

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 189**

51 Int. Cl.:

C08C 19/02 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

C08F 212/02 (2006.01)

C08F 236/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012 E 12794087 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2716663**

54 Título: **Método para producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado**

30 Prioridad:

27.05.2011 JP 2011119647

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

17.08.2015

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)
1-105, Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**ARAKI, YOSHIFUMI;
SASAYA, EIJI y
SHIBUYA, KENTA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 543 189 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

Método para producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado

5 Antecedentes de la técnica

Los copolímeros de bloques estirénicos de monómeros de dienos conjugado y monómeros aromáticos vinílicos se han usado ampliamente en los campos del calzado, modificadores de plásticos, modificadores del asfalto, adhesivos, y similares, y como materiales para envasar productos del hogar, aparatos electrodomésticos y componentes industriales, y similares, juguetes y similares, debido a que incluso cuando los copolímeros de bloques estirénicos no están vulcanizados, los copolímeros tienen la misma elasticidad que el caucho natural vulcanizado y que el caucho sintético a temperatura ambiente, y a que también tienen la misma excelente capacidad de tratamiento de las resinas termoplásticas a altas temperaturas.

Además, se pone ampliamente en uso práctico un producto hidrogenado del copolímero de bloques estirénicos como partes de automóviles, dispositivos médicos, y similares, además de los campos de aplicación anteriormente descritos, debido a que es excelente en la resistencia a los fenómenos meteorológicos y en la resistencia al calor.

En particular, ya que un copolímero estirénico hidrogenado que incluye un resto de dieno conjugado, que tiene una cantidad elevada de uniones vinílicas, tiene una alta compatibilidad con el polipropileno, se usa como un modificador del polipropileno, y sus composiciones se usan en diversas aplicaciones.

Por ejemplo, el Documento 1 de Patente describe una composición de un copolímero de bloques hidrogenado y una resina de polipropileno, copolímero de bloques hidrogenado que se prepara hidrogenando un copolímero que tiene un bloque de hidrocarburo aromático vinílico y un bloque de un resto diénico que tiene una cantidad de uniones vinílicas del 62% o más.

Sin embargo, con el fin de preparar un resto de dieno conjugado que tiene una elevada cantidad de uniones vinílicas como el copolímero de bloques descrito en el Documento 1 de Patente, generalmente se requiere la etapa de polimerización a una baja temperatura durante un largo periodo de tiempo, lo cual tiene un problema de baja productividad.

Con el fin de resolver el problema del tiempo de polimerización para conseguir semejante cantidad elevada de uniones vinílicas, el Documento 2 de Patente propone un método para producir un copolímero deshidrogenado en el que se usan un éter dialquílico y un compuesto orgánico alcalino en una etapa de polimerización, y se establece una relación molar del compuesto orgánico alcalino respecto a un compuesto de organolitio en 0,5 moles o más.

Además, el Documento 3 de Patente propone un método para producir un copolímero deshidrogenado en el que se usa un regulador de la polaridad, alcóxido de sodio, y un compuesto de organolitio en una etapa de polimerización, y se establece una relación molar del alcóxido de sodio respecto al regulador de la polaridad en un intervalo de 0,1 a 10, y una relación molar del alcóxido de sodio respecto al compuesto de organolitio en un intervalo de 0,1 a 10.

Además, el Documento 4 de patente propone un método para producir un copolímero deshidrogenado en el que se usa un agente polar, una sal metálica, y un compuesto de organolitio en una etapa de polimerización, y se establece una relación molar del agente polar respecto al compuesto de organolitio de 3 o más, una relación molar de la sal metálica respecto al compuesto de organolitio en un intervalo de 0,01 a 2, y una relación molar de la sal metálica respecto al agente polar en un intervalo de 0,001 a 0,5.

Por otro lado, la mejora en la tasa de hidrogenación es un problema principal para obtener un copolímero hidrogenado en términos de eficacia económica.

En vista de semejante problema, el Documento 5 de Patente propone un método para producir un copolímero hidrogenado en el que se permite que un compuesto de amina terciaria y el alcóxido de sodio estén presentes a la vez en una etapa de polimerización, mejorando por ello la tasa de una posterior etapa de hidrogenación.

45 Lista de los Documentos de la técnica anterior

Documentos de Patente

Documento 1 de Patente: Publicación Internacional N° WO00/15681

Documento 2 de Patente: Publicación Nacional de Solicitud de Patente Internacional N° 2006-500435

Documento 3 de Patente: Patente Japonesa abierta a inspección pública N° 09-132609

Documento 4 de Patente: Publicación Nacional de Solicitud de Patente Internacional N° 2005-513172

Documento 5 de Patente: Publicación Internacional N° WO2008/020476

Compendio de la invención

Problemas que se van a resolver mediante la invención

- 5 Sin embargo, la totalidad de los métodos de producción convencionalmente propuestos, como los anteriormente descritos, tienen todavía un espacio para ser mejorados.

10 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado, en el que se puede producir un copolímero mediante la polimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero aromático vinílico, teniendo el copolímero obtenido un resto de bloque de dieno conjugado que tiene una elevada cantidad de uniones vinílicas y una estrecha distribución de pesos moleculares, y en el que la tasa de hidrogenación en la etapa de hidrogenación posterior a la etapa de polimerización es alta, y la productividad es también excelente.

Medios para resolver los problemas

- 15 Como resultado de estudios intensivos para resolver los problemas de la técnica anterior, como la anteriormente descrita, los presentes inventores ha hallado que los problemas anteriores se pueden resolver a la vez usando un iniciador de la polimerización, un compuesto de éter específico, y un alcóxido de metal alcalino en la etapa de polimerización y especificando sus relaciones molares, y el hallazgo ha conducido a la conclusión de la presente invención.

Específicamente, la presente invención es como sigue.

- 20 [1] Un método para producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado que comprende:

una etapa de polimerización de la copolimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero aromático vinílico que usa un iniciador que comprende un compuesto de organolitio; y

una etapa de hidrogenación de la hidrogenación del copolímero de dieno conjugado, obtenido en la etapa de polimerización,

- 25 en el que en la etapa de polimerización, se permite que el compuesto de organolitio, un compuesto de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno, y un alcóxido de metal alcalino (B) estén presentes a la vez en las siguientes relaciones molares:

(A) / compuesto de organolitio es 0,2 o más, y menos de 3,0; y

(B) / compuesto de organolitio es 0,01 o más, y 0,3 o menos; y

- 30 la relación molar del alcóxido de metal alcalino (B) respecto al compuesto de éter (A), que tiene dos o más átomos de oxígeno, es 0,01 o más, y 0,1 o menos.

[2] El método para producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado, según el anterior punto 1, en el que el compuesto de éter (A), que tiene dos o más átomos de oxígeno, es glicol-dialquil-éter o 2,2-bis(2-oxolanil)propano.

- 35 [3] El método para producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado, según uno de los anteriores puntos 1 ó 2, en el que el metal alcalino del alcóxido de metal alcalino (B) es sodio o potasio.

[4] El método para producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado, según uno cualquiera de los anteriores puntos 1 a 3, en el que en la etapa de hidrogenación, se usa un compuesto de titanoceno como catalizador de la hidrogenación.

Efectos ventajosos de la invención

- 40 La presente invención puede proporcionar un método para producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado que incluye una etapa de polimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero aromático vinílico y una etapa de hidrogenación, en el que en la etapa de polimerización se puede producir un copolímero de dieno conjugado que tiene una elevada cantidad de uniones vinílicas de un resto de bloque de dienos conjugados, y una estrecha distribución de pesos moleculares, y la tasa de hidrogenación en la etapa de hidrogenación posterior a la etapa de polimerización es alta y la productividad es excelente.

Modo de llevar a cabo la invención.

De ahora en adelante, las realizaciones de la presente invención (de ahora en adelante referidas como "las presentes realizaciones") se describirán con detalle.

Hay que indicar que la presente invención no se limita a las siguientes realizaciones y se puede llevar a cabo modificándolas de diversas formas dentro del alcance de lo esencial de la presente invención.

Método para producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado

5 Un método para producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado según las presentes realizaciones comprende:

una etapa de polimerización de la copolimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero aromático vinílico con un iniciador, que comprende un compuesto de organolitio; y

una etapa de hidrogenación de la hidrogenación del copolímero obtenido en la etapa de polimerización,

10 en el que en la etapa de polimerización, se permite que el compuesto de organolitio y el compuesto de éter (A), que tiene dos o más átomos de oxígeno, estén presentes a la vez en las siguientes relaciones molares:

(A) / compuesto de organolitio es 0,2 o más, y menos de 3,0; y

(B) / compuesto de organolitio es 0,01 o más, y 0,3 o menos.

Etapa de polimerización

15 En la etapa de polimerización, se copolimeriza un monómero de dieno conjugado y un monómero aromático vinílico usando un iniciador que comprende un compuesto de organolitio que usa un disolvente predeterminado.

Los ejemplos del método de polimerización incluyen métodos descritos en la Publicación de Patente Japonesa N° 36-19286, la Publicación de Patente Japonesa N° 43-17979, la Publicación de Patente Japonesa N° 46-32415, la Publicación de Patente Japonesa N° 49-36957, la Publicación de Patente Japonesa N° 48-2423, la Publicación de Patente Japonesa N° 48-4106, la Publicación de Patente Japonesa N° 56-28925, la Patente Japonesa abierta a inspección pública N° 59-166518, y la Patente Japonesa abierta a inspección pública N° 60-186577.

20

Monómero de dieno conjugado

Los ejemplos de monómeros de dieno conjugado incluyen, pero no se limitan a, materiales convencionalmente conocidos tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 1,3-heptadieno y 1,3-hexadieno. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Entre estos, se prefieren en 1,3-butadieno y el isopreno.

25

Monómero aromático vinílico

Los ejemplos de monómeros aromáticos vinílicos incluyen, pero no se limitan a, materiales convencionalmente conocidos, tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, viniletilbenceno, 2-vinilnaftaleno, divinilbenceno, y difeniletileno. Estos pueden estar solos o en combinación de dos o más. Entre estos, se prefiere el estireno.

30 Disolvente

Los ejemplos del disolvente usado para producir el copolímero de dieno conjugado incluyen, pero no se limitan a, materiales convencionalmente conocidos, tales como hidrocarburos alifáticos como el butano, pentano, hexano, isopentano, heptano, octano, e isooctano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, y etilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, y xileno; y diversos disolventes hidrocarbonados. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

35

Iniciador que comprende un compuesto de organolitio

El iniciador que comprende un compuesto de organolitio (de ahora en adelante puede ser referido como un compuesto de organolitio o un compuesto de órgano-Li) es un compuesto en el que en la molécula están unidos uno o más átomos de litio, y sus ejemplos incluyen, pero no se limitan a, etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, hexametilen-litio, butadienil-dilitio, e isoprenil-dilitio. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

40

Además, el compuesto de organolitio se puede añadir dividido en dos o más veces durante la polimerización del copolímero de dieno conjugado.

45 Temperatura, tiempo, atmósfera y presión de la polimerización

La temperatura de polimerización para producir el copolímero de dieno conjugado es, preferiblemente, de -10 a 150°C, más preferiblemente de 30 a 120°C.

El tiempo requerido para la polimerización cambia dependiendo de las condiciones pero está, preferiblemente, dentro de las 48 horas, más preferiblemente dentro de las 10 horas.

La atmósfera del sistema de polimerización es, preferiblemente, una atmósfera de gas inerte tal como el gas nitrógeno.

- 5 La presión de polimerización puede, pero no se limita en particular a, estar dentro de un intervalo de presión suficiente para mantener el monómero y el disolvente en una fase líquida dentro del anterior intervalo de temperatura de polimerización.

Además, se prefiere que impurezas tales como agua, oxígeno, y dióxido de carbono que desactivan el catalizador y que hacen que el polímero no se incorporen al sistema de polimerización.

- 10 Compuesto de éter (A) que tienen dos o más átomos de oxígeno

En las presentes realizaciones, un compuesto de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno (de ahora en adelante puede referirse únicamente como (A)) y un alcóxido de metal alcalino (B) (de ahora en adelante se puede referir únicamente como (B)) que se van a describir más adelante, se usan en la etapa de polimerización del copolímero de dieno conjugado.

- 15 Los ejemplos de compuestos de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno incluyen, pero no se limitan a, 2,2-dietoxipropano, 1,2-dietoxipropano, dioxano, etilenglicol-dimetil-éter, etilenglicol-dietil-éter, dietilenglicol-dimetil-éter, dietilenglicol-dietil-éter, etil-etilenglicol-terc-butil-éter, etil-etilenglicol-butil-éter, dimetoxibenceno, trietilenglicol-dimetil-éter, 1,2,3-trialquiloxibenceno, 1,2,4-trialcoxibenceno, y oxolanil-alcanos tales como bis(2-oxolanil)etano, 2,2-bis(2-oxolanil)propano, 1,1-bis(2-oxolanil)etano, 2,2-bis(2-oxolanil)butano, 2,2-bis(5-metil-2-oxolanil)propano, y 2,2-bis(3,4,5-trimetil-2-oxolanil)propano.

Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Se prefiere un compuesto de éter (A) que tiene dos átomos de oxígeno como el compuesto de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno.

- 25 En particular, se prefieren más un glicol-dialquil-éter o el 2,2-bis(2-oxolanil)propano. Además, entre ellos, se prefiere una estructura que muestre simetría en la molécula, y en el caso de los glicol-dialquil-éteres, se prefieren aquellos en los que las dos especie alquilo de la molécula son las mismas.

Son aún más preferidos el 2,2-bis(2-oxolanil)propano y un etilenglicol-dialquil-éter.

Alcóxido de metal alcalino (B)

- 30 El alcóxido de metal alcalino (B) usado en la etapa de polimerización para producir el copolímero de dieno conjugado es un compuesto representado por la fórmula general MOR (en la que M es un metal alcalino, y R es un grupo alquilo).

Como metal alcalino del alcóxido de metal alcalino, se prefiere el sodio o el potasio en términos de una elevada cantidad de uniones vinílicas, estrecha distribución de pesos moleculares, y alto grado de polimerización.

- 35 El alcóxido de metal alcalino (B) es, pero no se limita a, preferiblemente un alcóxido de sodio, un alcóxido de litio, y un alcóxido de potasio, que tiene cada uno un grupo alquilo que tiene 2 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente un alcóxido de sodio y un alcóxido de potasio que tiene cada uno un grupo alquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente aún terc-butóxido de sodio, terc-pentóxido de sodio, terc-butóxido de potasio, y terc-pentóxido de potasio. Entre ellos, se prefieren aún más el terc-butóxido de sodio y el terc-pentóxido de sodio, que son alcóxidos de sodio.

- 40 En las presentes realizaciones, se permite que un iniciador que comprende un compuesto de organolitio, el compuesto de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno, y el alcóxido de metal alcalino (B), estén presentes a la vez en las siguientes relaciones molares en la etapa de polimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero aromático vinílico.

- 45 Específicamente, se establece que la relación molar del compuesto de éter (A), que tiene dos o más átomos de oxígeno, respecto al compuesto de organolitio es de 0,2 o más, y menos de 3,0, y se establece que la relación molar del alcóxido de metal alcalino (B) respecto al compuesto de organolitio es de 0,01 o más, y 0,3 o menos.

La relación molar de (A) / compuesto de organolitio se establece en 0,2 o más, en términos de aumento de la cantidad de uniones vinílicas y el grado de polimerización, y se establece en menos de 3,0 en términos de obtener una estrecha distribución de pesos moleculares y alta actividad de hidrogenación.

Además, la relación molar de (B) / compuesto de organolitio se establece en 0,01 o más, en términos de aumento de la cantidad de uniones vinílicas y del grado de polimerización, y se establece en 3,0 o menos, en términos de obtener una estrecha distribución de pesos moleculares y una alta actividad de hidrogenación.

5 Por eso, se consigue la mejora en la grado de polimerización; se puede aumentar la cantidad de uniones vinílicas en el resto de bloques de dienos de un copolímeros de dieno conjugado buscado; se puede estrechar la distribución de los pesos moleculares; y se consigue la mejora de la tasa de hidrogenación en la etapa de hidrogenación que se va a describir más adelante.

10 La relación molar del compuesto de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno respecto al compuesto de organolitio en la etapa de polimerización es, preferiblemente, 1,0 o más, en términos de una elevada cantidad de uniones vinílicas y un alto grado de polimerización y, preferiblemente 2,5 o menos en términos de estrecha distribución de pesos moleculares y alta actividad de hidrogenación, y está más preferiblemente en el intervalo de 1,5 o más y 2,0, o menos.

15 Además, la relación molar del alcóxido de metal alcalino (B) respecto al compuesto de organolitio es, preferiblemente, 0,02 o más, en términos de una elevada cantidad de uniones vinílicas y un alto grado de polimerización y, preferiblemente, 0,2 o más, en términos de una elevada cantidad de uniones vinílicas y un alto grado de polimerización y, preferiblemente, 0,2 o menos, en términos de una estrecha distribución de pesos moleculares y alta actividad de hidrogenación, y más preferiblemente 0,03 o más y 0,1 o menos, más preferiblemente 0,03 o más y 0,08 o menos.

20 Además, la relación molar del alcóxido de metal alcalino (B) respecto al compuesto de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno es de 0,01 o más en términos de una elevada cantidad de uniones vinílicas y un alto grado de polimerización y, preferiblemente, 0,1 o menos, en términos de conseguir una estrecha distribución de pesos moleculares y obtener una alta actividad de hidrogenación y es, más preferiblemente, 0,015 o más y 0,09 o menos, más preferiblemente 0,02 o más y 0,09 o menos, y aún más preferiblemente 0,025 o más y 0,08 o menos.

Estructura de bloque del copolímero de dieno conjugado

25 De la etapa de polimerización, como se describió anteriormente, es adecuado como un método para producir un copolímero de bloque que comprende un bloque compuesto principalmente por un monómero aromático vinílico y un bloque compuesto principalmente por una unidad de monómero de dieno conjugado hidrogenado.

La estructura del copolímero de bloques de dienos conjugados está representada, por ejemplo, por las siguientes fórmula (1) a fórmula (6).

30 $(a - b)_n \quad \dots (1)$

$b - (a - b)_n \quad \dots (2)$

$a - (b - a)_n \quad \dots (3)$

$a - (b - a)_n - X \quad \dots (4)$

$[(a - b)_k]_m - X \quad \dots (5)$

35 $[(a - b)_k - a_m - X \quad \dots (6)$

En la anterior fórmula (1) a fórmula (6), *a* representa un bloque compuesto principalmente por una unidad de monómero aromático vinílico; y *b* representa un bloque principalmente compuesto por una unidad de monómero de dieno conjugado.

40 Cuando una pluralidad de bloques *a* y *b* de polímeros están presentes en un copolímero de bloques de dienos conjugados, una estructura semejante puede tener un peso molecular y una composición de cada bloque que sea igual o diferente.

45 En la presente memoria descriptiva, el término "compuesto principalmente por" significa que la unidad de monómero está contenida en una cantidad del 60% en masa, o más, en el bloque, y la unidad de monómero está preferiblemente contenida en una cantidad del 80% en masa, o más, más preferiblemente el 90% en masa, o más, y aún más preferiblemente el 95% en masa, o más.

50 En las anteriores fórmula (1) a fórmula (6), *X* representa, por ejemplo, un residuo de agentes de acoplamiento, tales como el tetraclorosilano, el tetracloruro de estaño, aceite de soja epoxidado, un compuesto de hidrocarburo polihalogenado, un compuesto de carboxilato, un compuesto de polivinilo, un compuesto epoxídico de tipo bisfenol, un compuesto de alcóxido de silano, un compuesto de silano halogenado, y un compuesto de éster, o un residuo de iniciadores tales como un compuesto de organolitio polifuncional; y *m*, *n*, y *k* representan un número entero de 1 o más, y son preferiblemente un número entero de 1 a 5.

El límite o parte extrema de cada bloque que constituye el copolímero de bloques de dienos conjugados no necesita, forzosamente, que se distinga claramente.

5 Además, la distribución de la unidad de monómero aromático vinílico en cada bloque del polímero no está limitada cuando está dentro del intervalo del contenido del compuesto aromático vinílico, y puede estar distribuido uniformemente o puede estar distribuido de una forma que varía gradualmente, de forma escalonada, de forma convexa o de forma cóncava. Además, en el bloque del polímero puede estar presente una parte cristalina. En cada bloque del polímero, puede estar presente a la vez una pluralidad de segmentos que tenga cada uno diferente contenido de compuesto aromático vinílico.

10 Los ejemplos de los métodos para dar una variación a la distribución de una unidad vinílica en el resto de dieno conjugado que constituye el copolímero de dieno conjugado antes de ser sometido a hidrogenación, que se van a describir más adelante, incluyen un método de añadir un agente de vinilación en la etapa de la polimerización y un método de cambio de la temperatura en la etapa de la polimerización.

15 El copolímero de dieno conjugado hidrogenado, obtenido mediante el método de producción de las presentes realizaciones, es adecuado para la modificación del propileno, y cuando se usa el polipropileno en la preparación de una composición, se prefiere un copolímero de dieno conjugado hidrogenado en el que la cantidad media de uniones vinílicas en la unidad de monómero de dieno conjugado del copolímero de dieno conjugado, antes de la etapa de la hidrogenación, es del 62% en moles o más, en términos de asegurar la alta compatibilidad con el polipropileno. La cantidad media de uniones vinílicas es, preferiblemente, del 69% en moles o más, más preferiblemente el 72% en moles, o más.

20 Además, en términos de productividad, es preferiblemente del 95% en moles, o menos, más preferiblemente el 90% o menos, aún más preferiblemente el 85% en moles o menos.

25 El contenido del bloque del polímero compuesto principalmente por la unidad de monómero aromático vinílico en el copolímero de dieno conjugado hidrogenado después de la hidrogenación que se va a describir más adelante es, preferiblemente, el 5% en masa o más, en términos de la resistencia al calor y de la resistencia a la tracción de un copolímero de dieno conjugado hidrogenado buscado y, preferiblemente, el 40% en masa, o menos, en términos de su flexibilidad. Está más preferiblemente en el intervalo del 10 al 30% en masa, más preferiblemente en el intervalo del 13 al 30% en masa. Más preferiblemente en el intervalo del 13 al 20% en masa.

30 El polímero de dieno conjugado obtenido en la etapa de polimerización, como se describió anteriormente, se caracteriza también porque el porcentaje de bloques de monómeros aromáticos vinílicos es alto. Esto contribuye a una alta resistencia mecánica de un copolímero de dieno conjugado hidrogenado buscado y una alta resistencia mecánica y alta transparencia de una composición de polipropileno.

Etapa de hidrogenación

El copolímero de dieno conjugado obtenido en la etapa de polimerización, como se describió anteriormente, se hidrogena para obtener el copolímero de dieno conjugado hidrogenado buscado.

35 La tasa de hidrogenación es, preferiblemente, tal alta como sea posible, en términos de alta productividad.

El método de hidrogenación incluye un método de suministrar hidrógeno e hidrogenar un grupo insaturado en presencia de un catalizador de la hidrogenación predeterminado.

Los ejemplos de catalizador de la hidrogenación incluye, pero no se limita particularmente a,

40 (1) un catalizador de la hidrogenación del denominado tipo de Ziegler, que usa una sal de metal de transición, tal como una sal de ácido orgánico o una sal de acetilacetona de Ni, Co, Fe, Cr, o similares, y un agente reductor tal como un organoaluminio; y

(2) un catalizador de hidrogenación homogénea tal como un denominado complejo organometálico, como un compuesto organometálico de Ti, Ru, Rh, Zr, o similares.

45 Es más preferible usar un catalizador de titanoceno como catalizador de la hidrogenación en la etapa de hidrogenación, en términos de mantener la alta tasa de hidrogenación y de la actividad de la hidrogenación.

Un catalizador de la hidrogenación incluye, más preferible, una mezcla de un compuesto de titanoceno y un compuesto organometálico reductor.

50 El compuesto de titanoceno y el método de hidrogenación que lo usa, están descritos en la Patente Japonesa abierta a inspección pública N° 8-109219 o similares. Los ejemplos incluyen un compuesto que tiene al menos uno o más ligandos que tienen un esqueleto de ciclopentadienilo (sustituido), un esqueleto de indenilo, o un esqueleto de fluorenilo, tal como el cloruro de bis(ciclopentadienil)titanio y el tricloruro de mono-pentametilciclopentadienil-titanio.

Además, los ejemplos del compuesto organometálico reductor incluyen un compuesto de un organometal alcalino, tal como el organolitio, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoboro, y un compuesto de organocinc.

5 El grado de hidrogenación de todas las unidades de grupos insaturados contenidos en la unidad del monómero de dieno conjugado es, preferiblemente, del 75% en moles o más, más preferiblemente el 85% en moles, aún más preferiblemente el 90% en moles, y todavía más preferiblemente el 95% en moles, o más, en términos de obtener una alta resistencia mecánica, una alta resistencia al envejecimiento, y una alta resistencia a la radiación UV de un copolímero de dieno conjugado hidrogenado buscado.

10 El grado de hidrogenación de todas las unidades de grupos insaturados contenidos en la unidad del monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación se puede medir mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

Se obtiene un copolímero de dieno conjugado hidrogenado buscado separando un disolvente después de la etapa de hidrogenación, como se describió anteriormente.

Ejemplos del método para separar un disolvente incluyen:

15 un método de añadir un disolvente polar a un copolímero, que actúa como un disolvente pobre, tal como una acetona o alcohol, a una solución después de la polimerización con el fin de precipitar el copolímero para recuperar el disolvente; un método de cargar una solución de un copolímero en agua caliente agitando para retirar y recuperar un disolvente mediante extracción con vapor; un método de concentrar una solución de un copolímero en un depósito de expansión rápida seguido de la desvolatilización en un extrusor de descarga o similar; y un método de calentar directamente una solución de copolímero para separar por destilación del disolvente.

20

Se pueden añadir diversos estabilizadores de fenol, estabilizadores de fósforo, estabilizadores de azufre, y y estabilizadores de amina al copolímero estirénico hidrogenado.

Etapa de modificación

25 En las presentes realizaciones, se puede realizar opcionalmente una etapa de modificación consistente en introducir un grupo funcional en un copolímero después de (la etapa de polimerización) o de la (etapa de hidrogenación) como se describió anteriormente.

Los ejemplos del método de modificación incluyen un método consistente en añadir un agente modificante que produce un grupo atómico que contiene un grupo funcional para un terminal en crecimiento de un copolímero de dieno conjugado o un copolímero de dieno conjugado hidrogenado.

30 Los ejemplos de grupos atómicos que contienen un grupo funcional incluyen, pero no se limitan a, grupos atómicos que contienen al menos un grupo funcional seleccionado del grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo haluro de ácido, un grupo anhídrido de ácido, un grupo éster, un grupo carboxilo, un grupo tiocarboxilo, un grupo éster de ácido tiocarboxílico, un grupo éster de ácido ditiocarboxílico, un grupo amida de ácido tiocarboxílico, un grupo aldehído, un grupo tioaldehído, un grupo carboxilato, un grupo amido, un grupo ácido sulfónico, un grupo éster sulfónico, un grupo ácido fosfórico, un grupo fosfoéster, un grupo fosfito, un grupo amino, un grupo imino, un grupo etilenimino, un grupo nitrilo, un grupo piridilo, un grupo quinolina, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo tioisocianato, un grupo sililo halogenado, un grupo silanol, un grupo alcoxisililo, un grupo estaño halogenado, un grupo alcoxi-estaño, un grupo fenil-estaño, un grupo epitío, un grupo halógeno, y similares, y preferiblemente incluye un grupo alcoxisililo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo amido, y un grupo éster.

35

40

Copolímero de dieno conjugado hidrogenado

45 El copolímero de dieno conjugado hidrogenado obtenido mediante el método de producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado de las presentes realizaciones, como se describió anteriormente, tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderado de 40.000 a 50.000, más preferiblemente 50.000 a 400.000, aún más preferiblemente 70.000 a 300.000.

50 El copolímero de dieno conjugado hidrogenado obtenido mediante el método de producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado de las presentes realizaciones se caracteriza porque la distribución de los pesos moleculares (la relación del peso molecular medio ponderado respecto al peso molecular medio numérico) es estrecha. Por ello, se obtiene una alta resistencia mecánica en un copolímero de dieno conjugado hidrogenado y una composición de polipropileno usando el copolímero de dieno conjugado hidrogenado.

La distribución de pesos moleculares del copolímero de dieno conjugado hidrogenado obtenido mediante las presentes realizaciones es, preferiblemente, 1,5 o menos, más preferiblemente 1,3 o menos, aún más preferiblemente 1,2 o menos, todavía más preferiblemente 1,1 o menos, aún todavía más preferiblemente 1,09 o menos, y muy preferiblemente 1,07 o menos.

El peso molecular y la distribución de pesos moleculares se pueden determinar a partir de las medidas realizadas mediante cromatografía de penetración en gel (GPC) mostradas en los ejemplos que se describen más adelante.

Ejemplos

- 5 De ahora en adelante, se describirá con detalle la presente invención haciendo referencia a ejemplos específicos y a ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

Preparación del catalizador de la hidrogenación

El catalizador de la hidrogenación usado en la reacción de hidrogenación se preparó mediante el siguiente método.

- 10 Se cargó un vaso de reacción con atmósfera de nitrógeno con un litro de ciclohexano purificado y seco, y se le añadieron 100 milimoles de dicloruro de bis(η^5 -ciclopentadienil)titanio. Se añadió a la mezcla una solución de n-hexano que contenía 200 milimoles de trimetilaluminio con agitación suficiente y se dejó que reaccionaran unos con otros a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 días para obtener un catalizador de la hidrogenación.

Compuesto polar (A)

Se usaron reactivos que se pueden conseguir comercialmente para todos los compuestos.

- (1): 2,2-bis(2-oxolanil)propano
 15 (2): etilenglicol-dibutil-éter
 (3): etil-etilenglicol-terc-butil-éter
 (4): tetrahidrofurano
 (5): tetrametiletilendiamina

- 20 Hay que indicar que los anteriores compuestos polares (1) a (3) son, cada uno de ellos, compuestos de éter que tienen dos o más átomos de oxígeno.

Para todos los compuestos se usaron reactivos que se pueden conseguir comercialmente.

- (I): t-pentóxido de sodio (solución en ciclohexano)
 (II): t-pentóxido de potasio (solución en ciclohexano)

Método para producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado

- 25 Se realizó una polimerización por cargas usando un reactor de tipo vaso que tenía un volumen interno de 10 L, equipado con un equipo de agitación y una camisa.

En primer lugar, se cargó un 1 L de ciclohexano, y luego se le añadieron 0,06 partes en masa de n-butil-litio por cada 100 partes en masa de la totalidad de los monómeros. Luego, se le añadió a la mezcla un compuesto de éter (A) y un alcóxido de metal alcalino (B) en cantidades como las mostradas en la siguiente Tabla 1.

- 30 Como una primera etapa, se cargó una solución de ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno (una concentración del 20% en masa) durante 10 minutos y luego se dejó polimerizar más durante 10 minutos. La temperatura se controló a 65°C durante la polimerización.

- 35 A continuación, como segundo paso, se cargó una solución de ciclohexano que contenía 80 partes en masa de butadieno (una concentración del 20% en masa) durante 100 minutos y luego se dejó que polimerizase más durante 15 minutos. La temperatura se controló a 65°C durante la polimerización. Posteriormente, se le añadió metanol.

A continuación, al polímero obtenido se le añadió el catalizador de la hidrogenación, preparado como se describió anteriormente, en una cantidad de 150 ppm, en términos de titanio por 100 partes en masa del polímero, y el polímero fue sometido a una reacción de hidrogenación con una presión de hidrógeno de 0,7 MPa, y a una temperatura de 70°C.

- 40 A continuación, se le añadió metanol, y luego se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo) como un estabilizador, por 100 partes en masa del polímero.

Análisis y método de evaluación del copolímero de dieno conjugado hidrogenado

- 45 (1) Medida del contenido de estireno en el copolímero de dieno conjugado hidrogenado, cantidad media de uniones vinílicas de la unidad del monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación, y grado de hidrogenación de dobles enlaces basado en la unidad de monómero de dieno conjugado.

El contenido de estireno en el copolímero de dieno conjugado hidrogenado, la cantidad media de uniones vinílicas de la unidad del monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación, y el grado medio de hidrogenación de dobles enlaces basado en la unidad de monómero de dieno conjugado se midieron mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) bajo las siguientes condiciones.

- 5 Equipo de medida: JNM-LA400 (fabricado por JEOL Ltd.)
 Disolvente: Cloroformo deuterado
 Muestra de medida: Un artículo tomado como muestra antes y después de la hidrogenación del polímero
 Concentración de la muestra: 50 mg/ml
 Frecuencia de observación: 400 MHz
- 10 Criterio de desplazamiento químico: TMS (tetrametilsilano)
 Retardo del pulso: 2,904 segundos
 Número de veces del barrido: 64 veces
 Anchura del pulso: 45°
 Temperatura de la medida: 26°C
- 15 Método de evaluación
 (1-1) Cantidad de uniones vinílicas
 La cantidad media de uniones vinílicas del dieno conjugado antes de la hidrogenación es, preferiblemente, tan elevada como sea posible, y una cantidad media de uniones vinílicas del 70% en moles o más, se calificó como O; una cantidad media de uniones vinílicas del 65% en moles o más y menos del 70% en moles, se calificó como Δ; y una cantidad media de uniones vinílicas de menos del 65% en moles, se calificó como X.
- 20 (1-2) Grado de hidrogenación
 El grado de hidrogenación del doble enlace del dieno conjugado se midió cuando se hidrogenó a 70°C durante 15 minutos, bajo las condiciones descritas en el método para producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado, como se describió anteriormente.
- 25 En términos de conseguir una alta productividad, la tasa de hidrogenación es, preferiblemente, tan alta como sea posible, y un 98% o más se evaluó como buena (O); y menos del 98% se evaluó como pobre (X).
- (2) Medida del peso molecular medio ponderado y de la distribución de los pesos moleculares del copolímero de dieno conjugado hidrogenado
 El peso molecular medio ponderado, el peso molecular medio numérico, y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del copolímero de dieno conjugado hidrogenado se midieron mediante cromatografía de penetración en gel (GPC) bajo las siguientes condiciones.
 La distribución de los pesos moleculares se determinó a partir de la relación del peso molecular medio ponderado respecto al peso molecular medio numérico obtenido.
 Dispositivo de medida: LC-10 (fabricado por Shimadzu Corporation)
- 35 Columna: TSKgelGMHXL (4,6 mm de diámetro interior x 30 cm), 2 piezas.
 Disolvente: Tetrahydrofurano
 Muestra para las curvas de calibración: polietileno estándar que se puede conseguir comercialmente (fabricado por TOSOH CORPORATION), diez puntos de medida
 Método de evaluación
- 40 (2-1) Distribución de los pesos moleculares
 La distribución de los pesos moleculares es, preferiblemente, tan pequeño como sea posible en términos de conseguir una alta resistencia a la tracción de un copolímero de dieno conjugado hidrogenado por sí mismo, o una composición del copolímero de dieno conjugado hidrogenado y propileno, y una distribución de pesos moleculares de 1,2 o menos se evaluó como O; y una distribución de pesos moleculares que exceda a 1,2 se evaluó como X.

Ejemplos 1 a 7, Ejemplos comparativos 1 a 4

Los copolímeros de dieno conjugado hidrogenados se prepararon, cada uno, usando una cantidad predeterminada de compuesto polar (A) y de alcóxido de metal alcalino (B), como se muestra en la siguiente Tabla 1, y se evaluó cada uno de los copolímeros. Los resultados de la evaluación se muestran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

	Condiciones				Resultados				
	Compuesto polar (A)		Alcóxido de metal alcalino (B)		(B)/(A)		Cantidades de uniones vinílicas		Grado de hidrogenación
	Compuesto	(mol/ compuesto órgano-Li	Compuesto	(mol/ compuesto órgano-Li	(-)	(% en moles en Bd)	Valoración	Distribución de pesos moleculares (Mw/Mn)	
							(-)	Valoración	
Ejemplo 1	(1)	1,7	(I)	0,050	0,029	73	1,08	O	O
Ejemplo 2	(2)	1,7	(I)	0,050	0,029	72	1,08	O	O
Ejemplo 3	(3)	1,7	(I)	0,050	0,029	69	1,12	Δ	O
Ejemplo 4	(1)	1,7	(I)	0,130	0,076	74	1,11	O	O
Ejemplo 5	(1)	1,7	(I)	0,150	0,088	75	1,13	O	O
Ejemplo 6	(1)	2,4	(I)	0,050	0,021	75	1,15	O	O
Ejemplo 7	(1)	2,4	(I)	0,015	0,006	67	1,09	Δ	O
Ejemplo 8	(2)	1,7	(II)	0,050	0,029	70	1,09	O	O
Ejemplo comparativo 1	(1)	1,7	(I)	0,330	0,194	76	1,40	O	X
Ejemplo comparativo 2	(1)	3,5	(I)	0,330	0,094	75	1,43	O	X
Ejemplo comparativo 3	(4)	1,7	(I)	0,050	0,029	25	1,20	X	O
Ejemplo comparativo 4	(5)	1,7	(I)	0,050	0,029	73	1,13	O	X
Ejemplo comparativo 5	(1)	2,4	(I)	0,005	0,002	63	1,08	X	O

En la anterior Tabla 1, el compuesto polar (A) representa los siguientes compuestos (1) a (5).

- (1): 2,2-bis(2-oxolanil)propano
- (2): etilenglicol-dibutil-éter
- (3): etil-etilenglicol-terc-butyl-éter
- 5 (4): tetrahidrofurano
- (5): tetrametiletilendiamina

En la anterior Tabla 1, el alcóxido de metal alcalino (B) representa los siguientes compuestos (I) y (II).

- (I): t-pentóxido de sodio (solución en ciclohexano)
- (II): t-pentóxido de potasio (solución en ciclohexano)

10 El símbolo de la anterior Tabla 1 representa el siguiente compuesto.

Bd: butadieno

15 Ha sido posible producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado que tiene una elevada cantidad de uniones vinílicas de un resto de bloque de dieno conjugado y una estrecha distribución de pesos moleculares con una alta tasa de hidrogenación mientras que consigue una alta productividad, permitiendo que un compuesto de organolitio, un compuesto de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno, y un alcóxido de metal alcalino (B) estén presentes, a la vez, en la etapa de polimerización en las siguientes relaciones molares:

(A) / compuesto de organolitio es 0,2 o más, y menos de 3,0; y

(B) / compuesto de organolitio es 0,01 o más, y 0,3 o menos.

20 La presente solicitud está basada en la Solicitud de Patente Japonesa Nº 2011-119647 presentada en la Oficina de Patentes Japonesas el 27 de mayo de 2011, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria descriptiva como referencia.

Aplicabilidad industrial

25 El copolímero de dieno conjugado hidrogenado, obtenido por el método para producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado de la presente invención, tiene aplicabilidad industria en los campos del calzado, modificadores de plásticos, adhesivos, y similares, y como materiales para envasar productos del hogar, aparatos electrodomésticos y componentes industriales, y similares, materiales de uso médico, tuberías, materiales para juguetes y similares.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un copolímero de dieno conjugado hidrogenado, que comprende:
una etapa de polimerización para copolimerizar un monómero de dieno conjugado y un monómero aromático vinílico que usa un iniciador que comprende un compuesto de organolitio; y
- 5 una etapa de hidrogenación para hidrogenar el copolímero de dieno conjugado, obtenido en la etapa de polimerización, en el que en la etapa de polimerización se deja que el compuesto de organolitio, un compuesto de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno, y un alcóxido de metal alcalino (B) estén presentes, a la vez, en las siguientes relaciones molares:
- (A) / compuesto de organolitio es 0,2 o más, y menos de 3,0;
- 10 (B) / compuesto de organolitio es 0,01 o más, y 0,3 o menos; y
la relación molar del alcóxido de metal alcalino (B) respecto al compuesto de éter (A), que tiene dos o más átomos de hidrógeno, es de 0,01 o más y 0,1 o menos.
2. El método para producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado según la reivindicación 1, en el que el compuesto de éter (A) que tiene dos o más átomos de oxígeno es un glico-dialquil-éter o 2,2-bis(2-oxolanil)propano.
- 15 3. El método para producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado según la reivindicación 1 ó 2, en el que el metal alcalino del alcóxido de metal alcalino (B) es sodio o potasio.
4. El método para producir el copolímero de dieno conjugado hidrogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa de hidrogenación, se usa un compuesto de titanoceno como un catalizador de la hidrogenación.
- 20