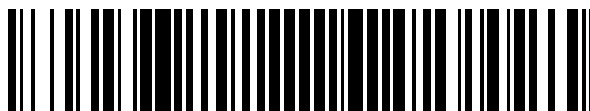


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 485**

51 Int. Cl.:

C08C 19/02 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 7/28 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 10165616 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2316862**

54 Título: **Composición de catalizador de hidrogenación y método de hidrogenación del mismo**

30 Prioridad:

30.10.2009 TW 098137019

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

07.04.2014

73 Titular/es:

**TSRC CORPORATION (100.0%)
18F, 95 Dunhua S Rd., Sec. 2
Taipei 106 TAIWAN, TW**

72 Inventor/es:

**HSIEH, CHI-CHEN;
 TSAI, CHIH-KUANG;
 LI, YEN-HSIAN y
 CHIU, MING-CHENG**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 453 485 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

Composición de catalizador de hidrogenación y método de hidrogenación del mismo

La presente invención se refiere a una composición de catalizador de hidrogenación y a un método de hidrogenación, y más particularmente a una composición de catalizador y a un método para hidrogenar los polímeros formados por el dieno conjugado.

En las industrias, los monómeros de dieno conjugado se homopolimerizan o copolimerizan para formar los polímeros con grupos alquenoilo insaturados en sus cadenas moleculares. Estos polímeros se pueden usar beneficiosamente para la vulcanización. Sin embargo, las existencias de una gran cantidad de estos dobles enlaces insaturados dan como resultado malos comportamientos de resistencia al ataque atmosférico, resistencia al calor, y antioxidación. Estas condiciones se hacen más graves para aquellos polímeros, tales como cauchos termoplásticos con reticulaciones físicas, formados polimerizando los monómeros de dieno conjugado y monómeros de hidrocarburos aromáticos vinílicos, y más graves cuando se usan con los modificadores de resinas de estireno y resinas alquenoílicas, y con los materiales de resistencia a impactos. Estos copolímeros encuentran aplicaciones limitadas como materiales de exterior debido a sus malos comportamientos de resistencia al ataque atmosférico, resistencia al calor, y antioxidación.

Para los polímeros formados polimerizando los monómeros de dieno conjugado y monómeros de hidrocarburos aromáticos vinílicos, los inconvenientes de malos comportamientos de resistencia al ataque atmosférico, resistencia al calor y antioxidación para estos polímeros se pueden mejorar mediante el método de hidrogenación para reducir enormemente los dobles enlaces insaturados. Hay numerosos catalizadores para hidrogenar los polímeros con dobles enlaces insaturados. Estos catalizadores de hidrogenación se pueden clasificar en dos categorías:

(1) catalizadores heterogéneos, que se depositan a menudo sobre un soporte, tal como carbón activado, sílice, alúmina, o carbonato de calcio. Los catalizadores heterogéneos que contienen metales son habitualmente los compuestos formados por níquel, platino, o paladio.

(2) catalizadores homogéneos, por ejemplo, (a) catalizadores de Ziegler-Natta compuestos de una sal orgánica de níquel, cobalto, hierro, o cromo, y un agente reductor tal como un compuesto de aluminio orgánico, y (b) compuestos organometálicos que contienen uno de Ru, Rh, Ti y La.

Aunque ampliamente usados en la industria, los catalizadores heterogéneos tienen menor actividad que los catalizadores homogéneos. Por lo tanto, a fin de obtener la hidrogenación deseada, es necesaria una gran cantidad de catalizador heterogéneo, y la hidrogenación se debe llevar a cabo a mayores temperaturas y presiones. Por el contrario, los catalizadores homogéneos son habitualmente más activos, es suficiente una cantidad más pequeña de los catalizadores homogéneos, y la hidrogenación se puede llevar a cabo a temperatura y presión suaves.

El método de hidrogenación que usa un catalizador heterogéneo se describe según lo siguiente. En primer lugar, los polímeros a hidrogenar se disuelven en un disolvente adecuado. Después, los polímeros se ponen en contacto con hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo. Cuando los polímeros se hidrogenan, la viscosidad de los polímeros es bastante elevada, y el contacto entre los polímeros y el catalizador es difícil debido a las interferencias de la aproximación al centro de activación por el impedimento estérico de los polímeros y la elevada absorción de la polímeros, puesto que los polímeros hidrogenados tienden a permanecer en la superficie del catalizador. Mientras tanto, la hidrogenación requiere mayores temperaturas y presiones a medida que la reactividad del catalizador cae repentinamente durante la hidrogenación de los polímeros, y por lo tanto tiende a producirse bajo tal temperatura elevada la descomposición de los polímeros o la gelificación del sistema de reacción. De este modo, en tales condiciones de operación de la hidrogenación de los copolímeros formados a partir de los monómeros de hidrocarburos aromáticos vinílicos y de los monómeros de dieno conjugado, es muy difícil hidrogenar selectivamente los dobles enlaces en las porciones de los dienos conjugados. La razón es que los anillos bencénicos en las unidades aromáticas vinílicas se han hidrogenado a tal temperatura elevada y presión elevada. Además, puesto que el polímero está fuertemente adsorbido sobre el catalizador heterogéneo, es imposible eliminar completamente el catalizador de la disolución del polímero hidrogenado.

En el sistema de catalizadores de Ziegler-Natta, la reacción de hidrogenación transcurre en el medio homogéneo, de manera que la reacción de hidrogenación se puede controlar a presión y temperatura apropiadas. De este modo, las condiciones de reacción de hidrogenación se pueden seleccionar para permitir que sólo se hidrogenen los dobles enlaces en las unidades diénicas sin hidrogenar los anillos aromáticos en las unidades aromáticas vinílicas. Sin embargo, todavía se requiere una gran cantidad del catalizador. Esto es, es necesaria una mayor concentración del catalizador. El catalizador no se puede eliminar fácilmente de los productos, y es necesario el procedimiento de eliminación del catalizador para el post-tratamiento después de la reacción de hidrogenación, haciendo de ese modo al producto inestable y consumiendo la energía para retirar el catalizador.

A continuación, se resumen los procedimientos convencionales para la hidrogenación de los polímeros de dienos conjugados mediante el uso de los catalizadores homogéneos.

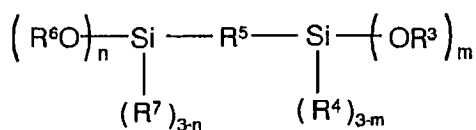
- 5 La patente U.S. nº 4.980.421 describe un procedimiento para hidrogenar selectivamente un polímero de dieno conjugado usando el catalizador de hidrogenación que incluye un compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio(+4), un compuesto de alcoxi litio, y un compuesto organometálico (tal como un compuesto de aluminio, cinc, o magnesio). Este catalizador de hidrogenación tiene actividad elevada, y de este modo se requiere una pequeña cantidad para alcanzar el efecto de hidrogenación. Además, no es necesario el proceso de eliminación de cenizas, y la reacción puede transcurrir en condiciones suaves para este catalizador de hidrogenación.
- 10 La patente U.S. nº 5.270.274 describe una composición de catalizador de hidrogenación que incluye un compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio(+4), un compuesto que contiene grupos carbonilo y grupos epoxi polares, y un compuesto de litio orgánico. Los dobles enlaces insaturados en el polímero de dieno conjugado se pueden hidrogenar preferentemente. Los polímeros hidrogenados tienen propiedades físicas superiores y resistencia al ataque atmosférico.
- 15 La patente U.S. nº 5.244.980 describe un procedimiento de hidrogenación que incluye terminar un polímero de dieno conjugado vivo con hidrógeno, y añadir después un órgano alquil metal y un catalizador de Tebbe, que tiene buena eficiencia de hidrogenación.
- 20 La patente U.S. nº 5.886.108 describe la hidrogenación de un polímero de dieno conjugado vivo introducido con grupos hidroxilo, carbonilo o éster usando el catalizador de Tebbe preparado mediante la reacción de un compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio(+4) y trimetil aluminio. Esta patente describe que la eficiencia de hidrogenación es buena cuando el compuesto mencionado se incluye en la reacción.
- 25 La patente U.S. nº 5.985.995 describe una composición de catalizador. Cuando un polímero de dieno conjugado vivo se combina con bis(ciclopentadienil)Ti(PhOCH₃)₂ y haluro de alquil silicio o haluro de alquil estaño. Esta patente describe que la reacción que se hace reaccionar con la composición de catalizador mencionada tiene una eficiencia de hidrogenación muy buena.
- 30 La patente U.S. nº 5.948.869 describe una hidrogenación selectiva de dobles enlaces insaturados en polímeros de dieno conjugado, en la que la composición de catalizador incluye un compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio(+4), un alquil cinc o alquil magnesio, y el promotor del disolvente con grupos éter o aromáticos. Esta patente describe que la composición de catalizador mencionada aumenta obviamente la eficiencia de hidrogenación.
- 35 La Solicitud de Patente Europea. nº 0434469A2 describe una composición de catalizador para hidrogenar un polímero de dieno conjugado, en la que la composición de catalizador incluye un compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio, un alcoxi alquil metal, y un compuesto polar de éter, cetona o de otros tipos. El sistema catalítico tiene capacidades para hidrogenar polímeros de dieno conjugado y sus copolímeros.
- 40 La Solicitud de Patente Europea. nº 0544304A1 describe una composición de catalizador que incluye (a) un compuesto de metal de transición de bis(ciclopentadienilo); (b) un compuesto polar que contiene grupos carbonilo o grupos epoxi, tales como ésteres de monoácidos o diácidos, éster interno, amida interna o epoxi; (c) un compuesto de litio orgánico; y (d) un compuesto organometálico reductor tal como compuesto de aluminio, compuesto de cinc, o compuesto de magnesio, por ejemplo, trietil aluminio. Esta patente describe que la composición de catalizador mencionada aumenta obviamente la eficiencia de hidrogenación.
- 45 La patente U.S. nº 6.313.230 describe la hidrogenación selectiva de los dobles enlaces insaturados de polímeros de dieno conjugado, en la que la composición de catalizador incluye un compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio(+4) y un silano trisustituido con grupo funcional Si-H. Se describe que esta composición de catalizador puede promover la eficiencia de hidrogenación. Sin embargo, el silano contiene hidrógeno, y tiende así a ser hidrolizado fácilmente y reaccionar fácilmente con grupos funcionales polares u oxígeno, y en consecuencia es difícil de ser almacenado a temperatura ambiente. Además, a partir de las realizaciones de esta patente, se sabe que la temperatura de reacción más elevada es 60°C, la reacción de hidrogenación no puede transcurrir de forma continua a temperatura elevada, y la composición de catalizador en ella se desactivaría en la reacción de hidrogenación a temperatura elevada. De este modo, se debe eliminar una gran cantidad de calor durante la reacción de hidrogenación; de otro modo, la eficiencia de hidrogenación será baja. Esta composición de catalizador no se puede almacenar en nitrógeno gaseoso durante un tiempo prolongado, y la actividad del catalizador decae fácilmente. La composición de catalizador después de la preparación se debe usar en un tiempo corto; de otro modo, la velocidad de hidrogenación no se puede controlar fácilmente. En consecuencia, esta composición de catalizador no es adecuada para la fabricación continua.
- 50 Según las descripciones anteriores, aunque se han usado muchas composiciones de catalizador para hidrogenar un polímero formado por un dieno conjugado, varios problemas de inestabilidad de los productos y procedimientos tediosos para eliminar el catalizador debido a la gran cantidad del catalizador requerida. A fin de resolver los problemas mencionados anteriormente, después de una gran cantidad de experimentos y análisis, el equipo de investigación y desarrollo de la presente invención ha desarrollado nuevos métodos de hidrogenación con las composiciones de catalizador, que son estables y se pueden almacenar fácilmente. En la presente invención, sólo se necesita una pequeña cantidad de la composición de catalizador, ya no se requiere la eliminación del catalizador del compuesto hidrogenado, y se pueden hidrogenar con éxito los polímeros de dienos conjugados. Además, las

composiciones de catalizador de la presente invención todavía tienen actividades de catálisis elevadas a temperatura elevada, y por lo tanto son muy adecuadas para la producción comercial en masa.

La presente invención proporciona una composición de catalizador para la reacción de hidrogenación, y el método de hidrogenación usando la misma.

- 5 La velocidad de hidrogenación usando el método de hidrogenación de la presente invención es mucho mayor que aquella que usa el método convencional.

- 10 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de catalizador para hidrogenar un polímero de dieno conjugado, que es uno de un homopolímero formado por el dieno conjugado y un copolímero formado por el dieno conjugado y un compuesto vinil aromático. La composición de catalizador comprende un compuesto de titanio; un compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II):



- 15 en el que R⁵ es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de C₁-C₁₂, alqueno de C₁-C₁₂, amida de C₁-C₁₂, éter de C₁-C₁₂, cetona de C₁-C₁₂ y éster de C₁-C₁₂, uno del R³ y R⁶ es uno de alquilo de C₁-C₁₂ y alqueno de C₁-C₁₂, uno del R⁴ y R⁷ es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de C₁-C₁₂, alqueno de C₁-C₁₂, amida de C₁-C₁₂, éter de C₁-C₁₂, cetona de C₁-C₁₂ y éster de C₁-C₁₂, n y m son números naturales, n ≤ 3, y m ≤ 3, y un alquil aluminio.

- 20 En una realización, el compuesto de titanio es (Cp*)₂TiR¹R², uno del R¹ y R² es uno seleccionado de un grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo de C₁-C₈, alcoxi de C₁-C₈, cicloalquilo de C₆-C₁₂, fenilo, fenoxi, arilalcoxi de C₇-C₁₀, arilalquilo de C₇-C₁₀, carboxi, -CH₂P(fenilo)₂, -CH₂Si(alquilo de C₁-C₅)₃ y -P(fenilo)₂, el Cp* es uno seleccionado de un grupo que consiste en ciclopentadienilo, fluorenilo, indenilo y sus derivados, y el derivado se forma sustituyendo al menos un hidrógeno en uno seleccionado de un grupo que consiste en el ciclopentadienilo, el fluorenilo y el indenilo, por un grupo sustituyente.

En una realización, el compuesto de titanio es un haluro de diciticlopentadienil titanio y sus derivados.

- 25 En una realización, el compuesto de titanio es uno seleccionado de un grupo que consiste en difluoruros de bis(ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(metoxi ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(ciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(etil ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(n-propil ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(n-butil ciclopentadienil)titanio y dicloruro de bis(2-etil hexil ciclopentadienil)titanio.

En una realización, el compuesto de titanio es uno seleccionado de un grupo que consiste en un diciticlopentadienil alcoxi titanio, un diciticlopentadienil alquil titanio, y un derivado de los mismos.

- 35 En una realización, el compuesto de titanio es uno seleccionado de un grupo que consiste en dimetil diciticlopentadienil titanio, dimetoxi diciticlopentadienil titanio, dimetil bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dimetoxi bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dietil diciticlopentadienil titanio, dietil bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dietoxi bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, difenoxi bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio y difenoxi bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio.

- 40 En una realización, el compuesto de titanio es uno seleccionado de un grupo que consiste en haluro de difluorenilo titanio, haluro de diindenil titanio y un derivado de los mismos

En una realización, el compuesto de titanio es uno seleccionado de un grupo que consiste de dicloruro de difluorenilo titanio, dicloruro de diindenil titanio, dicloruro de bis(dimetoxi fluorenil)titanio, difluoruro de difluorenilo titanio, difluoruro de diindenil titanio, difluoruro de bis(dimetoxi fluorenil)titanio, dibromuro de difluorenilo titanio, dibromuro de diindenil titanio, dicloruro de diindenil titanio, dibromuro de bis(dimetoxi fluorenil)titanio y dibromuro de diindenil titanio.

- 45 En una realización, el compuesto de titanio es uno seleccionado de un grupo que consiste en alcoxi difluorenilo titanio, alquil difluorenilo titanio, alcoxi diindenil titanio, alquil diindenil titanio y un derivado de los mismos.

En una realización, el compuesto de titanio es uno seleccionado de un grupo que consiste en dimetil difluorenilo titanio, dimetoxi difluorenilo titanio, dimetoxi diindenil titanio, dimetoxi bis(dimetoxi fluorenil)titanio, difenoxi difluorenilo titanio, difenoxi diindenil titanio, difenoxi bis(dimetoxi fluorenil)titanio y difenoxi diindenil titanio.

En una realización, uno del R^3 y R^5 es alquilo de $C_1\sim C_8$, uno del R^4 y R^7 es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de $C_1\sim C_8$, amida de $C_1\sim C_8$, éter de $C_1\sim C_8$ y cetona de $C_1\sim C_8$, y R^5 es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de $C_1\sim C_8$, amida de $C_1\sim C_8$, éter de $C_1\sim C_8$ y cetona de $C_1\sim C_8$.

5 En una realización, uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1\sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1\sim C_6$, y R^5 es alquilo de $C_1\sim C_8$.

En una realización, uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1\sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1\sim C_8$, y R^5 es $R^{11}R^{12}R^{13}N$ que tiene una de las siguientes dos condiciones: en el que R^{11} , R^{12} y R^{13} son alquilos de $C_1\sim C_6$, y en el que sólo uno de R^{11} , R^{12} y R^{13} es un átomo de hidrógeno, y los otros son alquilos de $C_1\sim C_6$.

10 En una realización, uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1\sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1\sim C_6$, R^5 es un éter de $R^{14}OR^{15}$, y uno del R^{14} y R^{15} es alquilo de $C_1\sim C_6$.

En una realización, uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1\sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1\sim C_6$, R^5 es una cetona de $R^{16}COR^{17}$, y uno del R^{16} y R^{17} es alquilo de $C_1\sim C_6$.

En una realización, uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1\sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1\sim C_6$, amida de $C_1\sim C_8$, éter de $C_1\sim C_8$ y cetona de $C_1\sim C_8$, el R^5 es uno de alquilo de $C_1\sim C_6$ y $R^{18}NHR^{19}$, y uno del R^{18} y R^{19} es alquilo de $C_1\sim C_4$.

15 En una realización, el alquil aluminio es $R^8R^9R^{10}Al$, y cada uno del R^8 , R^9 y R^{10} es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de $C_1\sim C_{12}$, arilo de $C_6\sim C_{12}$, un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno.

En una realización, el alquil aluminio es uno seleccionado de un grupo que consiste en trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-n-propil, triisopropil aluminio, tri-n-butil aluminio, tri-terc-butil aluminio, triisobutil aluminio, tri-n-pentil aluminio, triisopentil aluminio, tri-n-hexil aluminio, triisohexil aluminio, tri(1-metil pentil)aluminio, tri(2,5-dimetil octil)aluminio, tri(2,6-dimetil octil)aluminio, tri(2-etil hexil)aluminio, trifenil aluminio, cloruro de dietil aluminio, dicloruro de etil aluminio, cloruro de dipropil aluminio, cloruro de dibutil aluminio, cloruro de diisobutil aluminio, dicloruro de butil aluminio y una combinación de los mismos.

25 En una realización, el polímero de dieno conjugado se polimeriza mediante un método que es aquel seleccionado de un grupo que consiste en polimerización catiónica, polimerización mediante radicales libres, polimerización de coordinación y polimerización aniónica; el compuesto de titanio, el compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II) y el alquil aluminio se añaden a la disolución del polímero de dieno conjugado de manera que sean uno solo al mismo tiempo y a diferentes tiempos; una cantidad de uso del compuesto de titanio está en un intervalo de 0,001 a 50 mmoles con respecto a 100 gramos del polímero de dieno conjugado; una relación molar del compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II) al compuesto de titanio está en un intervalo de 0,1 a 50; una relación molar del alquil aluminio al compuesto de titanio está en un intervalo de 0,1 a 50; el polímero de dieno conjugado tiene un peso molecular medio ponderal en un intervalo de 1000 a 1.000.000; y el polímero de dieno conjugado incluye unidades de dieno conjugado en un intervalo en porcentaje en peso de 5% a 85%.

35 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de hidrogenación para hidrogenar un polímero de dieno conjugado, que es uno de un homopolímero formado polimerizando del dieno conjugado y un copolímero formado polimerizando el dieno conjugado y un compuesto vinil aromático. El método de hidrogenación comprende disolver el polímero de dieno conjugado, que incluye una unidad de dieno conjugado que tiene un doble enlace insaturado, en un disolvente inerte; añadir la composición de catalizador de la reivindicación 1 a la disolución del polímero de dieno conjugado, e hidrogenar el doble enlace insaturado introduciendo hidrógeno gaseoso.

40 En una realización, la etapa de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura en un intervalo de $0^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$ y a una presión en un intervalo de 1 a 90 kg/cm²; la velocidad de hidrogenación para el doble enlace insaturado es mayor que 50%; y el polímero de dieno conjugado incluye una unidad aromática vinílica que tiene un doble enlace fenílico, y la velocidad de hidrogenación del doble enlace fenílico es menor que 10%.

En una realización, la velocidad de hidrogenación para el doble enlace insaturado es mayor que 90%, y la velocidad de hidrogenación para el doble enlace fenílico es menor que 5%.

45 En una realización, el copolímero es aquel seleccionado de un grupo de un copolímero de estireno-butadieno, un copolímero de estireno-isopreno, y un copolímero de estireno-(butadieno/isopreno).

50 En una realización, el copolímero de estireno-butadieno después de la hidrogenación se convierte en un copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno, y el copolímero de estireno-isopreno después de la hidrogenación se convierte en un copolímero de estireno-etileno-propileno-estireno, y el copolímero de estireno-(butadieno/isopreno) después de la hidrogenación se convierte en un copolímero de estireno-etileno-etileno-propileno-estireno.

En una realización, el copolímero es uno de un copolímero de bloques y un copolímero al azar.

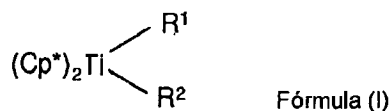
Los objetos y ventajas anteriores de la presente invención serán más fácilmente manifiestos para los expertos normalmente en la técnica después de revisar las siguientes descripciones detalladas y los dibujos que se acompañan, en los que:

La Fig. 1 es un diagrama esquemático que muestra los espectros de infrarrojos de los copolímeros de estireno-butadieno-estireno antes y después de las reacciones de hidrogenación según una realización de la presente invención.

5 La Fig. 2 es un diagrama esquemático que muestra los espectros de infrarrojos de los copolímeros de estireno-butadieno-estireno antes y después de las reacciones de hidrogenación según una realización comparativa de la presente invención.

10 La presente invención se describirá ahora más específicamente con referencia a las siguientes realizaciones. Se ha de señalar que las siguientes descripciones de realizaciones preferidas de esta invención se presentan aquí con fines ilustrativos y descriptivos solamente; no se pretende ser exhaustivos o estar limitados por la forma precisa descrita.

La presente invención proporciona la composición de catalizador de hidrogenación que contiene los catalizadores (a), (b) y (c), en la que el catalizador (a) incluye un compuesto de titanio de la fórmula (I) y una de sus mezclas:



15 en la que R^1 y R^2 son sustituyentes idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo de $\text{C}_1\sim\text{C}_8$, alcoxi de $\text{C}_1\sim\text{C}_8$, cicloalquilo de $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$, fenilo, fenoxi, arilalcoxi de $\text{C}_7\sim\text{C}_{10}$, arilalquilo de $\text{C}_7\sim\text{C}_{10}$, carboxi, $-\text{CH}_2\text{P}(\text{fenilo})_2$, $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{alquilo de } \text{C}_1\sim\text{C}_5)_3$ y $-\text{P}(\text{fenilo})_2$; y Cp^* es uno seleccionado del grupo que consiste en fluorenilo, indenilo, ciclopentadienilo y sus derivados. Aquí, los derivados son anillo de fluorenilo, indenilo o ciclopentadienilo, en los que uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen por el grupo o grupos sustituidos.

20 En la presente invención, por ejemplo, Cp^* puede ser $\text{C}^5\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}$ (ciclopentadienilo y sus derivados), en el que R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} y R^{15} pueden ser sustituyentes iguales o diferentes, y son aquellos seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, carboxilo, $-\text{CH}_2\text{P}(\text{fenilo})_2$, $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{alquilo de } \text{C}_1\sim\text{C}_5)_3$ y $-\text{P}(\text{fenilo})_2$.

25 Con respecto al catalizador (a) de la fórmula (I), un haluro de bis(ciclopentadienilo y un derivado del mismo)titanio usado de forma adecuada en la presente invención puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en difluoruros de bis(ciclopentadienil)titanio, dicloruros de bis(ciclopentadienil)titanio, difluoruros de bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, difluoruros de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruros de bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruros de bis(dimetoxi ciclopentadienil)titanio, dicloruros de bis(2,4-dietil fosfina ciclopentadienil)titanio, dibromuros de bis(ciclopentadienil)titanio, dibromuros de bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dibromuros de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruros de bis(etil ciclopentadienil)titanio, dicloruros de bis(n-propil ciclopentadienil)titanio, dicloruros de bis(n-butil ciclopentadienil)titanio, y dicloruros de bis(2-etil hexil ciclopentadienil)titanio. Con respecto al catalizador (a) de la fórmula (I), el compuesto alcoxi o alquilo de bis(ciclopentadienilo y un derivado del mismo)titanio usado de forma adecuada en la presente invención puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil bis(ciclopentadienil)titanio, dimetoxi bis(ciclopentadienil)titanio, dimetoxi bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dimetoxi bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dimetoxi bis(ciclopentadienil)titanio, dimetoxi bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dimetoxi bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, difenoxi bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, y difenoxi bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio.

40 Con respecto al catalizador (a) de la fórmula (I), el haluro de bis(fluorenilo, indenilo y un derivado de los mismos)titanio usado de forma adecuada en la presente invención puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en dicloruros de bis(1-fluorenil)titanio, dicloruros de bis(1-indenil)titanio, dicloruros de bis(dimetoxi fluorenil)titanio, dicloruros de bis(indenil)titanio, difluoruros de bis(fluorenil)titanio, difluoruros de bis(indenil)titanio, difluoruros de bis(dimetoxi fluorenil)titanio, difluoruros de bis(indenil)titanio, dibromuros de bis(fluorenil)titanio, dibromuros de bis(indenil)titanio, bis(dimetoxi fluorenil)titanio, dibromuros de bis(indenil)titanio. Con respecto al catalizador (a) de la fórmula (I), el compuesto alcoxi o alquilo de haluro de bis(fluorenilo, indenilo y un derivado del mismo)titanio usado de forma adecuada en la presente invención puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil bis(fluorenil)titanio, dimetoxi bis(fluorenil)titanio, dimetoxi bis(indenil)titanio, dimetoxi bis(dimetoxi fluorenil)titanio, difenoxi bis(fluorenil)titanio, difenoxi bis(indenil)titanio, difenoxi bis(dimetoxi fluorenil)titanio, y difenoxi bis(indenil)titanio. Aquí, los derivados son anillo de fluorenilo, indenilo o ciclopentadienilo, en los que uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen por el grupo o grupos sustituidos. El grupo sustituido se puede seleccionar del grupo que consiste en metilo, metoxi, p-terc-butilfenilo, pentafluorofenilo, trifluorofenilo, difluorofenilo, o 3,5-(terc-butil)-4-metoxifenilo. Un ejemplo preferido del catalizador (a) es dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio.

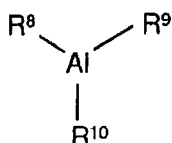
50 El catalizador (b) de la presente invención es un compuesto con una estructura de Fórmula (II):

bis(diisopropoxi metil silil)etano, bis(diisopropoxi metil silil)hexano, bis(diisopropoxi metil silil propil)amina, bis(diisopropoxi etil silil)etano, bis(diisopropoxi etil silil)hexano, o bis(diisopropoxi etil silil propil)amina.

5 En una realización, cuando $n = 2$ y $m = 3$, el catalizador (b) con la estructura de fórmula (II) puede ser (dimetoxi metil silil)(trimetoxi silil)etano, (dimetoxi metil silil)(trimetoxi silil)hexano, [(dimetoxi metil silil)propil]-[(trimetoxi silil)propil]amina, (dimetoxi etil silil)(trimetoxi silil)etano, (dimetoxi etil silil)(trimetoxi silil)hexano, [(dimetoxi etil silil)propil]-[(trimetoxi silil)propil]amina, (dietoxi metil silil)(trietoxi silil)etano, (dietoxi metil silil)(trietoxi silil)hexano, [(dietoxi metil silil)propil]-[(trietoxi silil)propil]amina, (dietoxi etil silil)(trietoxi silil)etano, (dietoxi etil silil)(trietoxi silil)hexano, [(dietoxi etil silil)propil]-[(trietoxi silil)propil]amina, (dipropoxi metil silil)(tripropoxi silil)etano, (dipropoxi metil silil)(tripropoxi silil)hexano, [(dipropoxi metil silil)propil]-[(tripropoxi silil)propil]amina, (dipropoxi etil silil)(tripropoxi silil)etano, (dipropoxi etil silil)(tripropoxi silil)hexano, o [(dipropoxi etil silil)propil]-[(tripropoxi silil)propil]amina.

En una realización, cuando $n = 3$ y $m = 3$, el catalizador (b) con la estructura de fórmula (II) puede ser bis(trimetoxi silil)etano, bis(trimetoxi silil)hexano, bis(trimetoxi silil propil)amina, bis(trietoxi silil)etano, bis(trietoxi silil)hexano, bis(trietoxi silil propil)amina, bis(tripropoxi silil)etano, bis(tripropoxi silil)hexano, bis(tripropoxi silil propil)amina, bis(triisopropoxi silil)etano, bis(triisopropoxi silil)hexano, bis(triisopropoxi silil propil)amina.

15 El catalizador (c) de la presente invención es un compuesto de alquil aluminio con una estructura de Fórmula (III):



Fórmula (III)

en la que R^8 , R^9 y R^{10} son sustituyentes idénticos o diferentes y son aquellos seleccionados del grupo que consiste en alquilo de C_1 - C_{12} , arilo de C_6 - C_{12} , un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno.

20 Según la composición de catalizador de hidrogenación de la presente invención, el catalizador (c) en la misma puede ser trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-n-propil aluminio, triisopropil aluminio, tributil aluminio, tri(sec-butil)aluminio, tri(isobutil)aluminio, tri(n-pentil)aluminio, tri(isopentil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(isohexil)aluminio, tri(1-metil pentil)aluminio, tri(2,5-dimetil octil)aluminio, tri(2,6-dimetil octil)aluminio, trifenil aluminio, cloruro de dietil aluminio, dicloruro de etil aluminio, cloruro de tripropil aluminio, cloruro de dibutil aluminio, cloruro de diisobutil aluminio o dicloruro de butil aluminio.

25 La hidrogenación de la presente invención implica poner en contacto el polímero de dieno conjugado disuelto en un disolvente orgánico inerte o en un disolvente orgánico inerte mezclado con un compuesto polar de éter y/o de amina con hidrógeno en presencia de la composición de catalizador de hidrogenación de la presente invención. De este modo, los dobles enlaces insaturados en las unidades de dieno conjugado del polímero de dieno conjugado se hidrogenan de forma selectiva. La composición de catalizador de hidrogenación de la presente invención incluye
30 composiciones de catalizador de hidrogenación (a), (b) y (c) como se mencionan anteriormente. Específicamente, por ejemplo, se introduce hidrógeno gaseoso en el polímero de dieno conjugado. Después, se lleva a cabo el método de agitación o explosión para permitir el contacto completo entre el hidrógeno y el polímero de dieno conjugado. La hidrogenación se puede realizar en métodos discontinuos o continuos.

35 La secuencia de la adición de los catalizadores de hidrogenación (a), (b) y (c) no está restringida. Por ejemplo, el catalizador (b) se puede añadir en primer lugar a la disolución polimérica, y después se añade una disolución mixta de los catalizadores (a) y (c). Como alternativa, el catalizador (b) se puede añadir en primer lugar a la disolución polimérica, seguido de la disolución del catalizador (a) y de la disolución del catalizador (c), respectivamente. Cuando se añaden todos los catalizadores a la disolución polimérica, que se almacena en el entorno de gas inerte. La composición de catalizador todavía tiene actividad relativamente buena, incluso después del almacenamiento
40 durante un tiempo prolongado. Por lo tanto, la composición de catalizador de la presente invención satisface de forma adecuada los requisitos de la producción en masa industrial.

Según la presente invención, el disolvente orgánico inerte para disolver los catalizadores de hidrogenación y el polímero de dieno conjugado puede ser un compuesto de hidrocarburo lineal o ramificado, tal como pentano, hexano, heptano, octano y similar, o puede ser un compuesto de hidrocarburo cíclico tal como ciclohexano, cicloheptano, y metil heptano. Los ejemplos más adecuados son ciclohexano y n-hexano. Como alternativa, el disolvente orgánico inerte puede ser un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno y etil benceno.

45 La preparación de los catalizadores (a), (b) y (c) se debería de realizar en gas inerte y bajo contenido de agua. El gas inerte se refiere a helio, neón, nitrógeno, que no participa en la hidrogenación. El aire, el oxígeno o una atmósfera con un contenido elevado de agua oxidarán o descompondrán los catalizadores de hidrogenación, y
50 provocarán la desactivación de los catalizadores. En la condición en la que se premezcla el catalizador, la temperatura está preferiblemente en el intervalo de 0°C a 200°C . El catalizador se desactivaría a mayor temperatura, pero la capacidad de hidrogenación se perderá puesto que la actividad del catalizador sería demasiado baja a temperatura demasiado baja.

Según la presente invención, los polímeros de dieno conjugado a hidrogenar en la presente invención se pueden producir mediante los siguientes métodos, tales como polimerización aniónica, polimerización catiónica, polimerización mediante radicales libres, polimerización de complejos, polimerización en disolución, y polimerización en emulsión. Es preferible usar un compuesto de litio orgánico como iniciador para la catálisis para obtener un polímero vivo, que contiene un ion carbono-litio en el extremo terminal de la cadena de la molécula. Por lo tanto, cuando se añade además el monómero, la polimerización puede transcurrir adicionalmente para hacer crecer a la cadena de la molécula. Los ejemplos de compuestos de monolitio para tales compuestos orgánicos de litio son n-propil litio, iso-propil litio, n-butil litio, iso-butil litio, terc-butil litio, n-pentil litio, fenil-litio y toliil litio. Los ejemplos de hidrocarburos de dilitio son 1,4-dilitio-n-butano, 1,5-dilitio-pentano, 1,2-dilitio-difenil etano, 1,4-dilitio-1,1,4,4-tetrafenil butano, 1,3- o 1,4-bis(1-litio-3-metil pentil)benceno y una combinación de los mismos. La cantidad de dicho compuesto orgánico de litio se puede determinar, dependiendo del peso molecular deseado del polímero.

La expresión "polímero de dieno conjugado", usada en la presente invención, significa un homopolímero o un copolímero de un dieno conjugado. Los polímeros anteriores contienen un grupo activo o un grupo no activo en el extremo terminal de la cadena de la molécula. El grupo activo puede ser un radical libre sobre carbono, grupo aniónico de ion de carbono metal alcalino o grupo catiónico sobre el carbono. El copolímero de un dieno conjugado puede ser un copolímero al azar, de bloques o de injerto con dos o más tipos de dienos conjugados, o puede ser un copolímero al azar, de bloques o de injerto de al menos un tipo de monómero de dieno conjugado y al menos un tipo de hidrocarburo vinil aromático.

Los monómeros de dieno conjugado usados de forma adecuada en la presente invención pueden ser el dieno conjugado que contiene 4 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos representativos incluyen 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, 3-butil-1,3-octadieno y una mezcla de los mismos, en los que el 1,3-butadieno, isopreno y una mezcla de 1,3-butadieno e isopreno son monómeros de dieno conjugado preferidos en la presente invención.

El copolímero de estireno-butadieno hidrogenado, usado adecuadamente en la presente invención, puede ser un copolímero de bloques de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) o un copolímero al azar hidrogenado de estireno-etileno-butileno-caucho (HSBR). El copolímero hidrogenado de estireno-isopreno, usado adecuadamente en la presente invención, puede ser un copolímero de bloques de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS) o un copolímero al azar hidrogenado de estireno-isopreno-caucho (HSIBR). El copolímero hidrogenado de estireno-(butadieno/isopreno), usado adecuadamente en la presente invención, puede ser un copolímero de bloques o al azar de estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS).

Los polímeros de dieno conjugado de la presente invención pueden tener un peso molecular medio numérico de 1000 a 1.000.000. El contenido de las unidades de dieno conjugado en el copolímero de dieno conjugado está en el intervalo de 5% a 85%.

Cuando se hidrogena el copolímero de dieno conjugado/hidrocarburo vinil aromático, se obtiene un elastómero termoplástico o copolímero al azar de valor elevado. Los monómeros de hidrocarburos aromáticos usados adecuadamente en la presente invención incluyen estireno, terc-butil estireno, α -metil estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, divinil benceno, 1,1-difenil etileno, vinil naftaleno, N,N-dimetil-p-aminoetil estireno y N,N-dietil-p-aminoetil estireno, preferiblemente estireno. Los ejemplos representativos copolímero de dieno conjugado/hidrocarburo vinil aromático incluyen (1) copolímero de butadieno-estireno, (2) copolímero de isopreno-estireno, y (3) copolímero de butadieno-isopreno-estireno.

Además, se puede añadir un compuesto de amina terciaria o compuesto de éter al sistema de polímero de dieno conjugado a fin de incrementar el contenido etilénico del dieno conjugado. Los compuestos adecuados incluyen compuestos de amina terciaria en general, tetrahidrofurano y éter dietílico.

Con respecto a 100 g del polímero de dieno conjugado, son suficientes 0,0001 a 50 milimoles del catalizador de hidrogenación (a). Perderá eficiencia económica, y el procedimiento para la eliminación del catalizador es necesario cuando se usan más de 50 milimoles. Preferiblemente, el catalizador de hidrogenación (a) se añade en una cantidad de 0,001 a 50 milimoles con respecto a 100 g del polímero de dieno conjugado.

Preferiblemente, la relación molar del catalizador de hidrogenación (b) al catalizador de hidrogenación (a) está en el intervalo de 0,1 a 50. Si la relación molar es menor que 0,1, el catalizador de hidrogenación no puede incrementar eficientemente la actividad de hidrogenación, de este modo la hidrogenación se puede detener en la etapa posterior, y no se puede obtener la meta ideal. Si la relación molar es mayor que 50, el catalizador se debe eliminar, y se produce fácilmente una reacción secundaria innecesaria e impide la hidrogenación. La relación molar preferida del catalizador de hidrogenación (b) al catalizador de hidrogenación (a) está en el intervalo de 0,1 a 50.

Preferiblemente, la relación molar del catalizador de hidrogenación (c) al catalizador de hidrogenación (a) está en el intervalo de 0,1 a 50. Si la relación molar es menor que 0,1, el catalizador (a) no se puede activar, y la conversión de hidrogenación es pobre. Si la relación molar es mayor que 50, se generan productos secundarios innecesarios, la

conversión de hidrogenación se detendrá rápidamente, y es necesario el procedimiento posterior para la eliminación del catalizador.

La reacción de hidrogenación de la presente invención se puede llevar a cabo a una temperatura de 0°C a 200°C. Si la temperatura de reacción es menor que 0°C, la velocidad de la reacción es demasiado lenta, y se debe incrementar la cantidad del catalizador (a) frente a la eficiencia económica. Si la temperatura de reacción es mayor que 200°C, el catalizador se desactivará, y de este modo disminuye la actividad catalítica. También, se produce fácilmente una reacción secundaria, el polímero se puede descomponer, y se puede producir gelificación. Preferiblemente, la temperatura de hidrogenación es 40°C a 150°C.

La hidrogenación se puede llevar a cabo preferiblemente a la presión de hidrógeno de 1 kg/cm² a 90 kg/cm². Cuando la presión de hidrógeno es menor que 1 kg/cm², la velocidad de reacción no es tan obvia. Cuando la presión de hidrógeno es mayor que 90 kg/cm², la temperatura se elevará rápidamente, y la hidrogenación se detendrá rápidamente. El intervalo más preferido para la presión de hidrógeno es 2 kg/cm² a 50 kg/cm². La cantidad de catalizador se puede disminuir incrementando la presión de hidrógeno a las condiciones de hidrogenación anteriores. A fin de disminuir la cantidad de catalizador, es preferible realizar la hidrogenación a una mayor presión de hidrógeno.

Según la presente invención, el tiempo de hidrogenación puede ser varios segundos a 40 horas. El intervalo adecuado se puede ajustar mediante las condiciones de reacción tales como la relación de los catalizadores, la presión de hidrógeno, y la temperatura de hidrogenación.

Según la presente invención, la cantidad de la composición de catalizador, la presión del hidrógeno y la temperatura de la hidrogenación se pueden ajustar a fin de lograr la conversión de hidrogenación deseada de los dobles enlaces en el polímero de dieno conjugado. Usando la composición de catalizador de la presente invención para hidrogenar el copolímero de dieno conjugado/hidrocarburo vinil aromático, se hidrogena al menos 50%, incluso mayor que 90%, de los dobles enlaces insaturados en las unidades de dieno conjugado. Por el contrario, se hidrogenan menos de 10%, e incluso menos de 3%, de los dobles enlaces en el anillo aromático (tal como anillo bencénico) de las unidades de hidrocarburo vinil aromático. Es decir, la composición de catalizador de la presente invención tiene una selectividad catalítica relativamente buena. La conversión de hidrogenación para las unidades de dieno conjugado se puede detectar mediante análisis del espectro de IR, y la conversión de hidrogenación para las unidades de hidrocarburo vinil aromático se puede detectar mediante análisis de espectro de UV, que se puede referir a la patente U.S. nº 4.501.857.

La disolución polimérica obtenida tras la hidrogenación usando la composición de catalizador de hidrogenación de la presente invención se puede coagular añadiendo un disolvente polar. Tal disolvente polar es un mal disolvente para el polímero hidrogenado, tal como metanol o acetona. Como alternativa, la disolución polimérica hidrogenada se puede verter en agua caliente y se puede agitar, para evaporar los disolventes, o la disolución polimérica hidrogenada se puede calentar directamente para evaporar el disolvente para separar los polímeros hidrogenados.

Según la presente invención, el polímero de dieno conjugado se puede hidrogenar con éxito usando una pequeña cantidad de una composición de catalizador de hidrogenación con actividad relativamente elevada. Puesto que la mayoría del catalizador se separa del polímero o se descompone durante el procedimiento de separación del polímero. Por lo tanto, no hay necesidad de lavar o eliminar el catalizador del polímero hidrogenado.

En lo siguiente se describe una característica específica de la composición de catalizador de la presente invención. El catalizador (b) en la presente invención es un silano completamente sustituido con las estructuras Si-R y Si-OR, no contiene ningún hidrógeno unido a Si, de este modo apenas se puede hidrolizar o hacer reaccionar con el grupo funcional con fuerte polaridad, se puede almacenar a la temperatura ambiente, y puede servir adecuadamente como un agente auxiliar de la catálisis para la reacción de hidrogenación. Además, el catalizador (b) se puede combinar con otros catalizadores para estabilizar otros catalizadores y potenciar su actividad catalítica. Por lo tanto, cuando la composición de catalizador de la presente invención se añade al polímero de dieno conjugado, la disolución se puede almacenar durante un período de tiempo en el entorno de gas inerte, generalmente más de 30 minutos, y todavía tiene una actividad catalítica elevada con una buena reproducibilidad. Otra característica es que la composición de catalizador de la presente invención tiene todavía una elevada actividad de hidrogenación a temperatura elevada. Además, la composición de catalizador de la presente invención no pierde la actividad catalítica a una temperatura elevada de reacción de hidrogenación. Por lo tanto, es muy adecuada para la producción comercial en masa.

La presente invención se describirá ahora más específicamente con referencia a las siguientes realizaciones. Se ha de señalar que las siguientes descripciones de realizaciones preferidas de esta invención se presentan aquí con fines solamente ilustrativos y descriptivos; no se pretende que ser exhaustivo o estar limitado por la forma precisa descrita.

REALIZACIÓN 1: Preparación del copolímero de SBS

Se cargaron 5400 g de ciclohexano, 7,4 milimoles de n-butil litio y 252 milimoles de tetrahidrofurano (THF) en 10 l de un calentador equipado con un agitador. Después, se añadieron 96 g de estireno, y la polimerización se llevó a cabo

a 45°C. Después, tras la polimerización, se añadieron a la reacción 400 g de 1,3-butadieno. Después de la reacción, se añadieron 96 g de estireno para una polimerización posterior, y la disolución se colocó dentro del tanque cerrado con nitrógeno. Se repitieron las mismas etapas de polimerización anteriores, y los agentes reaccionantes se colocaron dentro del mismo tanque cerrado con nitrógeno. Después de mezclar, se puede obtener una disolución de copolímero de tribloques de SBS (estireno-butadieno-estireno) con un contenido de sólidos de 9,7% y un peso molecular medio ponderal de 230.000.

REALIZACIÓN 2

Se transfirieron 1000 g de la disolución polimérica del copolímero de tribloques de SBS preparado en la Realización 1 a una cámara de hidrogenación resistente a la presión, y se mantuvo bajo gas nitrógeno. Se disolvieron 0,11 milimoles de bis(trimetoxi siliil)hexano en 10 ml de ciclohexano a temperatura ambiente, se mezclaron 0,11 milimoles de bis(trimetoxi siliil)hexano y 0,16 milimoles de n-butil litio en 10 ml de ciclohexano en una caja con guantes, y se mezclaron 0,055 milimoles de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio y 0,66 milimoles de triisobutil aluminio en 20 ml de ciclohexano. Las disoluciones anteriores se añadieron a la disolución de copolímero de SBS. Se alimentó hidrógeno a una presión de 25 kg/cm² para llevar a cabo la hidrogenación a 100°C.

La Fig. 1 muestra los espectros de IR del copolímero de SBS antes y después de la hidrogenación. Se puede observar que en el espectro del copolímero de tribloques de SBS antes de la hidrogenación, el doble enlace trans está presente en los picos con los números de onda de 968 cm⁻¹ y 995 cm⁻¹, y los dobles enlaces del grupo 1,2-vinilo están presentes en el pico con el número de onda de 912 cm⁻¹. Después de una hora de hidrogenación, se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 87,5%. Después de 5 horas de hidrogenación, se puede observar que los picos anteriores desaparecen obviamente, se midió la conversión de hidrogenación (la conversión de hidrogenación del doble enlace insaturado de la unidad de 1,3-butadieno) que es 95,2%. En la Tabla 1 se resumen los datos de la hidrogenación.

REALIZACIÓN 3

Se transfirieron 1000 g de la disolución polimérica del copolímero de tribloques de SBS preparado en la Realización 1 a una cámara de hidrogenación resistente a la presión, y se mantuvo bajo gas nitrógeno. Se disolvieron 0,11 milimoles de bis(trimetoxi siliil)hexano en 10 ml de ciclohexano, se disolvieron 0,055 milimoles de bis(ciclopentadienil)dimetoxi titanio en 10 ml de ciclohexano, y se disolvieron 0,66 milimoles de trietil aluminio en 10 ml de ciclohexano a temperatura ambiente. Las disoluciones anteriores se añadieron a la disolución de copolímero de SBS. Se alimentó hidrógeno a una presión de 25 kg/cm² para llevar a cabo la hidrogenación a 100°C. Después de una hora de hidrogenación, se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 87,5%. Después de 2 horas, se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 98%. En la Tabla 1 se resumen los datos de la hidrogenación.

REALIZACIÓN 4

Al igual que el mismo método de la Realización 3, se disolvieron 0,11 milimoles de bis(diutoxi metil siliil)etano en 10 ml de ciclohexano a temperatura ambiente, se dispersaron 0,055 milimoles de bis(ciclopentadienil)difenil titanio en 10 ml de ciclohexano, y se disolvieron 0,66 milimoles de diisobutil aluminio en 10 ml de ciclohexano. Las disoluciones anteriores se añadieron a la disolución de copolímero de SBS. Se alimentó hidrógeno a la presión de 25 kg/cm² para llevar a cabo la hidrogenación a 100°C. Después de una hora de hidrogenación, se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 94,3%. Después de 2 horas, se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 98,5%. En la Tabla 1 se resumen los datos de la hidrogenación.

REALIZACIÓN 5

Se repitieron los mismos procedimientos descritos en la Realización 3, excepto que se sustituyó bis(trimetoxi siliil)hexano por 0,11 milimoles de bis(trimetoxi siliil propil)amina disuelta en 10 ml de ciclohexano. Además, se disolvieron 0,055 milimoles de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio en 10 ml de ciclohexano, y se disolvieron 0,66 milimoles de triisobutil aluminio en 10 ml de ciclohexano. Las disoluciones anteriores se añadieron a la disolución de copolímero de SBS. Se alimentó hidrógeno a la presión de 25 kg/cm² para llevar a cabo la hidrogenación a 100°C. Después de una hora, se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 93,5%. Después de 2 horas, se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 93,5%. En la Tabla 1 se resumen los datos de la hidrogenación.

REALIZACIÓN 6

Al igual que el mismo método descrito en la Realización 3, se disolvieron 0,11 milimoles de bis(trimetoxi siliil)hexano en 10 ml de ciclohexano. Además, se disolvieron 0,055 milimoles de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio en 10 ml de ciclohexano, y se disolvieron 0,33 milimoles de trietil aluminio en 10 ml de ciclohexano. Las disoluciones anteriores se añadieron a la disolución de copolímero de SBS. Se alimentó hidrógeno a la presión de 25 kg/cm² para llevar a cabo la hidrogenación a 120°C. Después de una hora, se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 84,9%. Después de 5 horas, se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 91,1%. En la Tabla 1 se resumen los datos de la hidrogenación.

REALIZACIÓN 1 COMPARATIVA

Se repitieron los mismos procedimientos descritos en la Realización 3, excepto que no se añadió bis(trimetoxi siliil)hexano. Se dispersaron 0,055 milimoles de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio en 10 ml de ciclohexano, y se disolvieron 0,33 milimoles de triisobutil aluminio en 10 ml de ciclohexano. Las disoluciones anteriores se añadieron a la disolución de copolímero de SBS. Se alimentó hidrógeno a la presión de 25 kg/cm² para llevar a cabo la hidrogenación a 100°C.

La Fig. 2 muestra los espectros de IR del copolímero de SBS antes y después de la hidrogenación. Se puede observar que en el espectro del copolímero de tribloques de SBS antes de la hidrogenación, el doble enlace trans está presente en los picos con los números de onda de 968 cm⁻¹ y 995 cm⁻¹, y el doble enlace del grupo 1,2-vinilo está presente en el pico con el número de onda de 912 cm⁻¹. Después de una hora de hidrogenación, se puede observar que los picos en 995 cm⁻¹ y 912 cm⁻¹ han disminuido, pero el pico en 968 cm⁻¹ casi no ha cambiado. En ese momento, se midió la conversión de hidrogenación que era 23%. Los datos de hidrogenación se resumen en la Tabla 1.

REALIZACIÓN 2 COMPARATIVA

Se transfirieron 1000 g de la disolución polimérica del copolímero de tribloques de SBS preparado en la Realización 1 a una cámara de hidrogenación resistente a la presión. El copolímero de SBS se alimentó con hidrógeno y se agitó durante 30 minutos. Se repitieron los mismos procedimientos descritos en la Realización 3, excepto que se sustituyó bis(trimetoxi siliil)hexano por 0,22 milimoles de n-butil litio. Se dispersaron 0,055 milimoles de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio en 10 ml de ciclohexano, y se disolvieron 0,44 milimoles de triisobutil aluminio en 10 ml de ciclohexano. Las disoluciones anteriores se añadieron a la disolución de copolímero de SBS. Se alimentó hidrógeno a la presión de 25 kg/cm² para llevar a cabo la hidrogenación a 100°C. Se midió la conversión de hidrogenación hasta alcanzar 15% después de 30 minutos, y alcanzar 24% después de una hora.

Tabla 1

Realización nº	Dobles enlaces trans residuales (%)	Dobles enlaces 1,2-vinílicos residuales (%)	Conversión de hidrogenación de 1,3-butadieno (%)	conversión de hidrogenación del anillo bencénico (%)
Realización 2	3,5	0,3	95,2	<5
Realización 3	1,5	0,2	98,0	<5
Realización 4	1,1	0,2	98,5	<5
Realización 5	2,4	0,3	96,5	<5
Realización 6	7,2	0,7	91,1	<5
Real. 1 comp.	75,5	1,5	23,0	<5
Real. 2 comp.	74,4	1,6	24,0	<5

A partir de la Tabla 1, al hidrogenar un polímero de dieno conjugado usando las composiciones de catalizador de la presente invención, los porcentajes de los dobles enlaces trans residuales y los dobles enlaces 1,2-vinílicos residuales son menores que 9% y 5%, respectivamente, y el porcentaje de la conversión de hidrogenación de 1,3-butadieno es mayor que 89%. Por otro lado, los porcentajes de los dobles enlaces trans residuales y los dobles enlaces 1,2-vinílicos residuales para las Realizaciones 1 y 2 Comparativas son mucho mayores que aquellos para las Realizaciones 1-6, puesto que las composiciones de catalizador de las Realizaciones 1 y 2 Comparativas no incluyen el catalizador (b) de la presente invención, y los porcentajes para la conversión de hidrogenación de 1,3-butadieno para las Realizaciones 1 y 2 Comparativas son menores que 25%.

En consecuencia, la presente invención proporciona una composición de catalizador para la hidrogenación con éxito de polímeros de dieno conjugado usando una pequeña cantidad de una composición de catalizador de hidrogenación con una capacidad catalítica de hidrogenación relativamente elevada. El catalizador (b) en la presente invención es un silano totalmente sustituido con las estructuras sustituyentes Si-R y Si-OR, apenas se puede hacer reaccionar con oxígeno, y se puede combinar con los otros catalizadores para estabilizar la composición de catalizador de hidrogenación y potenciar la actividad catalítica de los otros catalizadores. La composición de catalizador de la presente invención se puede almacenar durante un período de tiempo prolongado, y mantiene buena estabilidad y reproducibilidad para la actividad catalítica, y en consecuencia se puede satisfacer con éxito la elevada eficiencia económica. Además, la composición de catalizador de la presente invención puede tener una actividad de hidrogenación muy elevada a lo largo de un intervalo bastante amplio de temperaturas. En varias

realizaciones de la presente invención, la temperatura de reacción catalítica puede alcanzar 100°C, y la temperatura preferida de la reacción de hidrogenación está en el intervalo de 40°C a 150°C. Además, la composición de catalizador de la presente invención no perderá la actividad catalítica bajo calor elevado de la reacción de hidrogenación, y por lo tanto es muy adecuada para los requisitos de funcionamiento de la producción continua industrial.

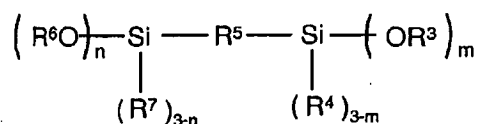
5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador para hidrogenar un polímero de dieno conjugado, que es uno de un homopolímero formado por el dieno conjugado y un copolímero formado por el dieno conjugado y un vinil aromático, caracterizada por que comprende:

5 un compuesto de titanio;

un compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II):



Fórmula (II)

10 en la que el R^5 es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de $C_1 \sim C_{12}$, alquenilo de $C_1 \sim C_{12}$, amida de $C_1 \sim C_{12}$, éter de $C_1 \sim C_{12}$, cetona de $C_1 \sim C_{12}$ y éster de $C_1 \sim C_{12}$, uno del R^3 y R^6 es uno de alquilo de $C_1 \sim C_{12}$ y alquenilo de $C_1 \sim C_{12}$, uno del R^4 y R^7 es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de $C_1 \sim C_{12}$, alquenilo de $C_1 \sim C_{12}$, amida de $C_1 \sim C_{12}$, éter de $C_1 \sim C_{12}$, cetona de $C_1 \sim C_{12}$ y éster de $C_1 \sim C_{12}$, n y m son números naturales, $n \leq 3$, y $m \leq 3$; y

un alquil aluminio.

15 2. Una composición de catalizador según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto de titanio es $(Cp^*)_2TiR^1R^2$, uno del R^1 y R^2 es uno seleccionado de un grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo de $C_1 \sim C_8$, alcoxi de $C_1 \sim C_8$, cicloalquilo de $C_6 \sim C_{12}$, fenilo, fenoxi, arilalcoxi de $C_7 \sim C_{10}$, arilalquilo de $C_7 \sim C_{10}$, carboxi, $-CH_2P(\text{fenilo})_2$, $-CH_2Si(\text{alquilo de } C_1 \sim C_5)_3$ y $-P(\text{fenilo})_2$, el Cp^* es uno seleccionado de un grupo que consiste en ciclopentadienilo, fluorenilo, indenilo y sus derivados, y el derivado se forma sustituyendo al menos un hidrógeno en uno seleccionado de un grupo que consiste en el ciclopentadienilo, el fluorenilo y el indenilo, con un grupo sustituyente.

20 3. Una composición de catalizador según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto de titanio incluye uno seleccionado de un grupo que consiste en haluro de dicitlopentadienil titanio, dicitlopentadienil alcoxi titanio, dicitlopentadienil alquil titanio, haluro de difluorenil titanio, haluro de diindenil titanio, alcoxi difluorenil titanio, alquil difluorenil titanio, alcoxi diindenil titanio, alquil diindenil titanio, y sus derivados.

25 4. Una composición de catalizador según la reivindicación 3, caracterizada por que el compuesto de titanio incluye uno seleccionado de un grupo que consiste en difluoruros de bis(ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(metoxi ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(ciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(etil ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(n-propil ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(n-butil ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(2-etil hexil ciclopentadienil)titanio, dimetil dicitlopentadienil titanio, dimetoxi dicitlopentadienil titanio, dimetil bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dimetoxi bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dietil dicitlopentadienil titanio, dietil bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, dietoxi bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, difenoxi bis(2,4-difenil fosfina ciclopentadienil)titanio, difenoxi bis(2,4-dimetil fosfina ciclopentadienil)titanio, dicloruro de difluorenil titanio, dicloruro de diindenil titanio, dicloruro de bis(dimetoxi fluorenil)titanio, difluoruro de difluorenil titanio, difluoruro de diindenil titanio, difluoruro de bis(dimetoxi fluorenil)titanio, dibromuro de difluorenil titanio, dibromuro de diindenil titanio, dicloruro de diindenil titanio, dibromuro de bis(dimetoxi fluorenil)titanio, dibromuro de diindenil titanio, dimetil difluorenil titanio, dimetoxi difluorenil titanio, dimetoxi diindenil titanio, dimetoxi bis(dimetoxi fluorenil)titanio, difenoxi difluorenil titanio, difenoxi diindenil titanio, difenoxi bis(dimetoxi fluorenil)titanio y difenoxi diindenil titanio.

5. Una composición de catalizador según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto que tiene la estructura de Fórmula (II) es uno seleccionado de un grupo que consiste en:

45 un compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II), en la que uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1 \sim C_8$, uno del R^4 y R^7 es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de $C_1 \sim C_8$, amida de $C_1 \sim C_8$, éter de $C_1 \sim C_8$ y cetona de $C_1 \sim C_8$, y el R^5 es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de $C_1 \sim C_8$, amida de $C_1 \sim C_8$, éter de $C_1 \sim C_8$ y cetona de $C_1 \sim C_8$;

un compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II), en la que uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1 \sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1 \sim C_6$, y el R^5 es alquilo de $C_1 \sim C_8$;

50 un compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II), en el que uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1 \sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1 \sim C_6$, el R^5 es un éter de $R^{14}OR^{15}$, y uno del R^{14} y R^{15} es alquilo de $C_1 \sim C_8$;

un compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II), en el que uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1\sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1\sim C_6$, el R^5 es una cetona de $R^{16}COR^{17}$, y uno del R^{16} y R^{17} es alquilo de $C_1\sim C_6$; y

un compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II), en el que uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1\sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1\sim C_6$, amida de $C_1\sim C_8$, éter de $C_1\sim C_8$ y cetona de $C_1\sim C_8$, el R^5 es uno de alquilo de $C_1\sim C_6$ y $R^{18}NHR^{19}$, y uno del R^{18} y R^{19} es alquilo de $C_1\sim C_4$.

5

6. Una composición de catalizador según la reivindicación 1, caracterizada por que uno del R^3 y R^6 es alquilo de $C_1\sim C_4$, uno del R^4 y R^7 es alquilo de $C_1\sim C_6$, y el R^5 es $R^{11}R^{12}R^{13}N$ que tiene una de las siguientes dos condiciones:

en el que R^{11} , R^{12} y R^{13} son alquilos de $C_1\sim C_6$; y

en el que sólo uno del R^{11} , R^{12} y R^{13} es un átomo de hidrógeno, y los otros son alquilos de $C_1\sim C_6$.

10

7. Una composición de catalizador según la reivindicación 1, caracterizada por que el alquil aluminio es $R^8R^9R^{10}Al$, y cada uno de R^8 , R^9 y R^{10} es uno seleccionado de un grupo que consiste en alquilo de $C_1\sim C_{12}$, arilo de $C_6\sim C_{12}$, un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno.

8. Una composición de catalizador según la reivindicación 7, caracterizada por que el alquil aluminio es uno seleccionado de un grupo que consiste en trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-n-propil, triisopropil aluminio, tri-n-butil aluminio, tri-terc-butil aluminio, triisobutil aluminio, tri-n-pentil aluminio, triisopentil aluminio, tri-n-hexil aluminio, triisohexil aluminio, tri(1-metil pentil)aluminio, tri(2,5-dimetil octil)aluminio, tri(2,6-dimetil octil)aluminio, tri(2-etil hexil)aluminio, trifenil aluminio, cloruro de dietil aluminio, dicloruro de etil aluminio, cloruro de dipropil aluminio, cloruro de dibutil aluminio, cloruro de diisobutil aluminio, dicloruro de butil aluminio, y una combinación de los mismos.

20

9. Una composición de catalizador según la reivindicación 1, caracterizada por que:

una relación molar del compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II) al compuesto de titanio está en un intervalo de 0,1 a 50; y

una relación molar del alquil aluminio al compuesto de titanio está en un intervalo de 0,1 a 50

25

10. Un método de hidrogenación para hidrogenar un polímero de dieno conjugado, que es uno de un homopolímero formado polimerizando el dieno conjugado y un copolímero formado polimerizando el dieno conjugado y un vinil aromático, caracterizado por que comprende:

disolver el polímero de dieno conjugado, que incluye una unidad de dieno conjugado que tiene un enlace doble insaturado, en un disolvente inerte;

añadir la composición de catalizador de la reivindicación 1 a la disolución de polímero de dieno conjugado; y

30

hidrogenar el doble enlace insaturado introduciendo gas hidrógeno.

11. Un método de hidrogenación según la reivindicación 10, caracterizado por que :

el polímero de dieno conjugado se polimeriza mediante un método que es uno seleccionado de un grupo que consiste en polimerización catiónica, polimerización mediante radicales libres, polimerización de coordinación y polimerización aniónica;

35

el compuesto de titanio, el compuesto que tiene una estructura de Fórmula (II) y el alquil aluminio se añaden a la disolución del polímero de dieno conjugado en una de las maneras al mismo tiempo y a diferente tiempo;

una cantidad de uso del compuesto de titanio está en un intervalo de 0,001 a 50 mmoles con respecto a 100 gramos del polímero de dieno conjugado;

40

el polímero de dieno conjugado tiene un peso molecular medio ponderal en un intervalo de 1000 a 1.000.000;

el polímero de dieno conjugado incluye unidades de dieno conjugado en el intervalo de porcentaje en peso de 5% a 85%;

45

la etapa de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura en un intervalo de 0°C a 200°C y a una presión en un intervalo de 1 a 90 kg/cm²;

una velocidad de hidrogenación para el doble enlace insaturado es mayor que 50%; y

el polímero de dieno conjugado incluye una unidad vinil aromática que tiene un doble enlace fenílico, y una velocidad de hidrogenación para el doble enlace fenílico es menor que 10%.

- 5 12. Un método de hidrogenación según la reivindicación 11, caracterizado por que la velocidad de hidrogenación para el doble enlace insaturado es mayor que 90%, y la velocidad de hidrogenación para el doble enlace fenílico es menor que 5%.
13. Un método de hidrogenación según la reivindicación 10, caracterizado por que el copolímero es uno seleccionado de un grupo de un copolímero de estireno-butadieno, un copolímero de estireno-isopreno y un copolímero de estireno-(butadieno/isopreno).
- 10 14. Un método de hidrogenación según la reivindicación 13, caracterizado por que el copolímero de estireno-butadieno tras la hidrogenación se convierte en un copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno, y el copolímero de estireno-isopreno tras la hidrogenación se convierte en un copolímero de estireno-etileno-propileno-estireno, y el copolímero de estireno-(butadieno/isopreno) tras la hidrogenación se convierte en un copolímero de estireno-etileno-etileno-propileno-estireno.
- 15 15. Un método de hidrogenación según la reivindicación 10, caracterizado por que el copolímero es uno de un copolímero de bloques y un copolímero al azar.

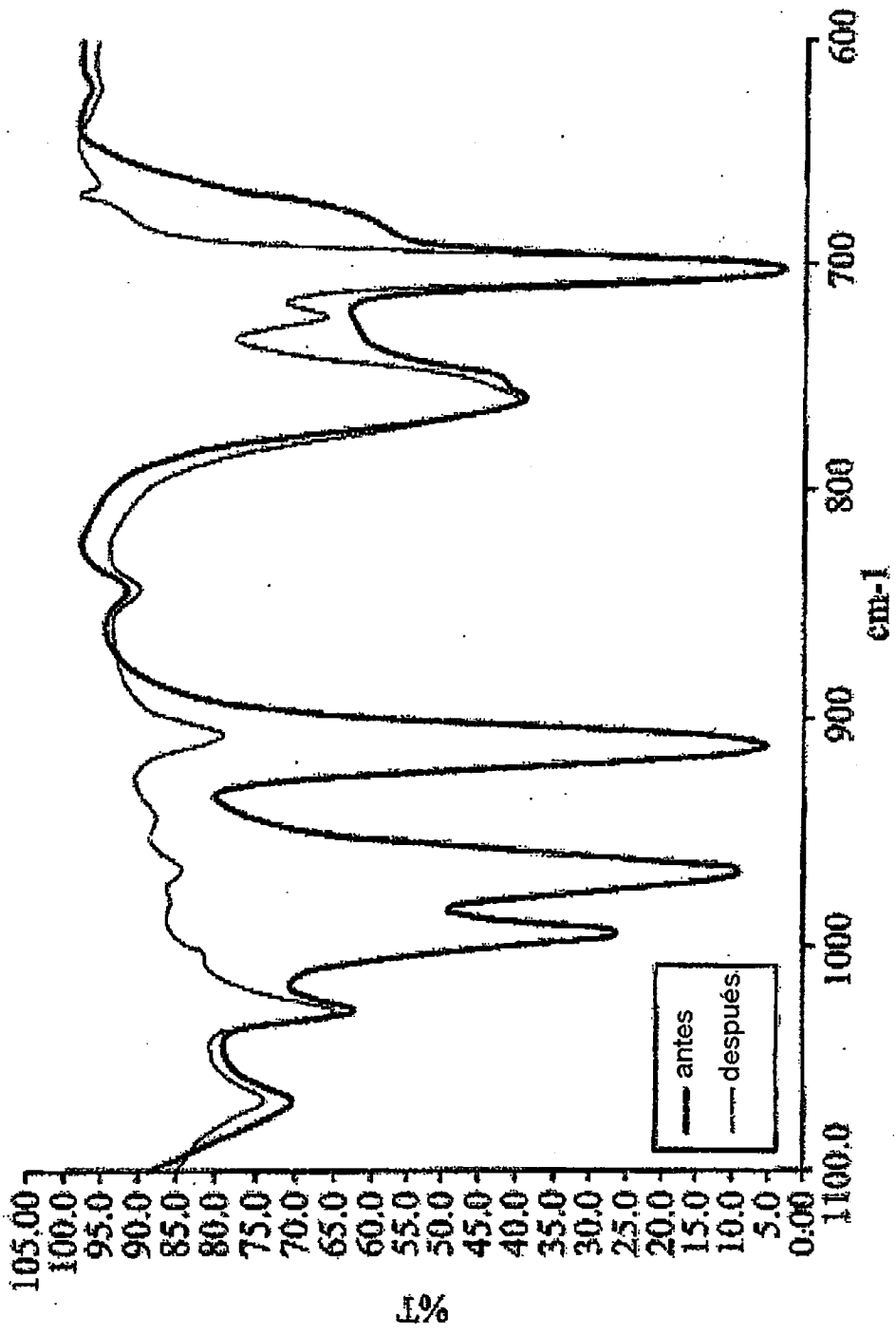


Fig. 1

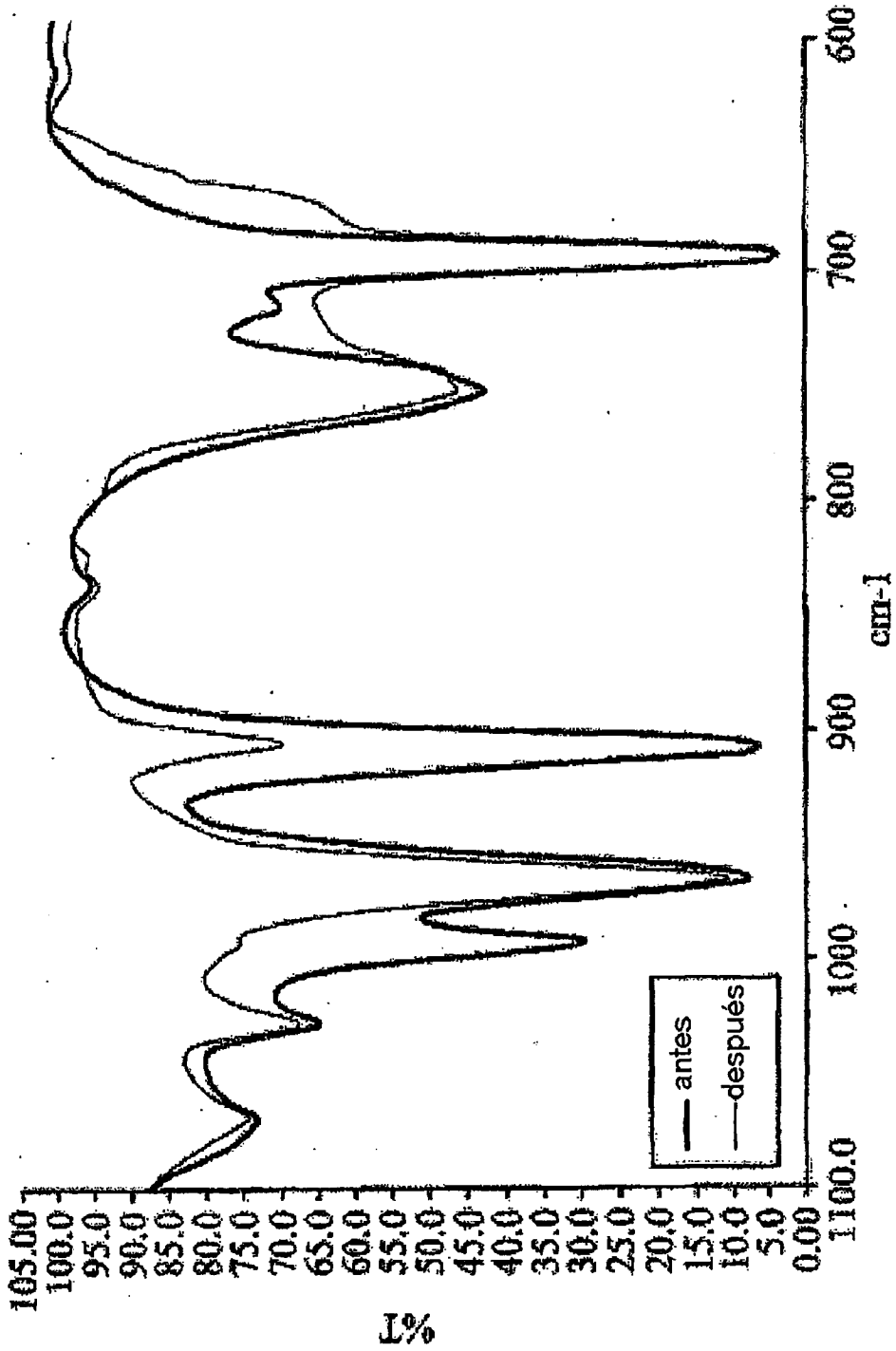


Fig. 2