerte se selecciona de la lista que comprende n-hexano, n-octano, isooctano, ciclohexano, metilciclopentano, tetrahidrofurano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno

o cualquiera de sus mezclas.

- 5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, donde la hidrogenación se produce a temperaturas entre 50°C y 140°C, con una presión de hidrógeno entre 4 bar y 25 bar.
- 10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde la cantidad de catalizador usada es entre 0,01 y 2 mmol por 100 g de polímero a hidrogenar.
- 15 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde el polímero a hidrogenar es un copolímero que consiste en: (a) al menos un monómero seleccionado de 1,3-butadieno y/o isopreno; y (b) al menos un monómero seleccionado de la lista que comprende estireno, α -metilestireno, 4-alkilestireno o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el copolímero es un copolímero al azar, o copolímero bloque, puro o gradual, y en el que el copolímero es lineal, ramificado, radial o cualquiera de sus combinaciones.
- 25 13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el copolímero bloque contiene al menos un bloque polimérico A que consiste en estireno, 4-alkilestireno o sus mezclas, y al menos un bloque polimérico B que consiste en 1,3-butadieno, isopreno o sus mezclas.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde la proporción del bloque A del copolímero es entre 10% y 90% en peso del copolímero final y la proporción de unidades 1,2-vinílicas en el bloque B es entre 8% y 90% en peso.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, donde se hidrogena más del 50% de las unidades de 1,3-butadieno o isopreno y menos del 1% de las unidades de estireno o 4-alkilestireno.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde se hidrogena más del 95% de las unidades de 1,3-butadieno o isopreno y menos del 1% de las unidades de estireno o 4-alkilestireno.