

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 886**

51 Int. Cl.:

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 12/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2010 E 10174519 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2289951**

54 Título: **Polímero aromático parcialmente hidrogenado y procedimiento para la hidrogenación parcial de un polímero aromático**

30 Prioridad:

28.08.2009 US 237999 P

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

29.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOU, HUNG-CHIEH y
LO, MAN-YIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 536 886 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

Polímero aromático parcialmente hidrogenado y procedimiento para la hidrogenación parcial de un polímero aromático

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a la hidrogenación parcial de un polímero insaturado, más en particular a un polímero insaturado que contiene grupos vinílicos aromáticos, bajo las condiciones de un catalizador heterogéneo.

Antecedentes de la invención

- 10 Los polímeros que contienen grupos dienos conjugados y vinilos aromáticos, tales como los copolímeros tribloque o pentabloque de estireno-butadieno o estireno-isopreno, ya han sido comercializados en muchas aplicaciones, por ejemplo, adhesivos, suelas, y mejoradores poliméricos. No obstante, el grupo dieno conjugado y el grupo vinilo aromático son propensos a la fracturación debido al calor o la oxidación si se exponen a luz ultravioleta u otro entorno desfavorable, y así se vuelven inestables.

- 15 La saturación sustancial de los polímeros mediante hidrogenación puede mejorar la estabilidad de los polímeros, que se usan ampliamente en materiales flexibles, materiales biomédicos, etc. Hay numerosas patentes involucradas en esta tecnología, tal como la patente de Estados Unidos 5.352.744 que desvela un polímero completamente hidrogenado que tiene un grado de saturación superior al 99,5 % para grupos aromáticos/polidieno. La patente de Estados Unidos 6.841.626 también desvela un polímero hidrogenado con un grado de saturación del grupo poliestireno del 98,4 %. En el documento JP 2002-082202 se desvela un polímero hidrogenado con un grado de saturación de los grupos estireno de al menos el 80 % y preferentemente del 90 % o superior.

- 20 No obstante, en la actualidad la tecnología de saturación parcial proporciona polímeros con grados de saturación de grupos aromáticos excesivamente elevados o excesivamente bajos. Un grado de saturación superior al 90 % es poco favorable debido a la pérdida de flexibilidad de la cadena. Un grado de saturación inferior al 20 % también es poco deseable debido a una estabilidad insuficiente. Por tanto, existe la necesidad de proporcionar un nuevo polímero parcialmente hidrogenado con un grado de saturación apropiado que se ajuste a los requisitos de aplicación.

Sumario de la invención

Un aspecto de la presente invención es proporcionar un polímero parcialmente hidrogenado con un grado de saturación apropiado, es decir, la cantidad adecuada de dobles enlaces sobre el bloque aromático.

- 30 En una realización, la presente invención proporciona un polímero hidrogenado, que comprende al menos un bloque de dieno conjugado e hidrogenado; y al menos un bloque aromático de vinilo hidrogenado que tiene un anillo carbonado que se une a la cadena principal del polímero hidrogenado, en el que el porcentaje medio en peso del bloque aromático de vinilo hidrogenado que únicamente tiene uno y dos dobles enlaces sobre el anillo carbonado se encuentra entre el 1-30 % en peso, preferentemente entre el 2-20 % en peso en base al peso total del polímero hidrogenado.

- 35 Otro aspecto de la presente invención es la hidrogenación parcial del bloque de dieno conjugado y el bloque aromático de los polímeros usando un catalizador heterogéneo. Más en particular, el nivel de hidrogenación del bloque polimérico de dieno conjugado es superior al 95 % mientras que el grupo aromático se convierte en un resto tal como ciclohexeno, ciclohexano o ciclohexadieno mediante hidrogenación parcial. Para evitar las propiedades poco deseadas como se ha mencionado anteriormente, el nivel de hidrogenación del bloque aromático se encuentra entre el 20 %~80 %, más preferentemente entre el 25 %~80 %, y más preferentemente entre el 30 %~60 %. Esto es para mantener una cantidad apropiada de dobles enlaces sobre el anillo carbonado, para así facilitar las posteriores reacciones de funcionalización o reacciones de reticulación parcial.

- 45 En otra realización, la presente invención proporciona un polímero hidrogenado, que consiste esencialmente en al menos un bloque aromático de vinilo hidrogenado que tiene un anillo carbonado que se une a una cadena principal del polímero hidrogenado. Es decir, el polímero hidrogenado se encuentra en ausencia del bloque de dieno conjugado hidrogenado. El porcentaje en peso medio del bloque(s) aromático de vinilo hidrogenado que tiene únicamente uno y dos dobles enlaces sobre el anillo carbonado se encuentra entre el 1-30 % en peso, preferentemente entre el 2-20 % en peso, lo más preferentemente entre el 2-15 % en peso en base al peso total del polímero hidrogenado.

- 50 Otro aspecto de la presente invención es la hidrogenación parcial del bloque aromático del polímero en ausencia de dieno conjugado usando un catalizador heterogéneo. Más en particular, el grupo aromático se convierte en un resto tal como ciclohexeno, ciclohexano o ciclohexadieno mediante hidrogenación parcial. Para evitar las propiedades poco deseadas como se ha mencionado anteriormente, el nivel de hidrogenación del bloque aromático se encuentra entre el 20 %~80 %, más preferentemente entre el 25 %~80 %, y más preferentemente entre el 30 %~60 %. Es decir, el nivel de hidrogenación del grupo aromático se optimiza para mantener una cantidad adecuada de dobles

enlaces sobre el anillo carbonado, para así facilitar las posteriores reacciones de funcionalización o reacciones de reticulación parcial.

La invención además incluye otros aspectos para resolver otros problemas, algunos de los cuales se describirán con detalle junto con los aspectos anteriormente mencionados en la siguiente descripción detallada.

5 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra algunas realizaciones ejemplares de los primeros polímeros hidrogenados de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 muestra un procedimiento para la fabricación del primer polímero hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención.

10 La Figura 3 muestra un procedimiento para la fabricación del segundo polímero hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 4 muestra los espectros de FT-IR del polímero base (es decir, el polímero sin hidrogenar) y el copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención.

15 La Figura 5 muestra el espectro de RMN H del copolímero en bloque hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 6 muestra el espectro de RMN H de poliestireno parcialmente hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 7 muestra el espectro de RMN H del copolímero tribloque hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención.

20 La Figura 8 muestra el espectro 2D H-MBC (coherencia de múltiples enlaces heteronucleares) del copolímero tribloque hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención.

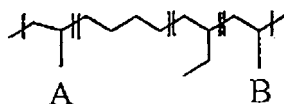
La Figura 9 muestra el espectro 2D COSY (espectroscopía de correlación) del copolímero tribloque hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

25 Las realizaciones preferidas de la presente invención se describirán ahora con mayor detalle en referencia a los dibujos que acompañan la presente solicitud. Se omiten las descripciones de componentes, materiales, y técnicas de procesamiento muy conocidos para así no oscurecer innecesariamente las realizaciones de la invención.

Primer polímero hidrogenado

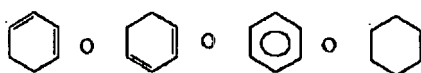
30 Los polímeros hidrogenados de la presente invención se pueden clasificar en dos clases. La primera clase es un primer polímero hidrogenado que incluye al menos un bloque aromático de vinilo hidrogenado y al menos un bloque de dieno conjugado hidrogenado. El peso molecular promedio en peso total (PM) del primer polímero hidrogenado es de 5000 a 400.000, más preferentemente de 5000 a 200.000, lo más preferentemente de 20.000 a 100.000. El peso molecular promedio en peso total (PM) se determina mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) que es conocida por el experto en la materia. El primer polímero hidrogenado **se caracteriza porque** el porcentaje en peso medio del bloque aromático de vinilo hidrogenado que tiene únicamente uno y dos dobles enlaces sobre el anillo carbonado se encuentra entre el 1-30 % en peso, preferentemente entre el 2-20 % en peso en base al peso total del polímero hidrogenado, que se determina usando un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN). A este porcentaje en peso medio para determinar la cantidad de un doble enlace y dos dobles enlaces sobre el bloque aromático se puede hacer referencia de aquí en lo sucesivo como % de DE. El procedimiento de determinación del % de DE se describe en los párrafos siguientes. El primer polímero hidrogenado además **se caracteriza porque** el nivel de hidrogenación promedio para el bloque aromático de vinilo hidrogenado se encuentra entre el 20 % y el 80 %, preferentemente entre el 25 % y el 80 %; y más preferentemente entre el 30 % y el 60 %; y el nivel de hidrogenación promedio para el bloque de dieno conjugado hidrogenado preferentemente es superior al 95 %. El nivel de hidrogenación promedio se determina usando espectroscopía UV-VIS que es conocida por el experto en la materia. La estructura química del primer polímero hidrogenado se representa a continuación, pero no está limitada a ella:



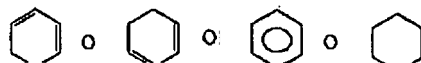
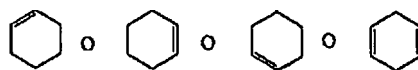
A:



50



o
B:



o

- 5 La Figura 1 también muestra algunas realizaciones ejemplares de los primeros polímeros hidrogenados de acuerdo con la presente invención. El primer polímero hidrogenado incluye del 5 al 95 % en peso de polímero aromático de vinilo hidrogenado y del 5 al 95 % en peso de polímero de dieno conjugado hidrogenado, en base al peso total del copolímero en bloque hidrogenado. En una realización, el monómero aromático de vinilo es estireno y el monómero de dieno conjugado es butadieno o isopreno. En una realización, el polibutadieno hidrogenado se obtiene de la hidrogenación de un polibutadieno. En una realización, el polímero de dieno conjugado hidrogenado es poliisopreno hidrogenado. Cabe señalar que los monómeros de la presente invención no están limitados a estireno, butadieno e isopreno. En la presente invención se puede usar cualquiera de sus derivados adecuados. Por ejemplo, un monómero del bloque aromático de vinilo hidrogenado se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en estireno, todos los isómeros de metilestireno, todos los isómeros de etilrestireno, ciclohexilrestireno, vinilfenilo, 1-vinil-5-hexilnaftaleno, vinil naftaleno, vinil antraceno, y cualquiera de sus combinaciones. Un monómero del bloque de dieno conjugado hidrogenado se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, 1-metilbutadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, y cualquiera de sus combinaciones.

Segundo polímero hidrogenado

- 20 La segunda clase es un segundo polímero hidrogenado que consiste esencialmente en al menos un bloque aromático de vinilo hidrogenado. Es decir, el segundo polímero hidrogenado se encuentra en ausencia de un bloque de dieno conjugado hidrogenado. El peso molecular promedio en peso total (PM) del segundo polímero hidrogenado se encuentra entre 5000 y 150.000, más preferentemente entre 5000 y 100.000. El peso molecular promedio en peso total (PM) se determina mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) que es conocida por el experto en la materia. El segundo polímero hidrogenado **se caracteriza porque** el porcentaje en peso medio (% de DE) del bloque aromático de vinilo hidrogenado que tiene únicamente uno y dos dobles enlaces sobre el anillo carbonado preferentemente se encuentra entre el 1-30 % en peso, preferentemente entre el 2-20 % en peso, lo más preferentemente entre el 2-15 % en peso en base al peso total del segundo polímero hidrogenado, que se determina usando un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN). El procedimiento de determinación del % de DE se describe en los párrafos siguientes. El segundo polímero hidrogenado además **se caracteriza porque** el nivel de hidrogenación promedio para el bloque aromático de vinilo hidrogenado se encuentra entre el 20 % y el 80 %, preferentemente entre el 25 % y el 80 %; y más preferentemente entre el 30 % y el 60 %. El nivel de hidrogenación promedio se determina usando espectroscopía UV-VIS que es conocida por el experto en la materia.

- 35 En una realización, el monómero aromático de vinilo es estireno. Cabe señalar que los monómeros de la presente invención no están limitados a estireno. En la presente invención se puede usar cualquiera de sus derivados adecuados. Por ejemplo, un monómero del bloque aromático de vinilo hidrogenado se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en estireno, todos los isómeros de metilrestireno, todos los isómeros de etilrestireno, ciclohexilrestireno, vinilfenilo, 1-vinil-5-hexilnaftaleno, vinil naftaleno, vinil antraceno, y cualquiera de sus combinaciones.

Procedimiento para la fabricación del primer polímero hidrogenado

- La Figura 2 muestra un procedimiento para la fabricación del primer polímero hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención. En esta realización, el procedimiento se lleva a cabo mediante las etapas 201-205, pero no se limita a ellas. La etapa 201 sirve para formar un copolímero en bloque mediante polimerización. La etapa 202 sirve para retirar las impurezas. La etapa 203 sirve para hidrogenar parcialmente el copolímero en bloque. La etapa 204 sirve para recuperar el catalizador para su reutilización. La etapa 205 sirve para retirar el disolvente. Nótese que las descripciones detalladas del presente documento se mencionan únicamente con fines ilustrativos más que como limitaciones. Por ejemplo, la presente invención no requiere de un orden específico para llevar a cabo el procedimiento. En la etapa 201, para formar un copolímero en bloque se usa un iniciador de la polimerización, tal como un compuesto de organolitio. Después de la polimerización se lleva a cabo la etapa 202 en la que el

compuesto de organolitio se filtra opcionalmente. En algunas realizaciones, el copolímero en bloque tiene un peso molecular promedio en peso entre 5000 y 400.000, más preferentemente entre 5000 y 200.000, y lo más preferentemente entre 20.000 y 100.000. En una realización, el copolímero en bloque es un copolímero tribloque de bloque de polímero aromático de vinilo-bloque de polímero de dieno conjugado-bloque de polímero aromático de vinilo. En otra realización, el copolímero en bloque es un copolímero pentabloque de bloque de polímero aromático de vinilo-bloque de polímero de dieno conjugado-bloque de polímero aromático de vinilo-bloque de polímero de dieno conjugado-bloque de polímero aromático de vinilo. En una realización, la relación ponderal del bloque de polímero aromático de vinilo a bloque de polímero de dieno conjugado en el copolímero en bloque es de 5:95 a 95:5, preferentemente de 10:90 a 90:10.

A continuación, en la etapa 203, el copolímero en bloque de un bloque de polímero aromático de vinilo y un bloque de polímero de dieno conjugado se hidrogenan mediante la puesta en contacto con un agente de hidrogenación, tal como hidrógeno gaseoso, en presencia de un catalizador de hidrogenación para obtener una solución polimérica que incluye un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado que tiene un nivel de hidrogenación superior al 20 % e inferior al 90 %. El catalizador de hidrogenación incluye un elemento de un metal de transición del Grupo VIII de la tabla periódica, y preferentemente se selecciona del grupo que consiste en paladio, rutenio, y níquel. El soporte del catalizador de hidrogenación incluye BaSO_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , carbón activo, y cualquiera de sus combinaciones. Además, cabe señalar que el soporte del catalizador de hidrogenación está provisto de tamaños de poro distribuidos únicamente por debajo de 500 Å debido a que tamaños de poro superiores a 500 Å tienden a incrementar el nivel de hidrogenación debido al incremento del área superficial de contacto. La distribución del tamaño de poro se mide usando la isoterma de adsorción/desorción del gas que es conocida por el experto en la materia. A continuación, se lleva a cabo la etapa 204 de esta realización para filtrar el catalizador de la solución polimérica. Después de esto, a la solución polimérica se le añade un antioxidante, tal como un antioxidante fenólico impedido.

A continuación se lleva a cabo la etapa 205 en la que el disolvente se extrae de la solución polimérica mediante desvolatilización súbita a una temperatura de 200 °C a 300 °C y a una presión de 100 a 1000 kPa para obtener una solución polimérica concentrada con un disolvente residual en una cantidad del 1 al 50 % en peso en base al peso total de la solución polimérica concentrada. El disolvente residual se retira de la solución polimérica concentrada mediante un desvolatilizador a una presión inferior a 13,3 kPa para aislar el copolímero en bloque hidrogenado, y más preferentemente por debajo de 1,3 kPa. El desvolatilizador puede ser un extrusor de doble tornillo o un evaporador de película. En esta realización, la solución polimérica concentrada se obtiene mediante un extrusor de doble tornillo a una temperatura de 200 °C a 300 °C.

Procedimiento para fabricar el segundo polímero hidrogenado

La Figura 3 muestra un procedimiento para la fabricación del segundo polímero hidrogenado de acuerdo con una realización de la presente invención. En esta realización, el procedimiento se realiza mediante las etapas 301-305, pero no se limita a ellas. La etapa 301 sirve para formar un polímero mediante polimerización. La etapa 302 sirve para retirar las impurezas. La etapa 303 sirve para hidrogenar parcialmente el polímero. La etapa 304 sirve para recuperar el catalizador para su reutilización. La etapa 305 sirve para retirar el disolvente. Cabe señalar que las descripciones detalladas mencionadas en el presente documento sirven únicamente con fines ilustrativos más que como limitaciones. Por ejemplo, la presente invención no requiere un orden específico para realizar el procedimiento. En la etapa 301, para formar un polímero aromático de vinilo se usa un iniciador de la polimerización, tal como un compuesto de organolitio. Después de la polimerización, se lleva a cabo la etapa 302 en la que el compuesto de organolitio se filtra opcionalmente. En algunas realizaciones, el polímero aromático de vinilo tiene un peso molecular promedio en peso entre 5000 y 150.000, y más preferentemente entre 5000 y 100.000.

A continuación, en la etapa 303, el polímero aromático de vinilo se hidrogena mediante la puesta en contacto con un agente de hidrogenación, tal como hidrógeno gaseoso, en presencia de un catalizador de hidrogenación para obtener una solución polimérica que incluye un bloque parcialmente hidrogenado que tiene un nivel de hidrogenación superior al 20 % e inferior al 90 %. El catalizador de hidrogenación incluye un elemento de un metal de transición del Grupo VIII de la tabla periódica, y preferentemente se selecciona del grupo que consiste en paladio, rutenio, y níquel. El soporte del catalizador de hidrogenación incluye BaSO_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , carbón activo, y cualquiera de sus combinaciones. Además, cabe señalar que el soporte del catalizador de hidrogenación está provisto de tamaños de poro distribuidos únicamente por debajo de 500 Å debido a que tamaños de poro superiores a 500 Å tienden a incrementar el nivel de hidrogenación debido al incremento del área superficial de contacto. La distribución del tamaño de poro se mide usando la isoterma de adsorción/desorción del gas que es conocida por el experto en la materia. A continuación, se lleva a cabo la etapa 304 de esta realización para filtrar el catalizador de la solución polimérica. Después de esto, a la solución polimérica se le añade un antioxidante, tal como un antioxidante fenólico impedido.

A continuación se lleva a cabo la etapa 305 en la que el disolvente se extrae de la solución polimérica mediante desvolatilización súbita a una temperatura de 200 °C a 300 °C y a una presión de 100 a 1000 kPa para obtener una solución polimérica concentrada con un disolvente residual en una cantidad del 1 al 50 % en peso en base al peso total de la solución polimérica concentrada. El disolvente residual se retira de la solución polimérica concentrada mediante un desvolatilizador a una presión inferior a 13,3 kPa para aislar el copolímero en bloque hidrogenado, y más preferentemente por debajo de 1,3 kPa. El desvolatilizador puede ser un extrusor de doble tornillo o un

evaporador de película. En esta realización, la solución polimérica concentrada se obtiene mediante un extrusor de doble tornillo a una temperatura de 200 °C a 300 °C.

Las realizaciones 1-7 muestran los ejemplos de preparación preferidos de los primeros polímeros hidrogenados.

Realización 1 del copolímero tribloque hidrogenado

5 A. Polimerización

El procedimiento de polimerización utiliza ciclohexano como disolvente con un poco de tetrahidrofurano (THF) como modificador polar y sec-butil litio como iniciador de la polimerización. Como monómeros de reacción se usan estireno, butadieno o isopreno. El disolvente, el promotor y el monómero se pueden purificar mediante alúmina activada. La reacción se lleva a cabo en un autoclave con un agitador. El procedimiento de reacción se resume con las etapas siguientes:

- 10 1.1. Añadir 1100 g de ciclohexano y 4 g de THF
- 1.2. Incrementar la temperatura a 50 °C
- 1.3. Añadir 22,3 g de estireno
- 1.4. Añadir 5,5 g de iniciador para iniciar la reacción
- 15 1.5. Mantener la reacción durante 30 minutos
- 1.6. Añadir 93,3 g de butadieno
- 1.7. Mantener la reacción durante 60 minutos
- 1.8. Añadir 22,3 g de estireno
- 1.9. Mantener la reacción durante 30 minutos
- 20 1.10. Añadir 0,2 g de metanol como terminador para terminar la reacción

A continuación, se pueden obtener 1245 g de solución con copolímero tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno que tiene un peso molecular promedio en peso (PM) de 22.000. En esta realización, los monómeros de butadieno y estireno se añaden por separado. En otra realización, los monómeros se pueden añadir al mismo tiempo para conseguir copolímeros de tipo aleatorio.

25 B. Hidrogenación parcial

- 2.1 Añadir 200 ml de solución de copolímero tribloque al autoclave (sólidos totales: 12 %)
- 2.2 Añadir 3,0 g de catalizador de Ru-Al₂O₃ (es decir, con el 10 % de Ru sobre el soporte de Al₂O₃)
- 2.3 Purgar con cinco volúmenes de nitrógeno gaseoso y tres volúmenes de hidrógeno gaseoso
- 2.4 Incrementar la presión del hidrógeno gaseoso a 60 kg/cm²
- 30 2.5 Aumentar la temperatura y mantener a 170 °C
- 2.6 Mantener la reacción durante 200 minutos.

Realización 2 del copolímero pentabloque hidrogenado

A. Polimerización

- 35 1.1. Añadir 2320 g de ciclohexano y 6,9 g de THF
- 1.2. Incrementar la temperatura a 50 °C
- 1.3. Añadir 40,95 g de estireno
- 1.4. Añadir 6,8 g de iniciador para iniciar la reacción
- 1.5. Mantener la reacción durante 30 minutos
- 40 1.6. Añadir 143,3 g de butadieno
- 1.7. Mantener la reacción durante 45 minutos
- 1.8. Añadir 40,95 g de estireno
- 1.9. Mantener la reacción durante 30 minutos
- 1.10. Añadir 143,3 g de butadieno
- 1.11. Mantener la reacción durante 45 minutos
- 45 1.12. Añadir 40,95 g de estireno
- 1.13. Mantener la reacción durante 30 minutos
- 1.14. Añadir 0,2 g de metanol como terminador para terminar la reacción

A continuación, se pueden obtener 2736 g de solución con copolímero pentabloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno-polibutadieno-poliestireno que tiene un peso molecular promedio en peso (PM) de 65.000.

50 B. Hidrogenación parcial

- 2.1 Añadir 2000 ml de solución de copolímero pentabloque al autoclave (sólidos totales: 7 %)
- 2.2 Añadir 3,5 g de catalizador de Pd-C (Pd-C: paladio sobre carbón activo, que tiene el 10 % de paladio)
- 2.3 Purgar con cinco volúmenes de nitrógeno gaseoso y tres volúmenes de hidrógeno gaseoso
- 2.4 Incrementar la presión de hidrógeno gaseoso a 38 kg/cm²

2.5 Incrementar la temperatura y mantener a 170 °C

2.6 Mantener la reacción durante 240 minutos

Se obtiene una muestra de los copolímeros en bloque hidrogenados y se procesan mediante FT-IR o RMN H para analizar su microestructura.

5 Análisis FT-IR (copolímero en pentabloque de SBSBS)

La Figura 4 muestra los espectros de FT-IR del polímero base (es decir, el polímero sin hidrogenar) y del copolímero en bloque hidrogenado. En comparación con el polímero base, los copolímeros en bloque hidrogenados dan una banda de adsorción relativamente poco evidente para las estructuras en trans y vinílicas, que indica que los dobles enlaces C-C de los polibutadienos estaban hidrogenados en su mayor parte. Un nuevo pico de adsorción distinto a 1400 cm⁻¹ aproximadamente puede representar la flexión del CH₂ del ciclohexeno.

10 Análisis de RMN (copolímero en pentabloque de SBSBS)

La Figura 5 muestra el espectro de RMN H del copolímero en bloque hidrogenado, que indica que la mayor parte de los polibutadienos en el copolímero en pentabloque de SBSBS están hidrogenados. En la Figura 5, ciertos picos de RMN en el intervalo de 6,0 a 7,5 ppm representan la adsorción del grupo estireno sin hidrogenar durante la hidrogenación. Nuevos picos de RMN distintos en el intervalo de 5,0-5,5 ppm demuestran la hidrogenación parcial de las fracciones aromáticas del copolímero en bloque hidrogenado. Los picos en el intervalo de 5,0 a 5,3 ppm representan la adsorción del grupo vinil ciclohexadieno (es decir, que tiene dos dobles enlaces) generado durante la hidrogenación. Los picos en el intervalo de 5,3 a 5,5 ppm representan la adsorción del grupo vinil ciclohexeno (es decir, que tiene dos dobles enlaces) generado durante la hidrogenación.

El % de DE para polímeros hidrogenados mencionado en el presente documento se determina usando un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN). El procedimiento de determinación del % de DE para un copolímero en pentabloque se describe ahora en la Realización 2 en referencia a la Figura 5. En primer lugar, cabe señalar que en esta realización, el % de DE del vinil ciclohexadieno representa una relación con dos dobles enlaces sobre el anillo carbonado. El % de DE se obtiene por tanto a partir de la siguiente ecuación, en la que R representa la relación ponderal del monómero de estireno en base a la cantidad total del polímero antes de la hidrogenación, y S representa la relación ponderal del grupo estireno sin hidrogenar durante la hidrogenación en base a la cantidad total del polímero hidrogenado. Cabe señalar que S también se considera como el grado de ausencia de hidrogenación del grupo estireno en el polímero hidrogenado, que se puede obtener a partir del nivel de hidrogenación determinado mediante UV-VIS.

30 **% de DE = (% de DE del vinil ciclohexeno + % de DE del vinil ciclohexadieno) x R,**

% de DE del vinil ciclohexeno = (5/2) x S x (área integral de las señales del grupo vinil ciclohexeno en el espectro de RMN H/área integral de las señales del grupo estireno sin hidrogenar durante la hidrogenación en el espectro de RMN H) x (108/104)

35 **% de DE del vinil ciclohexadieno = (5/2) x S x (área integral de las señales del grupo vinil ciclohexadieno en el espectro de RMN H)/(área integral de las señales del grupo estireno sin hidrogenar durante la hidrogenación en el espectro de RMN H) x (106/104)**

El procedimiento de determinación del % de DE para el copolímero tribloque hidrogenado se puede obtener de la misma manera que se ha mencionado anteriormente.

40 Análisis por RMN (copolímero tribloque de SBS): la Figura 7 muestra el espectro de RMN H del copolímero tribloque hidrogenado.

Análisis por RMN (copolímero tribloque de SBS): la Figura 8 muestra el espectro 2D H-MBC (coherencia de múltiples enlaces heteronucleares) del copolímero tribloque hidrogenado.

45 Análisis por RMN (copolímero tribloque de SBS): la Figura 9 muestra el espectro 2D COSY (espectroscopía de correlación) del copolímero tribloque hidrogenado.

Se omiten los detalles para las realizaciones 3-7, puesto que son similares a los detalles de las realizaciones 1-2. La Tabla I a continuación muestra los resultados determinados para las realizaciones 1-7.

| Ej. | Composición del catalizador | Tamaño de por en diámetro (Å) | Tipo de polímero | PM | Presión de H ₂ (Kg/cm ²) | Tiempo de reacción (min) | % del nivel de hidrogenación | % de DE |
|-----|---------------------------------------|-------------------------------|------------------|---------|---|--------------------------|------------------------------|---------|
| 1 | 10 %Ru/Al ₂ O ₃ | 300 | SBS | 22.000 | 60 | 200 | 45 | 17,2 |
| 2 | 10 % Pd/Carbón | 40 | SBSBS | 65.000 | 38 | 240 | 30 | 3,1 |
| 3 | 10 % Pd/Carbón | 40 | SBSBS | 65.000 | 38 | 90 | 20 | 2,6 |
| 4 | 10 %RU/Al ₂ O ₃ | 300 | SBS | 22.000 | 60 | 300 | 70 | 9,6 |
| 5 | 10 %RU/Al ₂ O ₃ | 300 | SBS | 22.000 | 60 | 420 | 85 | 2,5 |
| 6 | 10 %RU/Al ₂ O ₃ | 300 | SBS | 100.000 | 60 | 350 | 70 | 7,9 |
| 7 | 10 %Ru/TiO ₂ | 256 | SBS | 54.000 | 60 | 300 | 55 | 13,0 |

Las realizaciones 8-13 muestran los ejemplos de preparación preferidos de los segundos polímeros hidrogenados.

Realización 8 del poliestireno hidrogenado

5 A. Polimerización

El procedimiento de polimerización utiliza el ciclohexano como disolvente con un poco de tetrahidrofurano (THF) como modificador polar y sec-butil litio como iniciador de la polimerización. Como monómero de reacción se usa estireno. El disolvente, el promotor y el monómero se pueden purificar mediante alúmina activada. La reacción se lleva a cabo en un autoclave con un agitador. El procedimiento de reacción se resume con las etapas siguientes:

- 10 1.1. Añadir 1100 g de ciclohexano y 4 g de THF
- 1.2. Incrementar la temperatura a 45 °C
- 1.3. Añadir 150 g de estireno
- 1.4. Añadir 4,61 g de iniciador para iniciar la reacción
- 1.5. Mantener la reacción durante 30 minutos
- 15 1.6. Añadir 0,2 g de metanol como terminador para terminar la reacción

A continuación, se pueden obtener 1250 g de solución con poliestireno que tiene un peso molecular promedio en peso (PM) de 15.400.

B. Hidrogenación parcial

- 20 2.1 Añadir 1100 ml de solución de poliestireno al autoclave (sólidos totales: 12 %)
- 2.2 Añadir 3,5 g de catalizador de Ru-Al₂O₃ (Ru/Al₂O₃: rutenio sobre Al₂O₃, que tiene el 10 % de rutenio)
- 2.3 Purgar con cinco volúmenes de nitrógeno gaseoso y tres volúmenes de hidrógeno gaseoso
- 2.4 Incrementar la presión del hidrógeno gaseoso a 60 kg/cm²
- 2.5 Aumentar la temperatura y mantener a 170 °C
- 2.6 Mantener la reacción durante 160 minutos.

- 25 Para la realización 8 se muestra como Figura 6 un espectro de RMN H de poliestireno parcialmente hidrogenado. Se omiten los detalles para las realizaciones 9-13, puesto que son similares a los detalles de la realización 8. La Tabla II a continuación muestra las determinaciones de los resultados a partir de las realizaciones 8-13. El procedimiento de determinación del % de DE para el poliestireno hidrogenado se puede obtener de la misma manera que se ha mencionado anteriormente. Cabe señalar que para el poliestireno, R (es decir, la relación ponderal del monómero de estireno en base a la cantidad total del polímero antes de la hidrogenación) es igual a 1.

| Ej. | Composición del catalizador | Tamaño de por en diámetro(Å) | Tipo de polímero | PM | Presión de H ₂ (Kg/cm ²) | Tiempo de reacción (min) | % del nivel de hidrogenación | % de DE |
|-----|--|------------------------------|------------------|--------|---|--------------------------|------------------------------|---------|
| 8 | 10 %Ru/Al ₂ O ₃ | 300 | PS | 15.400 | 60 | 160 | 70 | 3,7 |
| 9 | Pd/ Carbón | 40 | PS | 30.000 | 39 | 180 | 20 | 7,1 |
| 10 | 10 %Ru/ZrO ₂ | 197 | PS | 15.400 | 60 | 380 | 58 | 4,0 |
| 11 | 10 %Ru/Al ₂ O ₃ | 300 | PS | 15.400 | 60 | 300 | 65 | 8,1 |
| 12 | 10 %Ru/TiO ₂ | 256 | PS | 15.400 | 60 | 320 | 63 | 12,7 |
| 13 | 10 % Ru/Al ₂ O ₃ | 300 | PS | 23.200 | 50 | 250 | 30 | 2,2 |

La presente invención también incluye la hidrogenación parcial de copolímeros en bloque en estrella preparados a partir de copolímeros en bloque lineales como se ha mencionado anteriormente. Los copolímeros en bloque en estrella pueden tener varios núcleos (es decir, agentes de acoplamiento polialqueno) y brazos poliméricos unidos a los núcleos. Los brazos pueden incluir homopolímeros o copolímeros de dienos conjugados y vinilos aromáticos. Los copolímeros en bloque en estrella se pueden preparar formando los polímeros en bloque lineales que tienen un átomo de litio activo sobre un extremo de las cadenas poliméricas; acoplando los extremos de las cadenas poliméricas con un compuesto multifuncional para añadir la cadena polimérica sobre cada grupo funcional del compuesto funcional.

Aplicaciones del copolímero hidrogenado

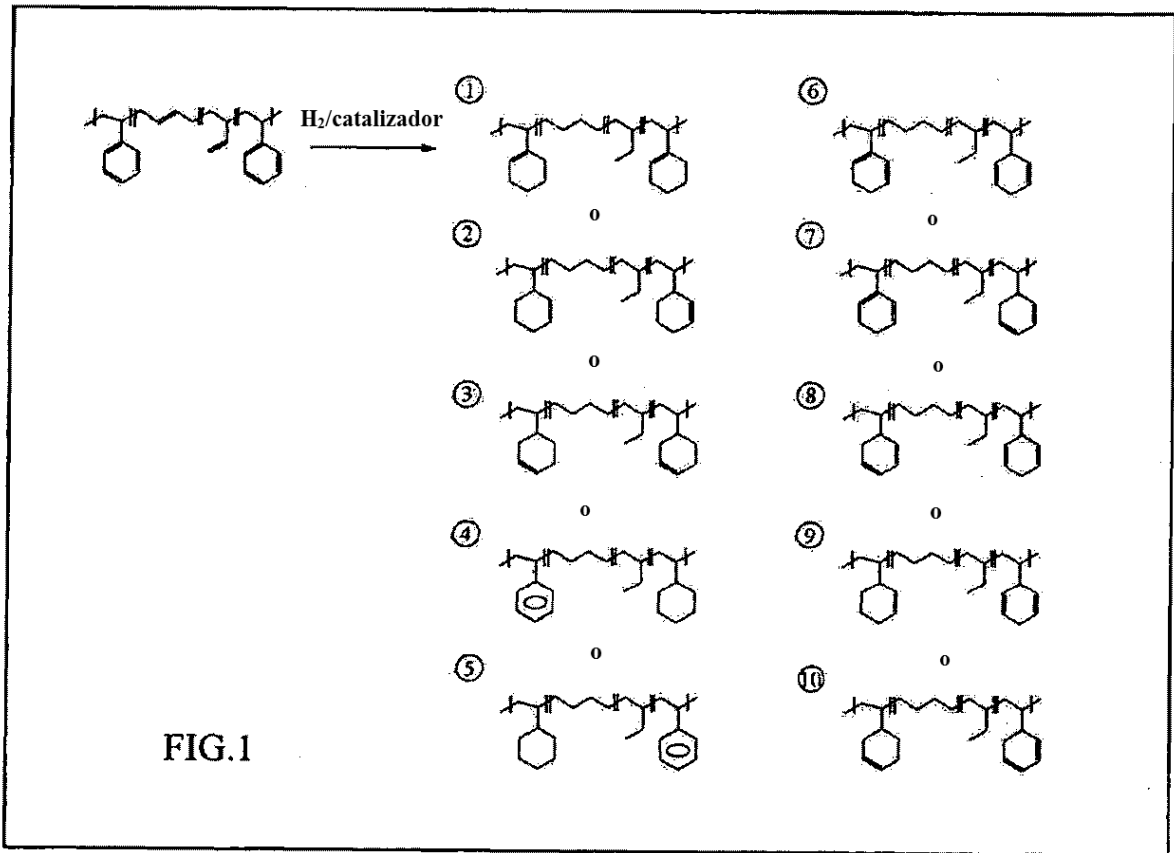
- 10 Otro aspecto de la presente invención es proporcionar un copolímero en bloque hidrogenado funcionalizado haciendo reaccionar el copolímero en bloque hidrogenado con un compuesto con un grupo funcional. Los compuestos con grupos funcionales adecuados incluyen los anhídridos ácidos, haluros ácidos, amidas ácidas, sulfonas, oxazolinas, epoxis, isocianatos y grupo amino. Por ejemplo, el compuesto con un grupo funcional puede tener un grupo carboxilo y un grupo derivado del mismo, tal como un grupo carboxilo y una de sus sales, un grupo éster, un grupo amida y un grupo anhídrido ácido. La reacción de funcionalización se puede llevar a cabo en presencia de un iniciador radicalario que incluye sustancias tales como peróxidos y azocompuestos. El grupo funcionalizado se puede usar como mejorador de la dispersabilidad de agentes de relleno inorgánicos, la polaridad, y la reactividad y resistencia térmica en resinas termoplásticas.
- 15
- 20 Aunque en la descripción detallada anterior se ha descrito una realización preferida específica de la presente invención, no se pretende que la descripción limite la invención a las formas particulares de las realizaciones desveladas en el presente documento, puesto que se han de reconocer como ilustrativas más que restrictivas y será obvio para los expertos en la materia que la invención no está limitada por ello. Los expertos en la materia deben entender que pueden introducir diversos cambios, sustituciones y alteraciones en el presente documento sin apartarse del ámbito de la invención en su forma más amplia.
- 25

REIVINDICACIONES

1. Un polímero hidrogenado, que comprende:

al menos un bloque aromático de vinilo hidrogenado que tiene un anillo carbonado que se une a una cadena principal del polímero hidrogenado, en el que
- 5 el porcentaje en peso medio del bloqueo bloques aromático de vinilo hidrogenado que tiene únicamente uno y dos dobles enlaces sobre el anillo carbonado se encuentra entre el 1-30 % en peso en base al peso total del polímero hidrogenado, en el que el nivel de hidrogenación promedio para el bloque aromático de vinilo hidrogenado se encuentra entre el 20 % y el 80 %.
2. Un polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el nivel de hidrogenación promedio para el bloque aromático de vinilo hidrogenado se encuentra entre el 25 % y el 80 %.
3. Un polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el nivel de hidrogenación promedio para el bloque aromático de vinilo hidrogenado se encuentra entre el 20 % y el 60 %.
4. Un polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el nivel de hidrogenación promedio para el bloque aromático de vinilo hidrogenado se encuentra entre el 30 % y el 60 %.
- 15 5. Un polímero hidrogenado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende al menos un bloque de dieno conjugado hidrogenado.
6. Un polímero hidrogenado de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el nivel de hidrogenación promedio para el bloque de dieno conjugado hidrogenado es superior al 95 %.
7. Un polímero hidrogenado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el porcentaje en peso medio del bloqueo bloques aromático de vinilo hidrogenado que tiene únicamente uno y dos dobles enlaces sobre el anillo carbonado se encuentra entre el 2-20 % en peso en base al peso total del polímero hidrogenado.
- 20 8. Un procedimiento para la hidrogenación parcial de un polímero, que comprende:

el suministro de un polímero que tiene al menos un bloque aromático de vinilo; y la hidrogenación del polímero en presencia de un catalizador heterogéneo sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en BaSO₄, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, carbón activo, y cualquiera de sus combinaciones para obtener un polímero hidrogenado, en el que el polímero hidrogenado comprende al menos un bloque aromático de vinilo hidrogenado que tiene un anillo carbonado que se une a una cadena principal del polímero hidrogenado, en el que
- 25 el porcentaje en peso medio del bloqueo bloques aromático de vinilo hidrogenado que tiene únicamente uno y dos dobles enlaces sobre el anillo carbonado se encuentra entre el 1-30 % en peso en base al peso total del polímero hidrogenado, en el que el soporte únicamente tiene tamaños de poro distribuidos por debajo de 500 Å.
- 30 9. Un procedimiento para la hidrogenación parcial de un polímero de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el polímero que tiene al menos un bloque aromático de vinilo además tiene al menos un bloque de dieno conjugado.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el polímero hidrogenado tiene un nivel de hidrogenación promedio para el bloque de dieno conjugado hidrogenado superior al 95 %.
- 35 11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el porcentaje en peso medio del bloqueo bloques aromático de vinilo hidrogenado que tiene únicamente uno y dos dobles enlaces sobre el anillo carbonado se encuentra entre el 2-20 % en peso en base al peso total del polímero hidrogenado.
12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el polímero hidrogenado obtenido tiene un nivel de hidrogenación promedio para el bloque aromático de vinilo hidrogenado de entre el 20 % y el 90 %.
- 40 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el nivel de hidrogenación promedio para el bloque aromático de vinilo hidrogenado se encuentra entre el 25 % y el 80 %.
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el nivel de hidrogenación promedio para el bloque aromático de vinilo hidrogenado se encuentra entre el 30 % y el 60 %.
- 45 15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que el catalizador heterogéneo comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en paladio, rutenio, níquel, y cualquiera de sus combinaciones.



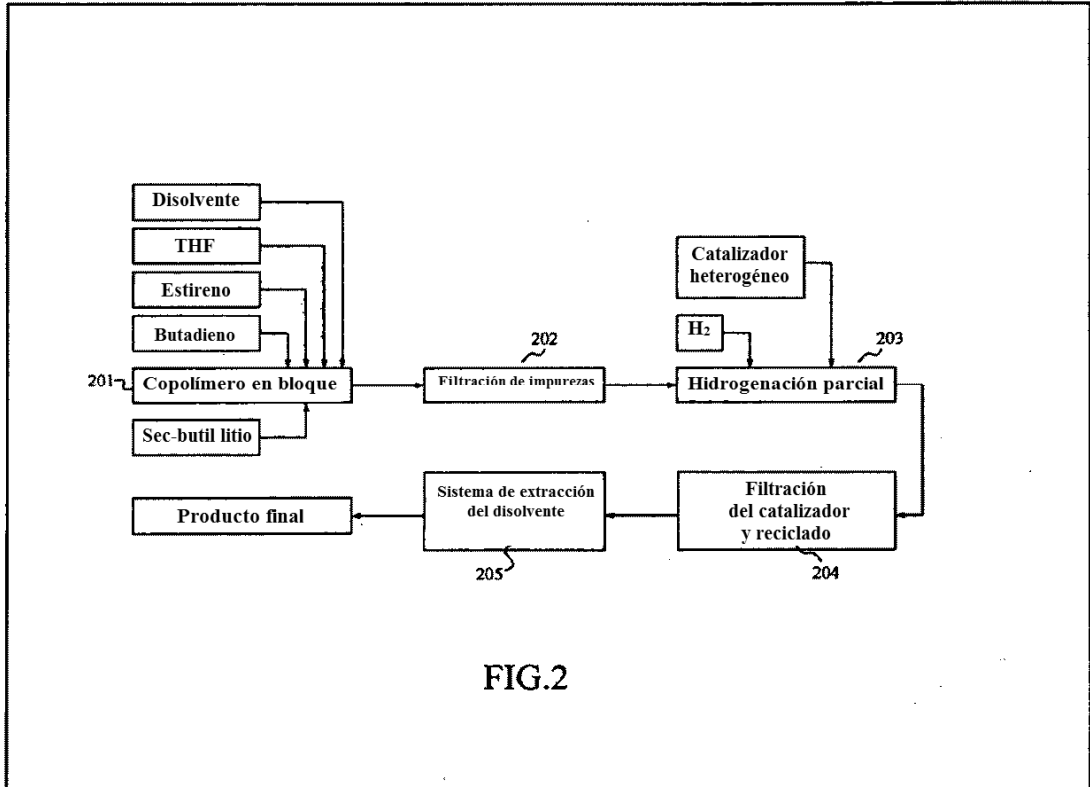


FIG.2

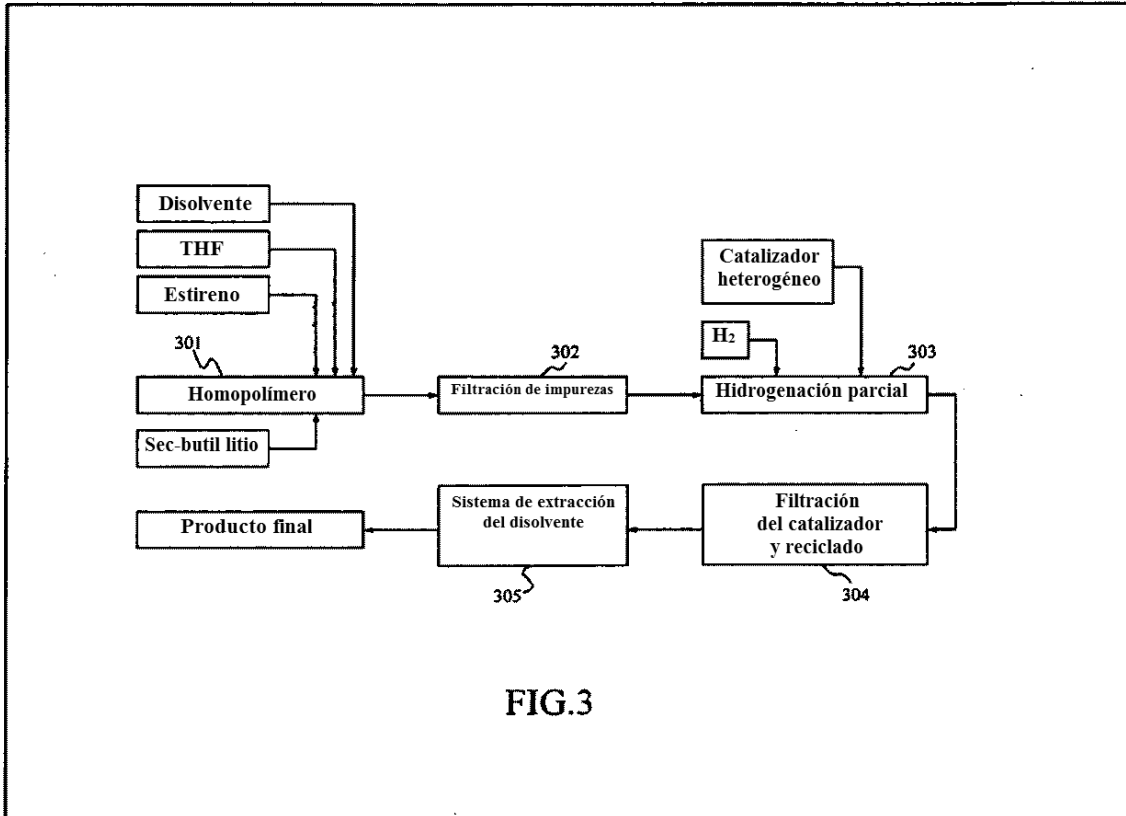


FIG.3

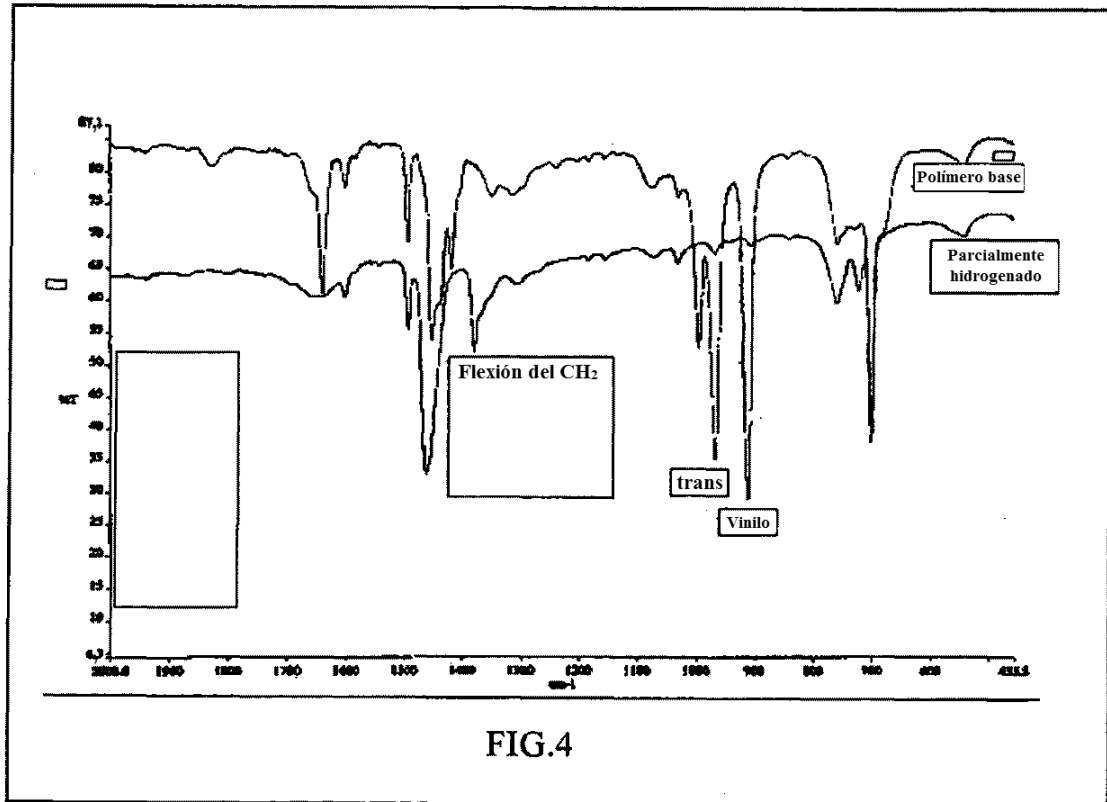


FIG.4

