

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 690**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01)
C07F 7/28 (2006.01)
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2013 PCT/JP2013/074749**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14046017**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2013 E 13839238 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2898950**

54 Título: **Composición de catalizador para la hidrogenación y procedimiento de hidrogenación utilizando la composición de catalizador para la hidrogenación**

30 Prioridad:

21.09.2012 JP 2012208283

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

15.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARAKI, YOSHIFUMI;
SASAYA, EIJI y
NITTA, KATSUNORI**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 649 690 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 para la hidrogenación y procedimiento de hidrogenación utilizando la composición de catalizador para la hidrogenación

5 Sector técnico

10 La presente invención se refiere a una composición de catalizador para la hidrogenación y a un procedimiento para la hidrogenación selectiva (en lo sucesivo a veces simplemente llamado "hidrogenación") de un compuesto que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados (en lo sucesivo a veces simplemente llamado compuesto olefínico) utilizando esta composición de catalizador para la hidrogenación.

Técnica anterior

15 De manera convencional, en general, los catalizadores de un sistema heterogéneo y los catalizadores de un sistema homogéneo son conocidos como un catalizador para la hidrogenación que se utiliza en la etapa de hidrogenación de un compuesto olefínico.

20 A pesar de que los catalizadores anteriores del sistema heterogéneo se utilizan ampliamente en la industria, los catalizadores del sistema heterogéneo tienen, en general, una menor actividad que la de los últimos catalizadores del sistema homogéneo y tienen el problema de ser económicamente poco rentables, ya que los catalizadores del sistema heterogéneo deben utilizarse en una gran cantidad para una reacción de hidrogenación deseada, y la reacción está a una temperatura elevada y a una presión elevada.

25 Por otra parte, dado que una reacción de hidrogenación que utiliza los últimos catalizadores del sistema homogéneo tiene lugar, en general, en el sistema homogéneo, los catalizadores del sistema homogéneo presentan las características de tener una mayor actividad, requerir una menor cantidad de catalizador utilizado y ser capaces de realizar la hidrogenación a una temperatura más baja y una presión más baja en comparación con los catalizadores del sistema heterogéneo. Sin embargo, los catalizadores del sistema homogéneo presentan los inconvenientes de que la preparación del catalizador es compleja, la estabilidad del propio catalizador no se puede decir que sea suficiente, las reproducibilidades son malas y tienden a producirse reacciones secundarias. Además, los catalizadores del sistema homogéneo también presentan el problema de que la actividad suficiente de hidrogenación no se obtiene cuando se hidrogena un doble enlace olefínico insaturado sustituido con alquilo que tiene un impedimento estérico.

35 En vista de lo anterior, existe actualmente una fuerte necesidad del desarrollo de un catalizador para la hidrogenación que presente una actividad elevada y que se pueda manipular fácilmente.

40 Además, para un polímero que contiene un doble enlace olefínico insaturado, aunque el doble enlace insaturado se utiliza ventajosamente en la vulcanización y similares, debido a esta doble enlace, el polímero también presenta inconvenientes con respecto a una mala estabilidad, tales como resistencia al calor y la resistencia a la oxidación. Este inconveniente con respecto a una mala estabilidad se mejora sustancialmente mediante la hidrogenación del polímero para eliminar los dobles enlaces insaturados en la cadena polimérica.

45 Sin embargo, cuando se hidrogena el polímero, en comparación con la hidrogenación de un compuesto de bajo peso molecular, el polímero se ve más fácilmente afectado por la viscosidad del sistema de reacción, el impedimento estérico de la cadena polimérica y similares, lo que hace que la hidrogenación sea más difícil. Además, existe el inconveniente de que es muy difícil eliminar físicamente el catalizador y sustancialmente imposible separar completamente el catalizador después de la hidrogenación haya terminado.

50 Tal como se ha descrito anteriormente, durante mucho tiempo ha existido un problema para la obtención de un catalizador para la hidrogenación que sea económicamente rentable sin necesidad de utilizarse en una gran cantidad, tenga una estabilidad al almacenamiento elevada, pueda mostrar suficiente actividad de hidrogenación, incluso cuando se hidrogenan dobles enlaces olefínicos insaturados que tienen un impedimento estérico, y se pueda separar fácilmente y eliminarse después de la hidrogenación.

55 En base a dicho problema, la bibliografía de patentes 1 y 2 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de un compuesto de olefina utilizando una combinación de un compuesto de titanoceno específico y alquil litio. La bibliografía de patentes 3 y 4 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de un (co)polímero olefínico insaturado utilizando una combinación de un compuesto de metaloceno y aluminio, zinc y magnesio orgánicos. La bibliografía de patentes 5 y 6 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de un polímero vivo que contiene grupos olefínicos insaturados utilizando una combinación de un compuesto de titanoceno específico y alquil litio.

65 Además, la bibliografía de patente 7 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación del doble enlace olefínico en un polímero que contiene un grupo olefínico con doble enlace insaturado utilizando una combinación de un compuesto de titanoceno específico y alcoxi litio. Cabe indicar que este procedimiento también requiere un

compuesto de organometálico caro, además del alcoxi litio, como reductor.

5 Además, la bibliografía de patente 8 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de un polímero que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados utilizando una combinación de un compuesto de titanoceno específico, un compuesto de olefina y un reductor.

10 Aún adicionalmente, la bibliografía de patente 9 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de un compuesto de olefina utilizando una combinación de un compuesto de metaloceno que tiene un grupo pentametilciclopentadienilo, en el que los cinco átomos de hidrógeno de un grupo ciclopentadienilo han sido sustituidos por un grupo metilo, y un agente reductor.

15 Incluso aún adicionalmente, la bibliografía de patentes 10 y 11 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de un compuesto de olefina utilizando una composición de catalizador para la hidrogenación que incluye un compuesto de titanoceno específico, un reductor, un polímero que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados y un compuesto polar.

20 Además, la bibliografía de patente 12 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de un compuesto de olefina utilizando una composición de catalizador para la hidrogenación que incluye un compuesto de metaloceno específico y un compuesto seleccionado entre un monómero de dieno conjugado, un compuesto de acetileno y un monómero de acetileno.

Lista de citas

25 Bibliografía de patentes

Bibliografía de patente 1: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 61-33132

Bibliografía de patente 2: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-53851

30 Bibliografía de patente 3: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 61-28507

Bibliografía de patente 4: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 62-209103

35 Bibliografía de patente 5: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 61-47706

Bibliografía de patente 6: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 63-5402

Bibliografía de patente 7: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 1-275605

40 Bibliografía de patente 8: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2-172537

Bibliografía de patente 9: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 4-96904

45 Bibliografía de patente 10: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 08-33846

Bibliografía de patente 11: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 08-41081

Bibliografía de patente 12: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2004-269665

50 El documento JP H08-27216 A da a conocer sistemas de catalizadores que comprenden un titanoceno, un agente reductor, un polímero que contiene un enlace olefínico y un alcohol.

Características de la invención

55 Problema técnico

Sin embargo, ninguna de las técnicas propuestas de forma convencional descritas anteriormente presenta propiedades suficientes como catalizador para la hidrogenación.

60 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es dar a conocer una composición de catalizador para la hidrogenación que es capaz de hidrogenar un compuesto que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados (incluyendo un polímero que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados) con ventajas económicas, que tiene una excelente estabilidad al almacenamiento y buenas propiedades de alimentación, y que es capaz de producir un polímero con excelentes propiedades contra la coloración en una etapa de hidrogenación.

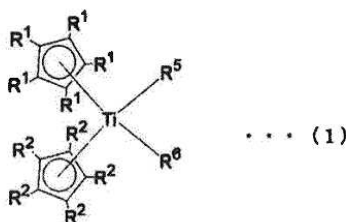
65

Solución al problema

Como resultado de estudios exhaustivos para resolver los problemas de la técnica convencional descrita anteriormente, los inventores de la presente invención han descubierto que los problemas de la técnica convencional descrita anteriormente podrían resolverse mediante la especificación en una composición de catalizador para la hidrogenación que comprende un compuesto de titanoceno predeterminado (A), un compuesto que contiene un elemento predeterminado (B), un polímero insaturado predeterminado (C) y un compuesto polar predeterminado (D), del intervalo de la proporción en masa del componente (C) con respecto al componente (A) ((C)/(A)) y el intervalo de la proporción en masa del componente (D) con respecto al componente (A) ((D)/(A)), completando, de este modo, la presente invención.

En particular, la presente invención es tal como se indica a continuación.

[1] Una composición de catalizador para la hidrogenación que comprende los componentes (A), (B), (C) y (D) mostrados a continuación, en la que la proporción en masa de (C) con respecto a (A) ((C)/(A)) está en el intervalo de 0,1 a 4,0, y en la que la proporción en masa de (D) con respecto a (A) ((D)/(A)) está en el intervalo de 0,01 a 1,00, (A): un compuesto de titanoceno representado por la siguiente fórmula general (1),



en la que R⁵ y R⁶ representan cualquier grupo seleccionado entre el grupo que comprende hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo ariloxi, un grupo alcoxi, un grupo halógeno y un grupo carbonilo, y R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes. R¹ y R² representan cualquier grupo seleccionado entre el grupo que comprende hidrógeno y un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, con la condición de que R¹ y R² no sean todos átomos de hidrógeno o sean todos un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,
 (B): un compuesto definido adicionalmente a continuación que contiene uno o más elementos seleccionados entre el grupo que comprende los elementos Li, Na, K, Mg, Zn, Al y Ca,
 (C): un polímero insaturado definido adicionalmente, a continuación, que tiene un peso molecular de 400 o menos, y
 (D): un compuesto polar, definido adicionalmente, a continuación.

[2] La composición de catalizador para la hidrogenación, según el punto [1] anterior, en la que el (B) es un compuesto orgánico de litio.

[3] Un procedimiento para la hidrogenación, que comprende poner en contacto un compuesto que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados con hidrógeno en un disolvente orgánico inerte, en presencia de la composición de catalizador, según cualquiera de los puntos [1] y [2] anteriores.

[4] El procedimiento para la hidrogenación, según el punto [3] anterior, en el que el compuesto que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados es un polímero de dieno conjugado o un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, se puede dar a conocer una composición de catalizador para la hidrogenación que tiene una actividad de hidrogenación elevada, buenas propiedades de almacenamiento y una excelente estabilidad al almacenamiento, y que es capaz de producir un compuesto olefínico hidrogenado con excelentes propiedades contra la coloración.

Descripción de la realización

Una realización para llevar a cabo la presente invención (en lo sucesivo denominada "la presente realización") se describe en detalle a continuación.

La presente realización descrita a continuación es un ejemplo para describir la presente invención. La presente invención no se limita al siguiente contenido y puede modificarse apropiadamente dentro del alcance de las reivindicaciones.

[Composición de catalizador para la hidrogenación]

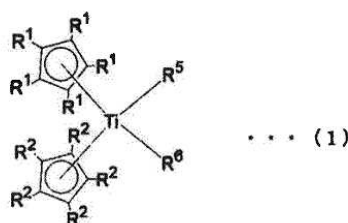
La composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, incluye los componentes (A), (B), (C) y (D) descritos a continuación, en la que la proporción en masa de (C), a continuación, con respecto a (A), a continuación, ((C)/(A)), está en el intervalo de 0,1 a 4,0 y la proporción en masa de (D), a continuación, con respecto a (A), a continuación, ((D)/(A)), está en el intervalo de 0,01 a 1,00.

(Componentes que constituyen la composición de catalizador para la hidrogenación)

Los componentes que constituyen la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, se describen a continuación en detalle.

Componente (A): un compuesto de titanoceno

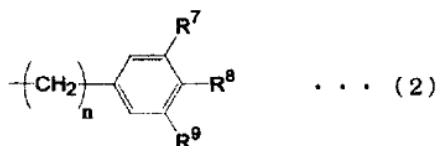
Componente (A): un compuesto de titanoceno (en la presente memoria, a veces simplemente llamado componente (A) o (A)) que está representado por la siguiente fórmula general (1).



En la fórmula (1), R⁵ y R⁶ representan cualquier grupo seleccionado entre el grupo que comprende hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxilo, un grupo alcoxilo, un grupo halógeno y un grupo carbonilo, y R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes.

R¹ y R² representan cualquier grupo seleccionado entre el grupo que comprende hidrógeno y un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, con la condición de que R¹ y R² no sean todos átomos de hidrógeno o sean todos un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Entre los ejemplos del grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono de R¹, R², R⁵ y R⁶ en la fórmula general (1) se incluyen también sustituyentes representados por la siguiente fórmula general (2).



Cabe indicar que de R⁷ a R⁹ representan hidrógeno o un grupo hidrocarburo con alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y, como mínimo, alguno de R⁷ a R⁹ es hidrógeno, y n = 0 o 1.

Ejemplos del componente (A): un compuesto de titanoceno que incluye, pero sin limitarse a los mismos, dihidruro de bis(η(5)-metilciclopentadienil)titanio, dihidruro de bis(η(5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dihidruro de bis(η(5)-etilciclopentadienil)titanio, dihidruro de bis(η(5)-propilciclopentadienil)titanio, dihidruro de bis(η(5)-n-butilciclopentadienil)titanio, bis(η(5)-metilciclopentadienil)dimetil titanio, bis(η(5)-etilciclopentadienil)dimetil titanio, bis(η(5)-1,3-dimetilciclopentadienil)dimetil titanio, bis(η(5)-n-butilciclopentadienil)dimetil titanio, bis(η(5)-propilciclopentadienil)dimetil titanio, bis(η(5)-etilciclopentadienil)di-sec-butil titanio, bis(η(5)-1,3-dimetilciclopentadienil)di-sec-butil titanio, bis(η(5)-n-butilciclopentadienil)di-sec-butil titanio, bis(η(5)-propilciclopentadienil)di-sec-butil titanio, bis(η(5)-etilciclopentadienil)dihexil titanio, bis(η(5)-1,3-dimetilciclopentadienil)dihexil titanio, bis(η(5)-etilciclopentadienil)dihexil titanio, bis(η(5)-propilciclopentadienil)dihexil titanio, bis(η(5)-n-butilciclopentadienil)dihexil titanio, bis(η(5)-metilciclopentadienil)diocil titanio, bis(η(5)-1,3-dimetilciclopentadienil)diocil titanio, bis(η(5)-etilciclopentadienil)diocil titanio, bis(η(5)-propilciclopentadienil)diocil titanio, dimetóxido de

- bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, dimetóxido de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dimetóxido de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, dimetóxido de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, dimetóxido de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, dietóxido de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, dietóxido de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dietóxido de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, dietóxido de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, dietóxido de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, dipropóxido de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, dipropóxido de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, dipropóxido de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, dipropóxido de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, dibutóxido de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, dibutóxido de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dibutóxido de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, dibutóxido de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, dibutóxido de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, bis(η (5)-1,3-metilciclopentadienil)difenil titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)difenil titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)difenil titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)difenil titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)di(m-tolil) titanio, bis(η (5)-1,3-metilciclopentadienil)di(m-tolil) titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)di(m-tolil) titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)di(m-tolil) titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)di(m-tolil) titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)di(m-tolil) titanio, bis(η (5)-1,3-metilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)di(m,p-xilil) titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)di(m,p-xilil) titanio, bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)di(m,p-xilil) titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)di(m,p-xilil) titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)di(4-etil fenil) titanio, bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)di(4-etil fenil) titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)di(4-etil fenil) titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)di(4-etil fenil) titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)di(4-etil fenil) titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)di(4-hexil fenil) titanio, bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)di(4-hexil fenil) titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)di(4-hexil fenil) titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)di(4-hexil fenil) titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)di(4-hexil fenil) titanio, difenóxido de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, difenóxido de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, difenóxido de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, difenóxido de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, difenóxido de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)di(4-hexil fenil)titanio, difluoruro de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, diyoduro de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, diyoduro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, diyoduro de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, diyoduro de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, diyoduro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, cloruro de bis(η (5)-metilciclopentadienil)metil titanio, cloruro de bis(η (5)-di-1,3-metilciclopentadienil)metil titanio, cloruro de bis(η (5)-etilciclopentadienil)metil titanio, cloruro de bis(η (5)-propilciclopentadienil)metil titanio, cloruro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)metil titanio, cloruro etóxido de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, cloruro etóxido de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, cloruro etóxido de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, cloruro etóxido de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, cloruro etóxido de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, cloruro fenóxido de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, cloruro fenóxido de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, cloruro fenóxido de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, cloruro fenóxido de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, cloruro fenóxido de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)dibencil titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)dibencil titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)dibencil titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)dibencil titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)dicarbonil titanio, bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)dicarbonil titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)dicarbonil titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)dicarbonil titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)dicarbonil titanio y similares.

Pueden utilizarse solos como un tipo o en combinación de dos o más tipos.

- 55 El compuesto de titanoceno que tiene estos grupos de ciclopentadienilo sustituidos con grupos alquilo no se limita a los ejemplos descritos anteriormente. También se pueden utilizar, de manera preferente, compuestos de titanoceno distintos de los descritos anteriormente que tienen dos, tres, o cuatro sustituyentes de grupo alquilo en el anillo de ciclopentadienilo.
- 60 Mediante la utilización de los diversos compuestos de titanoceno descritos anteriormente, la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, hidrogena los dobles enlaces olefínicos insaturados del compuesto olefínico (compuesto que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados, en lo sucesivo a veces

5 simplemente llamado compuesto olefínico) con una actividad elevada y el compuesto olefínico hidrogenado tiene una excelente resistencia al calor. En especial, para obtener una composición de catalizador para la hidrogenación que tenga una actividad elevada de hidrogenación de los dobles enlaces olefínicos insaturados de un polímero de dieno conjugado o un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo, e hidrogene los dobles enlaces insaturados en una amplio intervalo de temperaturas, con una actividad y selectividad elevadas, son preferentes los siguientes compuestos. Entre los ejemplos preferentes de los compuestos de titanoceno se incluyen dicloruro de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)dimetil titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)dimetil titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)dimetil titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)dimetil titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)difenil titanio, bis(η (5)-etilciclopentadienil)difenil titanio, bis(η (5)-propilciclopentadienil)difenil titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)difenil titanio y similares.

15 Además, desde la perspectiva de la manipulación estable en el aire, entre los ejemplos preferentes de (A), un compuesto de titanoceno, incluye, pero sin limitarse a los mismos, dicloruro de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)difenil titanio, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)difenil titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio y bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)di(p-tolil) titanio.

25 El componente (A) descrito anteriormente: un compuesto de titanoceno se puede sintetizar, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de titanoceno tetravalente con halógeno que tiene un grupo ciclopentadienilo que tiene un sustituyente de alquilo con un aril litio. La estructura del compuesto de titanoceno sintetizado se puede identificar utilizando espectros de $^1\text{H-RMN}$ y EM.

<Componente (B): un compuesto que contiene un elemento predeterminado>

30 El compuesto (B) tiene la capacidad de reducir el componente (A) descrito anteriormente, un compuesto de titanoceno, y se selecciona entre el grupo que comprende compuestos orgánicos de litio, compuestos orgánicos de sodio, compuestos orgánicos de potasio, compuestos orgánicos de zinc, compuestos orgánicos de magnesio, compuestos orgánicos de aluminio, compuestos orgánicos de calcio, hidruros de metales alcalinos (alcalinotérreos), hidruros que contienen dos o más tipos de metal seleccionados entre Li, Na, K, Mg, Zn, Al y Ca, complejos sintetizados mediante la reacción, en primer lugar, de un compuesto orgánico de metal alcalino descrito anteriormente con un compuesto orgánico de aluminio, y complejos (complejos ato) sintetizados mediante la reacción, en primer lugar, de un compuesto orgánico de metal alcalino descrito anteriormente con un compuesto orgánico de magnesio. Éstos se pueden utilizar solos como un tipo o en combinación de dos o más tipos.

40 Entre los ejemplos de los compuestos orgánicos de litio como componente (B) se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, metil litio, etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, isobutil litio, t-butil litio, n-pentil litio, n-hexil litio, fenil litio, ciclopentadienil litio, m-tolil litio, p-tolil litio, xilil litio, dimetilaminolito, dietilaminolito, metoxilito, etoxilito, n-propoxilito, isopropoxilito, n-butoxilito, sec-butoxilito, t-butoxilito, pentiloxilito, hexiloxilito, heptiloxilito, octiloxilito, fenoxilito, 4-metil fenoxilito, benciloxilito, 4-metil benciloxilito y similares.

45 Además, también se puede utilizar como componente (B) un compuesto de fenolato de litio obtenido mediante la reacción de un estabilizante a base de fenol con los diversos alquil litios descritos anteriormente.

50 Entre los ejemplos de dicho estabilizante a base de fenol se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, 1-oxi-3-metil-4-isopropilbenceno, 2,6-di-t-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-etilfenol, 2,6-di-t-butil-p-cresol, 2,6-di-t-butil-4-n-butilfenol, 4-hidroximetil-2,6-di-t-butilfenol, butil hidroxianisol, 2-(1-metil-ciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,4-dimetil-6-t-butilfenol, 2-metil-4,6-dinonilfenol, 2,6-di-t-butil- α -dimetilamino-p-cresol, metilen-bis-(dimetil-4,6-fenol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-etil-6-t-butilfenol), 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-t-butilfenol), 2,2'-metilen-bis-(6- α -metil-bencil-p-cresol) y similares.

55 Entre los ejemplos específicos descritos anteriormente, es especialmente preferente utilizar el más versátil, 2,6-di-t-butil-4-metilfenoxil litio, que tiene el grupo hidroxilo de 2,6-di-t-butilo-p-cresol como -OLi.

60 Además, entre los ejemplos del compuesto orgánico de litio utilizado como componente (B) se incluyen, además de los descritos anteriormente, compuestos orgánicos de litio y silicio, tales como el trimetilsilil litio, dietilmetilsilil litio, dimetiletilsilil litio, trietilsilil litio y trifenilsilil litio.

65 Entre los ejemplos del compuesto orgánico de sodio utilizado como componente (B) se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, metil sodio, etil sodio, n-propil sodio, isopropil sodio, n-butil sodio, sec-butil sodio, isobutil sodio, t-butil sodio, n-pentil sodio, n-hexil sodio, fenil sodio, ciclopentadienil sodio, m-tolil sodio, p-tolil sodio, xilil sodio, naftaleno sodio y similares.

Entre los ejemplos del compuesto orgánico de potasio utilizado como componente (B) se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, metil potasio, etil potasio, n-propil potasio, isopropil potasio, n-butil potasio, sec-butil potasio, isobutil potasio, t-butil potasio, n-pentil potasio, n-hexil potasio, trifenilmetil potasio, fenil potasio, feniletil potasio, ciclopentadienil potasio, m-tolil potasio, p-tolil potasio, xilil potasio, naftaleno potasio y similares.

Aunque algunos de los compuestos orgánicos de metal alcalino y los compuestos orgánicos de metal alcalinotérreo descritos anteriormente como componente (B) también se pueden utilizar como iniciador de la polimerización aniónica viva de un compuesto dieno conjugado y/o un compuesto de hidrocarburo aromático de vinilo, cuando el compuesto de olefina, que es la diana a hidrogenar, es un polímero de dieno conjugado que tiene el extremo activo de estos metales o es un copolímero formado por el dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo (polímero vivo), estos extremos activos también pueden actuar como componente (B).

Entre los ejemplos del compuesto orgánico de zinc como componente (B) se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, dietilzinc, bis(η (5)-ciclopentadienil)zinc, difenilzinc y similares.

Los ejemplos del compuesto de magnesio orgánico como componente (B) incluyen, pero sin limitarse a los mismos, dimetil magnesio, dietil magnesio, dibutil magnesio, etil butil magnesio, bromuro de metil magnesio, cloruro de etil magnesio, bromuro de etil magnesio, cloruro de etil magnesio, bromuro de fenil magnesio, cloruro de fenil magnesio, cloruro de t-butil magnesio, bromuro de t-butil magnesio y similares.

Entre los ejemplos del compuesto orgánico de aluminio como componente (B) se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-isobutil aluminio, trifenil aluminio, cloruro de dietil aluminio, cloruro de dimetil aluminio, dicloruro de etil aluminio, sesquicloruro de metil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, hidruro de dietil aluminio, hidruro de di-isobutil aluminio, trifenil aluminio, tri(2-etilhexil)aluminio, dicloruro de (2-etilhexil)aluminio, metilaluminoxano, etilaluminoxano y similares.

Además de éstos, otros ejemplos del componente (B) incluyen hidruros de metales alcalinos (alcalinotérreos), tales como hidruro de litio, hidruro de potasio, hidruro de sodio e hidruro de calcio, e hidruros que contienen dos o más tipos de metal, tales como hidruro de sodio y aluminio, hidruro de potasio y aluminio, hidruro de diisobutil sodio y aluminio, hidruro de tri(t-butoxi) aluminio, hidruro de trietil sodio y aluminio, hidruro de diisobutil sodio y aluminio, hidruro de trietil sodio y aluminio, hidruro de trietoxi sodio y aluminio, e hidruro de trietil litio y aluminio.

Además, también se pueden utilizar como componente (B) los complejos sintetizados mediante la reacción, en primer lugar, del compuesto orgánico de metal alcalino descrito anteriormente con el compuesto orgánico de aluminio, y complejos (complejos ato) sintetizados mediante la reacción, en primer lugar, del compuesto orgánico de metal alcalino con el compuesto orgánico de magnesio.

Cabe indicar que, desde la perspectiva de una actividad elevada de hidrogenación, es preferente que el compuesto orgánico de metal y el compuesto que contiene metal, que son compuestos que contienen el elemento predeterminado (B), sean compuestos que contienen Li o Al. Desde la perspectiva de una actividad más elevada de hidrogenación, es más preferente que el compuesto orgánico de metal y el compuesto que contiene metal sean compuestos orgánicos de litio.

<Componente (C): un compuesto insaturado>

El compuesto insaturado (C) (en la presente memoria, a veces llamado simplemente componente (C) o (C)) es un compuesto que tiene uno o más grupos insaturados en una molécula y que tiene un peso molecular de 400 o menos y se selecciona entre el grupo que comprende mirceno, isopreno, octeno, 1,7-octadieno y un polímero producido mediante la polimerización de un monómero seleccionado entre dienos conjugados que tienen un hidrocarburo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, monoterpeno, compuestos aromáticos de vinilo, norbornadieno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, 2,3-dihidrodi-ciclopentadieno o acetilenos.

Desde la perspectiva de las propiedades de alimentación después del almacenamiento de la composición de catalizador para la hidrogenación, el peso molecular del componente (C) es de 400 o menos, de manera preferente, 300 o menos, de manera más preferente, 200 o menos, y de manera aún más preferente, 150 o menos.

Si el componente (C), un compuesto insaturado, es un polímero, el componente (C) se produce mediante la polimerización de un monómero seleccionado entre dienos conjugados que tienen un hidrocarburo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno y 3-butil-1,3-octadieno; monoterpeno; compuestos aromáticos de vinilo; norbornadieno; ciclopentadieno; ciclohexadieno; 2,3-dihidrodi-ciclopentadieno; o acetilenos.

Estos monómeros se pueden utilizar solos o se pueden copolimerizar dos o más tipos.

Desde la perspectiva de las propiedades de alimentación después del almacenamiento de la composición de

catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, y el bajo amarilleamiento del polímero en el compuesto de olefina hidrogenado utilizando la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, se especifica un intervalo preferente para el contenido de grupos insaturados del compuesto insaturado (C).

5 A saber, desde la perspectiva de una actividad elevada de hidrogenación y propiedades de alimentación, es preferente que el contenido de grupos insaturados de (C) sea de 2 moles o más en base a 1 mol de (C). Desde la perspectiva de una actividad elevada de hidrogenación, la eliminación del amarilleamiento del polímero, es preferente 5 moles o menos. Es más preferente un intervalo de 2 moles o más a 4 moles o menos, y es incluso más preferente, 3 moles.

El contenido de grupos insaturados del componente (C) se puede medir utilizando RMN.

15 Además, desde la perspectiva de la actividad de hidrogenación y propiedades de alimentación después del almacenamiento de la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, la proporción en masa del componente (C) con respecto al componente (A) ((C)/(A)) es de 0,1 o más. Desde la perspectiva de la actividad de hidrogenación, la estabilidad al almacenamiento en relación con las propiedades de alimentación, la rentabilidad económica y la eliminación del amarilleamiento del polímero formado del compuesto olefínico hidrogenado de la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, la proporción en masa es 4,0 o menos.

Es preferente que la proporción en masa de ((C)/(A)) del componente (C) con respecto al componente (A) esté en el intervalo de 0,5 a 3,0, y de manera más preferente, en el intervalo de 1,0 a 2,5.

25 Además, desde la perspectiva de las propiedades de alimentación después del almacenamiento de la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, es preferente que la proporción molar del contenido de grupos insaturados de compuesto insaturado (C) con respecto a un compuesto de titanoceno (A) descrito anteriormente (el contenido de grupos insaturados de (C)/(A)) es de 0,1 o más. Desde la perspectiva de la estabilidad al almacenamiento en relación a las propiedades de alimentación y la rentabilidad económica, la eliminación del amarilleamiento del polímero y una actividad elevada de hidrogenación de la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, es preferente 25 o menos.

Es más preferente que el contenido de grupos insaturados de (C) esté en el intervalo de 0,6 a 20, y, de manera incluso más preferente, en el intervalo de 1,0 a 10.

35 Tal como se ha descrito anteriormente, mediante el ajuste del peso molecular del compuesto insaturado (C) de 400 o menos, se obtiene la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, que tiene buenas propiedades de alimentación después del almacenamiento. Mediante el ajuste de la proporción en masa del componente (C) con respecto al componente (A) ((C)/(A)) de 0,1 a 4,0, se obtiene la composición de catalizador para la hidrogenación que tiene una actividad elevada de hidrogenación, propiedades de alimentación después del almacenamiento y el efecto de eliminación del amarilleamiento del polímero del compuesto olefínico hidrogenado. Además, mediante el ajuste de la proporción molar del contenido de grupos insaturados de (C) con respecto al componente (A) al intervalo descrito anteriormente, se puede reducir el grado de hidrogenación distinto del de los dobles enlaces olefínicos insaturados, que es la diana a hidrogenar del polímero, y se puede obtener la composición de catalizador que tiene una actividad elevada de hidrogenación.

<Componente (D): un compuesto polar>

50 El componente (D), un compuesto polar (en la presente memoria, a veces simplemente llamado componente (D) o (D)), es un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende compuestos de alcohol, compuestos de éter, compuestos de tioéter, compuestos de cetona, compuestos de sulfóxido, compuestos de ácido carboxílico, compuestos de carboxilato, compuestos de aldehído, compuestos de lactama, compuestos de lactona, compuestos de amina, compuestos de amida, compuestos de nitrilo, compuestos de epoxi oxima y compuestos de oxima.

55 A continuación, se indican ejemplos específicos de estos compuestos polares.

Entre los ejemplos de los compuestos de alcohol descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, alcoholes monohídricos, tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol isobutílico, alcohol terc-butílico, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol hexílico e isómeros del mismo, alcohol heptílico e isómeros del mismo, alcohol octílico e isómeros del mismo, alcohol caprílico, alcohol nonílico e isómeros del mismo, alcohol decílico e isómeros del mismo, alcohol bencílico, fenol, cresol y 2,6-di-terc-butyl-p-cresol, y glicoles (alcoholes dihídricos), tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, pentilglicol, hexilglicol, heptilglicol e isómeros de los mismos. Además, el compuesto de alcohol puede ser un alcohol trihídrico, tal como glicerina, o un compuesto de alcohol que tiene otro grupo funcional en una molécula, tal como etanolamina y alcohol glicidílico.

- Entre los ejemplos de los compuestos de éter descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, dimetil éter, dietil éter, di-n-propil éter, diisopropil éter, di-n-butil éter, di-sec-butil éter, difenil éter, metil etil éter, etil butil éter, butil vinil éter, anisol, etil fenil éter, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, etilenglicol dibutil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, furano, tetrahidrofurano, α -metoxi tetrahidrofurano, pirano, tetrahidropirano, dioxano y similares.
- Además, el compuesto puede ser un compuesto que tiene otro grupo funcional en una molécula, tal como un ácido tetrahidrofurano carboxílico.
- Entre los ejemplos de los compuestos de tioéter descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-sec-butilo, sulfuro de di-terc-butilo, sulfuro de difenilo, sulfuro de metil etilo, sulfuro de etil butilo, tioanisol, sulfuro de etil fenilo, tiofeno, tetrahidrotiofeno y similares.
- Entre los ejemplos de los compuestos de cetona descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, acetona, dietil cetona, di-n-propil cetona, diisopropil cetona, di-n-butil cetona, di-sec-butil cetona, di-terc-butil cetona, benzofenona, metil etil cetona, acetofenona, bencil fenil cetona, propiofenona, ciclopentanona, ciclohexanona, diacetilo, acetil acetona, benzoil acetona y similares.
- Entre los ejemplos de los compuestos de sulfóxido descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, sulfóxido de dimetilo, sulfóxido de dietilo, sulfóxido de tetrametileno, sulfóxido de pentametileno, sulfóxido de difenilo, sulfóxido de dibencilo, sulfóxido de p-tolilo y similares.
- Entre los ejemplos de los compuestos de ácido carboxílico descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, ácidos monobásicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido ciclohexilpropiónico, ácido ciclohexilcaproico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido o-toluico, ácido m-toluico, ácido p-toluico, ácido acrílico y ácido metacrílico, ácidos dibásicos, tales como ácido oxálico, ácido maleico, ácido malónico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftálico y ácido difénico, así como el ácido trimelítico/ácido piromelítico y derivados de los mismos. Además, por ejemplo, el compuesto de ácido carboxílico puede ser un compuesto que tiene otro grupo funcional en una molécula, tal como ácido hidroxibenzoico.
- Entre los ejemplos del carboxilato descrito anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, un éster de un ácido monobásico, tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido ciclohexilpropiónico, ácido ciclohexilcaproico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido o-toluico, ácido m-toluico, ácido p-toluico, ácido acrílico y ácido metacrílico, o un ácido dibásico, tal como ácido oxálico, ácido maleico, ácido malónico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftálico, y ácido difénico, con un alcohol, tal como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol n-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol isobutílico, alcohol terc-butílico, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol hexílico e isómeros del mismo, alcohol heptílico e isómeros del mismo, alcohol octílico e isómeros del mismo, alcohol caprílico, alcohol nonílico e isómeros del mismo, alcohol decílico e isómeros del mismo, alcohol bencílico, fenol, cresol y alcohol glicidílico, un β -ceto éster, tal como acetoacetato de metilo o acetoacetato de etilo, y similares.
- Entre los ejemplos de los compuestos de lactona descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, y los compuestos de lactona correspondientes a los siguientes ácidos.
- A saber, entre los ejemplos de los ácidos descritos anteriormente se incluyen ácido 2-metil-3-hidroxi-propiónico, ácido 3-hidroxi-nonanoico o 3-hidroxi-pelargónico, ácido 2-dodecil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-ciclopentil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-n-butil-3-ciclohexil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-fenil-3-hidroxitridecanoico, ácido 2-(2-etilciclopentil)-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-metilfenil-3-hidroxi-propiónico, ácido 3-bencil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-metil-5-hidroxi-valérico, ácido 3-ciclohexil-5-hidroxi-valérico, ácido 4-fenil-5-hidroxi-valérico, ácido 2-heptil-4-ciclopentil-5-hidroxi-valérico, ácido 3-(2-ciclohexiletíl)-5-hidroxi-valérico, ácido 2-(2-feniletíl)-4-(4-ciclohexilbencil)-5-hidroxi-valérico, ácido bencil-5-hidroxi-valérico, ácido 3-etil-5-isopropil-6-hidroxi-caproico, ácido 2-ciclopentil-4-hexil-6-hidroxi-caproico, ácido 2-ciclopentil-4-hexil-6-hidroxi-caproico, ácido 3-fenil-6-hidroxi-caproico, ácido 2-(3,5-dietil-ciclohexil)-5-etil-6-hidroxi-caproico, ácido 4-(3-fenil-propil)-6-hidroxi-caproico, ácido 2-bencil-5-isobutil-6-hidroxi-caproico, ácido 7-fenil-6-hidroxi-octenoico, ácido 2,2-di(1-ciclohexenil)-5-hidroxi-5-heptenoico, ácido 2,2-dipropenil-5-hidroxi-5-heptenoico, ácido 2,2-dimetil-4-propenil-3-hidroxi-3,5-heptadienoico y similares.
- Entre los ejemplos de los compuestos de amina descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, metilamina, etilamina, isopropilamina, n-butilamina, sec-butilamina, terc-butilamina, n-amilamina, sec-amilamina, terc-amilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, anilina, bencilamina, o-anisidina, m-anisidina, p-anisidina, α -naftilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, di-sec-butilamina, diisobutilamina,

di-terc-butilamina, di-n-amilamina, diisoamilamina, dibencilamina, N-metilamina, N-etilamina, N-etil-o-toluidina, N-etil-m-toluidina, N-etil-p-toluidina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, tri-n-amilamina, triisoamilamina, tri-n-hexilamina, tribencilamina, trifenilmetilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilamina, N,N-dietilamina, N,N-dietil-o-toluidina, N,N-dietil-m-toluidina, N,N-dietil-p-toluidina, N,N-dimetil- α -naftilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, pirrolidina, piperidina, N-metilpirrolidina, N-metilpiperidina, piridina, piperazina, 2-acetilpiridina, N-bencil-piperazina, quinolina, morfolina y similares.

El compuesto de amida descrito anteriormente es un compuesto que tiene, como mínimo, un enlace $-C(=O)-N<$ o $-C(=S)-N<$ en la molécula. Entre los ejemplos de este compuesto de amida se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, N,N-dimetilformamida, N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, acetamida, propionamida, benzamida, acetanilida, benzanilida, N-metilacetanilida, N,N-dimetiltioformamida, N,N-dimetil-N,N'-(p-dimetilamino)benzamida, N-etilen-N-metil-8-quinilincarboxamida, N,N-dimetilnicotinamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-metilftalimida, N-fenilftalimida, N-acetil- ϵ -caprolactama, N,N,N',N'-tetrametilftalamida, 10-acetilfenoxazina, 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoilfenotiazina, 10-acetilfenotiazina, 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoilfenotiazina, N-etil-N-metil-8-quinolincarboxamida y similares. Otros ejemplos incluyen compuestos de urea de cadena lineal, tales como N,N'-dimetil urea, N,N'-dietil urea, N,N'-dimetiletilen urea, N,N,N',N'-tetrametil urea, N,N-dimetil-N',N'-dietil urea y N,N-dimetil-N',N'-difenil urea.

Entre los ejemplos de los compuestos de epoxi descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, monóxido de 1,3-butadieno, óxido de 1,3-butadieno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de ciclohexeno, 1,2-epoxiciclododecano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxieicosano, 1,2-epoxiheptano, 1,2-epoxihexadecano, 1,2-epoxihexadecano, 1,2-epoxioctadecano, 1,2-epoxioctano, etilenglicol diglicidil éter, 1,2-epoxitetradecano, óxido de hexametileno, óxido de isobutileno, epóxido de 1,7-octadieno, óxido de 2-fenilpropileno, óxido de propileno, óxido de trans-estilbeno, óxido de estireno, 1,2-polibutadieno epoxilado, aceite de linaza epoxilado, glicidil metil éter, glicidil n-butil éter, glicidil alil éter, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo y similares.

Entre los ejemplos de los compuestos de oxima descritos anteriormente se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, acetoxima, oxima de metil etil cetona, oxima de dietil cetona, oxima de acetofenona, oxima de benzofenona, oxima de bencil fenil cetona, oxima de ciclopentanona, oxima de ciclohexanona, oxima de benzaldehído y similares.

El componente (D) descrito anteriormente, un compuesto polar, se puede utilizar solo como un tipo o en combinación de dos tipos o más.

Es preferente que el compuesto polar sea un compuesto de amina o un compuesto de éter. Desde la perspectiva de una actividad elevada de hidrogenación y buenas propiedades de alimentación de la composición de catalizador para la hidrogenación, es más preferente un compuesto de amina.

<Cantidad del componente (D), un compuesto polar, a utilizar>

Desde la perspectiva de la actividad de hidrogenación y la estabilidad al almacenamiento en relación a las propiedades de alimentación de la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, la proporción en masa del componente (D) descrito anteriormente con respecto al componente (A) descrito anteriormente ((D)/(A)) es de 0,01 o más, y desde la perspectiva de la actividad de hidrogenación, la estabilidad al almacenamiento en relación a las propiedades de alimentación y la rentabilidad económica de la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, es 1,00 o menos.

Es preferente que la proporción en masa del componente (D) descrito anteriormente con respecto al componente (A) descrito anteriormente ((D)/(A)) esté en un intervalo entre 0,015 y 0,500 y, de manera más preferente, en un intervalo de 0,020 a 0,300.

[Procedimiento para producir la composición de catalizador para la hidrogenación]

La composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, se puede producir mezclando el componente (A), el componente (B), el componente (C) y el componente (D) descritos anteriormente y, opcionalmente, utilizando un disolvente predeterminado.

En el procedimiento para producir la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, desde la perspectiva de una actividad elevada de hidrogenación, buenas propiedades de alimentación y la ausencia de color, es preferente añadir en último lugar el componente (B) en la mezcla coexistente del componente (A), el componente (C) y el componente (D) para preparar el componente (A), el componente (B), el componente (C) y el componente (D) descritos anteriormente. En este punto, el orden en que se añaden el componente (A), el componente (C) y el componente (D) descritos anteriormente se puede seleccionar libremente, y no está especialmente limitado.

La composición de catalizador para la hidrogenación se puede introducir en un sistema de reacción después de preparar, en primer lugar, en un tanque de catalizador separado del sistema de reacción, la diana a hidrogenar, o los componentes de la composición de catalizador para la hidrogenación se pueden introducir individualmente en el

sistema de reacción.

5 Dado que la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, tiene una viscosidad baja, buenas propiedades de alimentación y una excelente estabilidad al almacenamiento, esta composición de catalizador para la hidrogenación es adecuada para un procedimiento en el que la composición de catalizador para la hidrogenación se prepara, en primer lugar, en un tanque de catalizador separado y, a continuación, se introduce en el sistema de reacción de hidrogenación. La composición de catalizador para la hidrogenación es especialmente adecuada para un procedimiento de hidrogenación en el que la diana a hidrogenar y la composición de catalizador para la hidrogenación preparada, en primer lugar, se suministren de manera continua (hidrogenación continua).

10 Si la diana a hidrogenar es un polímero de dieno conjugado o un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo, y este polímero o copolímero se obtienen mediante polimerización aniónica viva, en la que se utiliza un metal alcalino orgánico o un metal alcalinotérreo orgánico como iniciador, cuando se introducen los componentes de la composición de catalizador para la hidrogenación al sistema de reacción, una parte o la totalidad de los extremos activos del polímero o copolímero también pueden utilizarse como el componente (B) anterior.

15 Además, después de la polimerización del polímero o copolímero diana a hidrogenar, se puede desactivar una parte o la totalidad de los extremos activos con un desactivador de la polimerización.

20 Es preferente utilizar un alcohol o un compuesto de cetona en exceso como el desactivador de la polimerización. En el caso de introducir individualmente el componente de la composición de catalizador para la hidrogenación en el sistema de reacción, si una cantidad en exceso de desactivador está presente en el sistema de reacción, esta cantidad en exceso también puede considerarse como el componente (D) o como una parte del componente (D). En dicho caso, la proporción en masa descrita anteriormente del componente (D) con respecto al componente (A) ((D)/(A)) se calcula en base a la cantidad en exceso de desactivador como componente (D).

25 La atmósfera en la que se prepara la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, puede ser una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de hidrógeno.

30 Es preferente que la temperatura de preparación y la temperatura de almacenamiento estén en el intervalo de -50°C a 50°C y, de manera más preferente, estén en el intervalo de -20°C a 30°C.

35 A pesar de que el tiempo necesario para la preparación depende de la temperatura de preparación, el tiempo es, en condiciones de 25°C, de unos pocos segundos a 60 días, y el tiempo preferente es de 1 minuto a 20 días.

40 Cuando se produce la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, en primer lugar, en un tanque de catalizador separado del sistema de reacción para la diana a hidrogenar, es preferente que el componente (A), el componente (B), el componente (C) y el componente (D) que constituyen la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, se utilicen como una solución disuelta en un disolvente orgánico inerte, ya que dicho procedimiento facilita la manipulación.

45 Se utiliza el disolvente orgánico inerte que no reacciona con ninguno de los participantes en la reacción de hidrogenación. El disolvente es, de manera preferente, el mismo que el disolvente utilizado en la reacción de hidrogenación.

50 Cuando se produce la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, en primer lugar, en un tanque de catalizador separado del sistema de reacción de la diana a hidrogenar, la composición de catalizador producida para la hidrogenación debe transferirse al reactor de hidrogenación (tanque de hidrogenación), en el que se almacena la diana a hidrogenar. Es preferente que la transferencia sea en una atmósfera de hidrógeno.

55 De manera preferente, la temperatura durante la transferencia es de -30°C a 100°C y, de manera más preferente, la composición de catalizador para la hidrogenación se añade justo antes de la reacción de hidrogenación a una temperatura de -10°C a 50°C.

60 Es preferente que la proporción de mezcla de los componentes respectivos para mostrar una actividad y selectividad de hidrogenación elevadas esté, en base a la proporción del número de moles del metal del componente (B) y el número de moles del metal (Ti) del componente (A) (en lo sucesivo, "proporción molar de metal (B)/metal (A)"), en el intervalo de aproximadamente 20 o menos.

65 A pesar de que se puede hidrogenar cuantitativamente en base a la reducción térmica, incluso cuando la proporción molar de metal (B)/metal (A) = 0, es decir, cuando el metal (B) no está presente, ya que esto requiere una temperatura más elevada, un mayor tiempo y una mayor cantidad de catalizador, es preferente que el metal (B) esté presente.

Al fijar la proporción molar de metal (B)/metal (A) en 20 o menos, se puede evitar la utilización en exceso del

componente de catalizador (B) de coste elevado, que no está implicado en la mejora sustancial de la actividad, la rentabilidad económica es excelente y se pueden evitar reacciones secundarias innecesarias.

5 Lo más preferente es seleccionar la proporción de mezcla del componente (A) con respecto al componente (B), de manera que la proporción molar de metal (B)/metal (A) esté en el intervalo de 0,5 a 10, ya que mejora la actividad de hidrogenación de la composición de catalizador para la hidrogenación.

10 Cuando la diana a hidrogenar es un polímero vivo obtenido mediante polimerización aniónica viva, ya que los extremos vivos actúan como reductor, cuando se hidrogena un polímero que tiene extremos activos vivos, para conseguir la proporción molar de metal(B)/metal (A) óptima descrita anteriormente, es preferente desactivar los extremos activos vivos con varios compuestos que tienen un hidrógeno activo o un halógeno.

15 Entre los ejemplos de este compuesto que tiene un hidrógeno activo se incluyen agua, alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, alcohol laurílico, alcohol alílico, ciclohexanol, ciclopentanol, y alcohol bencílico, fenoles, tales como fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, p-alil fenol, 2,6-di-t-butil-p-cresol, xilenol, dihidroantraquinona, dihidroxicumarina, 1-hidroxiantraquinona, alcohol m-hidroxibencílico, resorcinol y leucoaurina, y similares.

20 Además, entre los ejemplos del ácido se incluyen ácidos carboxílicos orgánicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, decalina ácida, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido behénico y ácido benzoico.

25 Además, entre los ejemplos del compuesto que tiene un halógeno se incluyen cloruro de bencilo, cloruro (bromuro) de trimetilsililo, cloruro (bromuro) de t-butilsililo, cloruro (bromuro) de metilo, cloruro (bromuro) de etilo, cloruro (bromuro) de propilo, cloruro (bromuro) de n-butilo y similares.

Éstos se pueden utilizar solos como un tipo o en combinación de dos tipos o más.

30 [Procedimiento para la hidrogenación utilizando la composición de catalizador para la hidrogenación]

En la presente realización, se hidrogena poniendo en contacto un compuesto que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados con hidrógeno en presencia de la composición de catalizador para la hidrogenación descrita anteriormente, según la presente realización.

35 La composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, se puede utilizar en la etapa de hidrogenación de todos los compuestos que contienen dobles enlaces olefínicos insaturados.

40 Entre los ejemplos del compuesto que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, olefinas alifáticas de isómeros y similares de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno y similares; olefinas alicíclicas, tales como ciclopenteno, metilciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexeno, metilciclohexeno y ciclohexadieno; monómeros, tales como estireno, butadieno e isopreno; ácidos grasos insaturados y derivados de los mismos, oligómeros líquidos insaturados y similares, polímeros de bajo peso molecular que contienen, como mínimo, un doble enlace olefínico insaturado en la molécula y similares.

45 Además, la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, se puede aplicar también en la hidrogenación selectiva de los dobles enlaces olefínicos insaturados de un polímero de dieno conjugado o de un copolímero formado por un dieno conjugado y un monómero olefínico.

50 En el presente documento, la hidrogenación selectiva a la que se hace referencia significa hidrogenar selectivamente los dobles enlaces olefínicos insaturados de un polímero de dieno conjugado o de un resto de dieno conjugado de un copolímero formado por un dieno conjugado y un monómero olefínico. Específicamente, la hidrogenación selectiva significa que, cuando un compuesto aromático de vinilo, por ejemplo, un hidrocarburo aromático de vinilo, se utiliza como el monómero olefínico, el doble enlace carbono-carbono del anillo aromático básicamente no se hidrogena.

55 Una producción de hidrogenación selectiva de los dobles enlaces olefínicos insaturados de un polímero de dieno conjugado o de un copolímero formado por un dieno conjugado y un monómero olefínico es industrialmente útil para cuerpos elásticos y cuerpos elásticos termoplásticos.

60 Entre los ejemplos del dieno conjugado utilizado en la producción del polímero de dieno conjugado, que es la diana a hidrogenar descrita anteriormente, se incluyen, en general, dienos conjugados que tienen de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono.

65 Entre los ejemplos de los mismos se incluyen, pero sin limitarse a los mismos, 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 similares.

Desde la perspectiva de obtener un cuerpo elástico que se pueda desarrollar industrialmente de manera ventajosa y que tenga propiedades físicas excelentes, son preferentes el 1,3-butadieno y el isopreno.

5 A pesar de que la microestructura del resto de butadieno tiene enlaces 1,2 y enlaces 1,4 (cis + trans), la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, puede hidrogenar cuantitativamente cualquiera de éstos.

10 Además, aunque el resto de isopreno tiene cadenas laterales con enlaces 1,2 y enlaces 3,4 y un enlace olefínico insaturado en una cadena principal con enlaces 1,4 (cis + trans), la composición de catalizador para la hidrogenación obtenida basándose en el procedimiento de producción, según la presente realización, puede hidrogenar cuantitativamente cualquiera de éstos.

15 La estructura y la proporción de hidrogenación del compuesto hidrogenado por la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, se pueden identificar y medir utilizando 1H-RMN.

20 Basándose en el procedimiento para la hidrogenación utilizando la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, en especial, se pueden hidrogenar selectivamente los enlaces 1,2 y los enlaces 1,4 del resto de butadieno y las cadenas laterales con enlaces 1,2 y enlaces 3,4 del resto de isopreno.

25 Es preferente que el componente principal del polímero de dieno conjugado hidrogenado por la composición de catalizador para la hidrogenación tenga, cuando se selecciona el 1,3-butadieno, especialmente para mostrar una elasticidad de elastómero a una temperatura de baja a temperatura ambiente, un contenido de enlaces 1,2 como la microestructura del resto de la unidad de butadieno de la diana a hidrogenar del 8% o más. De manera más preferente es del 20% o más y un intervalo especialmente preferente es del 30 al 80%.

30 Por la misma razón, cuando se selecciona el isopreno como el componente principal del polímero de dieno conjugado hidrogenado por la composición de catalizador para la hidrogenación, es preferente que el contenido de enlaces 1,4 como la microestructura de la unidad de isopreno sea del 50% o más y, de manera más preferente, del 75% o más.

35 Para mostrar de manera suficiente el efecto de hidrogenar selectivamente sólo el doble enlace insaturado de la unidad de dieno conjugado, y para obtener un cuerpo elástico o un cuerpo elástico termoplástico industrialmente útil y de valor elevado, es especialmente preferente que la diana a hidrogenar sea un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo. Entre los ejemplos del hidrocarburo aromático de vinilo que se puede copolimerizar, como mínimo, con un tipo de dieno conjugado se incluyen estireno, terc-butilestireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno, N,N-dietil-p-aminoetilestireno y similares. Son especialmente preferentes el estireno y/o el α -metilestireno.

40 Como ejemplos de copolímeros específicos, son preferentes los copolímeros de butadieno/estireno, los copolímeros de isopreno/estireno, los copolímeros de butadieno/isopreno/estireno y similares, ya que son capaces de proporcionar un copolímero hidrogenado de valor industrial elevado. Estos copolímeros pueden estar en cualquier forma, tal como copolímeros al azar, de bloques, de bloques graduales y similares.

45 Si se seleccionan las condiciones de hidrogenación preferentes descritas a continuación utilizando la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, básicamente no tiene lugar la hidrogenación del doble enlace carbono-carbono (anillo aromático) de la unidad de hidrocarburo aromático de vinilo en este copolímero.

50 Es preferente que la reacción de hidrogenación utilizando la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, se lleve a cabo poniendo en contacto el compuesto que tiene un doble enlace olefínico insaturado con hidrógeno en una solución en la que se disuelve un disolvente orgánico inerte.

55 El "disolvente orgánico inerte" al que se hace referencia en el presente documento significa un disolvente que no reacciona con ninguno de los participantes en la reacción de hidrogenación. Entre los ejemplos de dicho disolvente orgánico inerte se incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano, hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano y cicloheptano, éteres, tales como dietil éter y tetrahidrofurano y similares, que se utilizan solos o como una mezcla. Además, también se pueden utilizar hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno, sólo con la condición de que el doble enlace aromático no se hidrogene en las condiciones de las condiciones de hidrogenación selectiva.

60 La reacción de hidrogenación se lleva a cabo, en general, mediante el mantenimiento la solución diana a hidrogenar descrita anteriormente a una temperatura predeterminada en una atmósfera de hidrógeno o inerte, la adición de la composición de catalizador para la hidrogenación con agitación o sin agitación y, a continuación, la introducción del hidrógeno gaseoso para aumentar la presión hasta un nivel predeterminado. El término atmósfera inerte significa

una atmósfera, tal como nitrógeno, helio, neón y argón, que no reacciona con ninguno de los participantes en la reacción de hidrogenación. El aire y el oxígeno no son preferentes, ya que pueden conducir a la desactivación de la composición de catalizador para la hidrogenación mediante la oxidación del componente de catalizador.

5 Dado que la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, tiene una viscosidad baja, buenas propiedades de alimentación y una estabilidad al almacenamiento excelente, la composición de catalizador para la hidrogenación es adecuada para un procedimiento para la hidrogenación, en el que la diana a hidrogenar y la composición de catalizador para la hidrogenación se suministran de manera continua al reactor de hidrogenación (hidrogenación continua).

10 Es preferente que la cantidad añadida de la composición de catalizador para la hidrogenación en la etapa de hidrogenación esté en el intervalo, en base a la cantidad molar del componente (A), de 0,001 a 20 mmoles en base a los 100 g de la diana a hidrogenar.

15 Si la cantidad añadida está dentro de este intervalo, se puede llevar a cabo una hidrogenación selectiva muy elevada, ya que los dobles enlaces olefínicos insaturados de la diana a hidrogenar se pueden hidrogenar de manera preferente, y básicamente no tiene lugar la hidrogenación del doble enlace del anillo aromático en el copolímero.

20 Aunque es posible una reacción de hidrogenación incluso cuando se añade la composición de catalizador para la hidrogenación en una cantidad de más de 20 mmoles por 100 g de la diana a hidrogenar en base a la cantidad molar de componente (A), la utilización de más catalizador no es económicamente rentable y conduce a desventajas, tales como la eliminación de cenizas y una eliminación del catalizador después de la reacción de hidrogenación cada vez más compleja.

25 Además, la cantidad añadida preferente de la composición de catalizador para la hidrogenación para añadir cuantitativamente al doble enlace insaturado de la unidad de dieno conjugado del polímero en las condiciones seleccionadas es, en base a la cantidad molar del componente (A), de 0,01 a 5 mmoles por 100 g de la diana a hidrogenar.

30 Es más preferente que la reacción de hidrogenación tenga lugar con agitación, ya que esta reacción permite que el hidrógeno introducido sea suficiente y se ponga rápidamente en contacto con la diana a hidrogenar.

Es preferente que la reacción de hidrogenación tenga lugar en un intervalo de temperatura de 0°C a 200°C.

35 La reacción a 0°C o más permite que la reacción avance a una velocidad suficiente de hidrogenación y se evite la necesidad de una gran cantidad de catalizador. Además, la reacción a 200°C o menos permite evitar las reacciones secundarias, una reacción de degradación, la gelificación y las reacciones asociadas, así como permite evitar la desactivación de la composición de catalizador para la hidrogenación y el deterioro de la actividad de hidrogenación.

40 Un intervalo de temperatura más preferente es de 20°C a 180°C.

Una presión preferente del hidrógeno utilizado en la reacción de hidrogenación es de 1 kgf/cm² a 100 kgf/cm².

45 Si la presión de hidrógeno es inferior a 1 kgf/cm², el grado de hidrogenación puede disminuir, y probablemente puede no obtenerse una proporción de hidrogenación suficiente. Si la presión de hidrógeno es superior a 100 kgf/cm², la reacción de hidrogenación es casi completa simultáneamente con el aumento de la presión, y probablemente pueden tener lugar reacciones secundarias innecesarias y gelificación.

50 Una presión de hidrógeno más preferente para la hidrogenación es de 2 kgf/cm² a 30 kgf/cm². Sin embargo, es preferente seleccionar la presión de hidrógeno óptima en correlación con la cantidad añadida de la composición de catalizador para la hidrogenación y similar. En la práctica, es preferente que la reacción de hidrogenación avance a una presión de hidrógeno seleccionada en la parte elevada a medida que disminuye la cantidad de la composición de catalizador para la hidrogenación descrita anteriormente.

55 Además, el tiempo de reacción de hidrogenación es normalmente de unos pocos segundos a 50 horas.

El tiempo de reacción y la presión de hidrogenación se seleccionan de manera apropiada dentro de los intervalos descritos anteriormente en base a la proporción de hidrogenación deseada.

60 En base a la etapa de hidrogenación descrita anteriormente, se obtiene una proporción de hidrogenación arbitraria para los dobles enlaces olefínicos insaturados del compuesto olefínico, y los dobles enlaces olefínicos insaturados en el polímero de dieno conjugado y en el copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo en base al objetivo pretendido.

65 Después de la reacción de hidrogenación utilizando la composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente realización, el producto hidrogenado se puede separar fácilmente de la solución, en la que el producto

hidrogenado está contenido, por medios químicos o físicos, tales como destilación y precipitación.

En especial, si la diana a hidrogenar es un polímero, se puede extraer un residuo de la composición de catalizador para la hidrogenación, según sea necesario, de la solución de polímero en la que tiene lugar la reacción de hidrogenación, y el polímero hidrogenado se separa de la solución.

Entre los ejemplos del procedimiento de separación se incluyen un procedimiento que implica la adición de un disolvente polar, tal como acetona o alcohol, que es un mal disolvente para el polímero hidrogenado, a la solución reaccionada de hidrogenación, lo que provoca que el polímero hidrogenado precipite para su recogida, un procedimiento que implica la carga de la solución de reacción en agua caliente con agitación, a continuación, la destilación y recogida del polímero hidrogenado junto con el disolvente para su recogida, un procedimiento que implica la separación por destilación directa del disolvente mediante calentamiento de la solución de reacción y recogida del polímero hidrogenado.

15 Ejemplos

La presente invención se describirá, a continuación, en más detalle haciendo referencia a ejemplos específicos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

Los componentes que constituyen la composición de catalizador para la hidrogenación utilizados en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran a continuación.

[Componente (A)]

<(A-1) Síntesis de bis(η (5)-ciclopentadienil)di-(p-tolil) titanio> (ejemplo de referencia)

En un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado con un agitador, un embudo de goteo y un condensador de reflujo se cargaron 200 ml de éter anhidro.

El aparato se secó con helio seco, se cortó un pequeño trozo de alambre de litio (17,4 g (2,5 moles)) y se dejó caer en el matraz, y se añadió gota a gota una pequeña cantidad de una solución de 300 ml de éter y 171 g (1 mol) de p-bromotolueno al matraz a temperatura ambiente. A continuación, se añadió gradualmente toda la cantidad de la solución de p-bromotolueno en éter.

Después de completar la reacción, la solución reaccionada se filtró en una atmósfera de helio para obtener una solución incolora, transparente de p-tolil litio.

En un matraz de tres bocas de 2 litros purgado con helio seco y equipado con un agitador y un embudo de goteo se cargaron 99,6 g (0,4 moles) de dicloruro de bis(η (5)-ciclopentadienil)titanio y 500 ml de éter anhidro.

Se añadió gota a gota la solución de p-tolil litio en éter sintetizada anteriormente durante aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente con agitación.

La mezcla de reacción se filtró en el aire y la parte no disuelta se lavó con diclorometano. A continuación, se combinaron el filtrado y la solución de lavado y el disolvente se eliminó a presión reducida.

El residuo resultante se disolvió en una pequeña cantidad de diclorometano. A continuación, se añadió éter de petróleo para recristalizar.

Se llevó a cabo de manera repetitiva una operación de filtrado de los cristales obtenidos y, a continuación, la concentración de nuevo del filtrado para obtener bis(η (5)-dicloropentadienil)di-(p-tolil) titanio.

El rendimiento fue del 87%.

Los cristales obtenidos eran de color naranja-amarillo, tenían forma de aguja, mostraron una buena solubilidad en tolueno y ciclohexano, tenían un punto de fusión de 145°C y tenían valores del análisis elemental de C, 80,0, H, 6,7, y Ti, 13,3.

<(A-2) Síntesis de bis(η (5)-ciclopentadienil)di(fenil) titanio> (ejemplo de referencia)

Se obtuvo fenil litio mediante la síntesis de la misma manera que en el punto (A-1) anterior, excepto en que se utilizaron 157 g de bromobenceno (1 mol) en lugar del p-bromotolueno utilizado en el punto (A-1) descrito anteriormente. Utilizando este fenil litio, se obtuvo bis(η (5)-ciclopentadienil)difenil titanio en base a las mismas etapas que en el punto (A-1) descrito anteriormente. La cantidad obtenida fue de 120 g (rendimiento del 90%).

Los cristales obtenidos eran de color naranja-amarillo, tenían forma de aguja, mostraron una solubilidad bastante buena en tolueno y ciclohexano, tenían un punto de fusión de 147°C y tenían valores del análisis elemental de C, 79,5, H, 6,1, y Ti, 14,4.

5 <(A-3) Síntesis de bis(η (5)-ciclopentadienil)di(3,4-xilil) titanio> (ejemplo de referencia)

Se obtuvo bis(η (5)-ciclopentadienil)di(3,4-xilil) titanio mediante la síntesis de la misma manera que en el punto (A-1) anterior, excepto en que se utilizó 4-bromo-o-xileno (1 mol) en lugar del p-bromotolueno utilizado en el punto (A-1) descrito anteriormente. El rendimiento fue del 83%.

10 Los cristales obtenidos eran de color naranja-amarillo, tenían forma de aguja, mostraron una buena solubilidad en tolueno y ciclohexano, tenían un punto de fusión de 155°C y tenían valores del análisis elemental de C, 80,6, H, 7,2, y Ti, 12,2.

15 <(A-4) Síntesis de dicloruro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio>

Se utilizó un producto obtenido mediante recristalización de un reactivo fabricado por Nihon Fine Chemical Co., Ltd., en diclorometano.

20 [Componente (B)]

(B-1): Trietilaluminio

Se utilizó sin tratar una solución de hexano (fabricada por Tosoh Corporation/Akzo Corporation).

25 (B-2): Sec-butil litio

Se filtró una solución de hexano (fabricada por Kanto Chemical Co., Inc.) en una atmósfera inerte y se utilizó la parte amarilla, transparente resultante.

30 [Componente (C)]

Se utilizaron los siguientes reactivos de grado reactivo disponibles en el mercado para los siguientes puntos (C-1) a (C-4).

35 (C-1): Mircenol (peso molecular 136, número de grupos insaturados en base a 1 mol de (C-1): 3 moles)

(C-2): Isopreno (peso molecular 68, número de grupos insaturados en base a 1 mol de (C-2): 2 moles)

(C-3): Octeno (peso molecular 112, número de grupos insaturados en base a 1 mol de (C-3): 1 mol)

(C-4): 1,7-Octadieno (peso molecular 110, número de grupos insaturados en base a 1 mol de (C-4): 2 moles)

40 (C-5): Poliisopreno (peso molecular promedio en número medido mediante GPC: 3.100, número de grupos insaturados en base a 1 mol de (C-5): 46 moles)

[Componente (D)]

45 Todos los reactivos utilizados fueron de grado reactivo disponibles en el mercado.

(D-1): Tetrahidrofurano

(D-1): Acetato de etilo

(D-1): N,N,N',N'-tetrametiletildiamina

50 [Preparación de la composición de catalizador para la hidrogenación (ejemplos 1 a 15) y (ejemplos comparativos 1 a 5)]

55 Se añadieron el componente (A), el componente (B), el componente (C) y el componente (D) en las proporciones que se muestran en la siguiente tabla 1 para producir una solución de ciclohexano que tenía la concentración final del 5% en masa.

Los componentes se añadieron en un orden, de manera que el componente (B) se añadió en último lugar en la mezcla coexistente del componente (A), el componente (C) y el componente (D).

60 [Polímero]

(Polimerización del copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno)

65 Se cargó un autoclave de 7 litros con 4.000 g de ciclohexano, 150 g de monómero de estireno, 1,10 g de n-butil litio y 25 g de tetrahidrofurano. La mezcla resultante se polimerizó durante 3 horas a 60°C con agitación. A continuación,

ES 2 649 690 T3

se añadieron 700 g de monómero de 1,3-butadieno y la mezcla se polimerizó durante 3 horas a 60°C.

Por último, se añadieron 150 g de monómero de estireno y la mezcla se polimerizó durante 3 horas a 60°C.

5 Los extremos activos se desactivaron con agua y el producto resultante se secó al vacío durante 12 horas a 60°C.

10 El copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno obtenido era por completo un copolímero de bloques, que tenía un contenido de estireno unido del 30% en masa, un contenido de enlaces 1,2-vinilo de la unidad de butadieno del 45% en moles y un peso molecular promedio en peso medido mediante GPC (con respecto al poliestireno) de aproximadamente 60.000.

El contenido de enlaces 1,2-vinilo se midió utilizando RMN.

15 [Procedimientos de evaluación]

<Proporción de hidrogenación>

20 Una reacción de hidrogenación de un polímero fue tal como se muestra en los ejemplos de producción 1 a 15 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 5, que eran ejemplos de producción del polímero hidrogenado descritos a continuación y la proporción de hidrogenación del polímero hidrogenado obtenido se midió utilizando la RMN descrita a continuación.

25 Después de preparar las composiciones de catalizador para la hidrogenación de los ejemplos 1 a 15 y de los ejemplos comparativos 1 a 5, se evaluaron un caso en el que se utilizó la composición de catalizador para la hidrogenación inmediatamente después (inicial) de prepararse y un caso en el que la composición de catalizador para la hidrogenación se utilizó después de almacenarse durante 30 días a 30°C después de la preparación.

30 Para ambos casos, fue mejor una proporción de hidrogenación más elevada. Los casos en los que la proporción de hidrogenación fue del 99,5% o más se evaluaron con un "⊙", del 99,0% o más a menos del 99,5% se evaluaron con un "O", del 97,0% o más a menos del 99,0% se evaluaron con un "Δ" y menos del 97,0% se evaluaron con una "X".

(RMN: Procedimiento de medición del contenido de enlaces 1,2-vinilo y proporción de hidrogenación).

35 El contenido de enlaces 1,2-vinilo y la proporción de hidrogenación de los grupos insaturados en el dieno conjugado se midieron en las siguientes condiciones mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

40 Después de la reacción de hidrogenación, los polímeros hidrogenados se recogieron mediante precipitación con una gran cantidad de metanol, a continuación, se extrajeron con acetona, se secaron al vacío y se sometieron a medición con ¹H-NMR.

45 Equipo de medición: JNM-LA400 (fabricado por JEOL)
Disolvente: Cloroformo deuterado
Muestra de medición: Extraída antes y después de la hidrogenación del polímero
Concentración de la muestra: 50 mg/ml
Frecuencia de observación: 400 MHz
Patrón de desplazamiento químico: TMS (tetrametilsilano)
Retraso del pulso: 2.904 segundos
Número de barridos: 64 veces
Anchura del pulso: 45°
50 Temperatura de medición: 26°C

<Propiedades de la alimentación>

55 Después de preparar las composiciones de catalizador para la hidrogenación de los ejemplos 1 a 15 y de los ejemplos comparativos 1 a 7, se evaluaron las propiedades de alimentación después de almacenarse durante 30 días a 30°C mediante el flujo de 1 litro de las composiciones de catalizador para la hidrogenación a través de un embudo de separación de 1 litro (SPC 29, fabricado por Sibata Scientific Technology).

60 Los casos en los que no hubo obstrucción y la composición de catalizador para la hidrogenación fluyó de manera continua eran buenos y se evaluaron con un "O", los casos en los que la composición de catalizador para la hidrogenación fluyó de manera intermitente se evaluaron con una "Δ" y los casos en los que hubo obstrucción se evaluaron con una "X".

<Eliminación del amarilleamiento del polímero hidrogenado>

5 Se produjo una reacción de hidrogenación utilizando una composición de catalizador para la hidrogenación almacenado durante 30 días después de la preparación en un ambiente a 30°C en las mismas condiciones que en la "proporción de hidrogenación" descrita anteriormente. A saber, la reacción de hidrogenación se produjo tal como se muestra en los ejemplos de producción 1 a 15 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 5 descritos a continuación, que fueron ejemplos de producción de polímero hidrogenado. A continuación, se añadieron agua y metanol y, a continuación, en base a 100 partes en masa del polímero hidrogenado producido, tal como se ha descrito anteriormente, se añadieron 0,3 partes en masa de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizante y, a continuación, se secó el disolvente. El polímero hidrogenado obtenido se observó visualmente por su amarilleamiento cuando se moldeó a presión durante 10 minutos a 200°C.

15 La ausencia de color fue mejor, de manera que los casos en los que no había coloración se evaluaron con una "O" y los casos en los que había coloración se evaluaron con una "X".

[Ejemplos de producción 1 a 15 y ejemplos de producción comparativos 1 a 5]

20 Se cargó un autoclave resistente a la presión de 1.000 ml con el interior sustituido con hidrógeno con un polímero: copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno producido, tal como se ha descrito anteriormente, como una solución de ciclohexano purificada y secada de 80 g (concentración de la solución del 10% en masa).

25 Las composiciones de catalizador para la hidrogenación de los ejemplos de producción 1 a 15 y de los ejemplos de producción comparativos 1 a 5 se cargaron en un autoclave resistente a la presión, de manera que el contenido de Ti fue de 150 ppm en base al polímero descrito anteriormente, y se sometieron a una presión de hidrógeno de 5 kgf/cm².

Se produjo una reacción de hidrogenación durante 20 minutos a 100°C con agitación.

30 Los polímeros hidrogenados producidos, tal como se ha descrito anteriormente, utilizando las composiciones de catalizador para la hidrogenación de los ejemplos de producción 1 a 15 y de los ejemplos de producción comparativos 1 a 5, se tomaron como los polímeros de los ejemplos de producción 1 a 15 y de los ejemplos de producción comparativos 1 a 5, respectivamente.

35 La siguiente tabla 1 muestra la proporción de hidrogenación de los polímeros hidrogenados de los ejemplos de producción 1 a 15 y de los ejemplos de producción comparativos 1 a 5, y la evaluación de las propiedades de alimentación de las composiciones de catalizador para la hidrogenación de los ejemplos 1 a 15 y de los ejemplos comparativos 1 a 5 y la eliminación del amarilleamiento de los polímeros hidrogenados de los ejemplos de producción 1 a 15 y de los ejemplos de producción comparativos 1 a 5, respectivamente.

[Tabla 1]

		Composición de catalizador para la hidrogenación						Resultados de la evaluación				
(A)		(B)		(C)		(D)		Porción de hidrogenación del polímero		Propiedades de alimentación de la composición de catalizador para la hidrogenación		Eliminación de amarilleamiento del polímero hidrogenado
								Inicial	Después de 30 días	Después de 30 días	Después de 30 días	
Tipo	(mmol)	Tipo	(mmol)	Tipo	Porción de masa basada en (A)(-)	Tipo	Porción de masa basada en (A)(-)					
1	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-1	0,3	○	○	○	○
2	A-2	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-1	0,3	○	○	○	○
3	A-3	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-1	0,3	○	○	○	○
4	A-4	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-1	0,3	○	○	○	○
5	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-1	0,015	○	○	△	○
6	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-1	0,5	○	○	△	○
7	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-1	0,9	○	△	△	○
8	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	4	D-1	0,3	○	△	△	○
9	A-1	0,015	B-2	0,0375	C-1	2	D-1	0,3	⊙	⊙	○	○
10	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-2	2	D-1	0,3	○	△	○	○
11	A-1	0,015	B-2	0,0375	C-2	2	D-1	0,3	⊙	○	○	○
12	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-3	2	D-1	0,3	○	△	△	○
13	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-4	2	D-1	0,3	○	△	○	○
14	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-2	0,3	○	△	○	○
15	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-3	0,3	⊙	○	○	○

(continuación)

		Composición de catalizador para la hidrogenación								Resultados de la evaluación				
		(A)		(B)		(C)		(D)		Porción de hidrogenación del polímero		Propiedades de alimentación de la composición de catalizador para la hidrogenación		Eliminación de amarilleamiento del polímero hidrogenado
		Tipo	(mmol)	Tipo	(mmol)	Tipo	Porción de masa basada en (A)(-)	Tipo	Porción de masa basada en (A)(-)	Inicial	Después de 30 días	Después de 30 días		
Ejemplo comparativo		1	A-1	0,015	B-1	0,0375	-	-	-	Δ	×	×	○	
		2	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	-	-	Δ	×	×	○	
		3	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	D-1	1,5	Δ	Δ	×	○	
		4	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	-	-	Δ	×	×	×	
		5	A-4	0,015	B-1	0,0375	C-5	D-1	0,3	Δ	×	×	×	
Ejemplo comparativo		1	A-1	0,015	B-1	0,0375	-	-	-	Δ	×	×	○	
		2	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	-	-	Δ	×	×	○	
		3	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	D-1	1,5	Δ	Δ	×	○	
		4	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	-	-	Δ	×	×	×	
		5	A-4	0,015	B-1	0,0375	C-5	D-1	0,3	Δ	×	×	×	

Los ejemplos 1-3 y 5-15 son ejemplos de referencia

Los componentes que constituyen la composición de catalizador para la hidrogenación se muestran en la tabla 1.

Componente (A)

- 5 (A-1): bis(η (5)-ciclopentadienil)di(p-tolil) titanio
 (A-2): bis(η (5)-ciclopentadienil)di(fenil) titanio
 (A-3): bis(η (5)-ciclopentadienil)di(3,4-xilil) titanio
 (A-4): dicloruro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio

10 Componente (B)

- (B-1): Trietilaluminio
 (B-2): sec-butil litio

15 Componente (C)

- (C-1): Mirceno
 (C-2): Isopreno
 (C-3): Octeno
 20 (C-4): 1,7-Octadieno
 (C-5): Poliisopreno

Componente (D)

- 25 (D-1): Tetrahidrofurano
 (D-1): Acetato de etilo
 (D-1): N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina

30 Se descubrió que las composiciones de catalizador para la hidrogenación de los ejemplos 1 a 15, que incluyen el componente (A), el componente (B), el componente (C) y el componente (D), y tienen una proporción en masa del componente (C) con respecto al componente (A) ((C)/(A)) de 0,1 a 4,0 y una proporción en masa de (D) con respecto a (A) ((D)/(A)) en el intervalo de 0,01 a 1,00, pueden producir un compuesto de olefina hidrogenado que tiene una actividad elevada de hidrogenación, buenas propiedades de alimentación, una estabilidad excelente al almacenamiento y excelentes propiedades de ausencia de coloración.

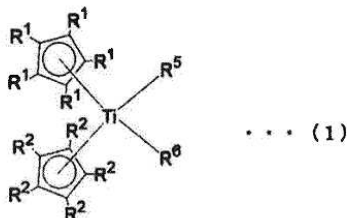
35 Aplicabilidad industrial

40 La composición de catalizador para la hidrogenación, según la presente invención, tiene aplicabilidad industrial como una composición de catalizador para la hidrogenación para utilizarse en una etapa de hidrogenación para producir un compuesto de polímero hidrogenado que se puede utilizar como un mejorador del polipropileno y el polietileno.

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador para la hidrogenación, que comprende (A), (B), (C) y (D) mostrados a continuación, en la que la proporción en masa de (C) con respecto a (A) ((C)/(A)) está en el intervalo de 0,1 a 4,0, y en la que la proporción en masa de (D) con respecto a (A) ((D)/(A)) está en el intervalo de 0,01 a 1,00,

(A): un compuesto de titanoceno representado por la siguiente fórmula general (1),



- 10 en la que R⁵ y R⁶ representan un grupo seleccionado entre el grupo que comprende hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo ariloxi, un grupo alcoxi, un grupo halógeno y un grupo carbonilo, R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes; y R¹ y R² representan un grupo seleccionado entre el grupo que comprende hidrógeno y un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes; con la condición de que R¹ y R² no sean todos átomos de hidrógeno o todos un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,

- 15 (B): un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende compuestos orgánicos de litio, compuestos orgánicos de sodio, compuestos orgánicos de potasio, compuestos orgánicos de zinc, compuestos orgánicos de magnesio, compuestos orgánicos de aluminio, compuestos orgánicos de calcio, hidruros de metales alcalinos (alcalinotérreos), hidruros que contienen dos o más tipos de metal seleccionados entre Li, Na, K, Mg, Zn, Al y Ca, complejos sintetizados mediante la reacción, en primer lugar, de un compuesto orgánico de metal alcalino descrito anteriormente con un compuesto orgánico de aluminio, y complejos (complejos ato) sintetizados mediante la reacción, en primer lugar, de un compuesto orgánico de metal alcalino descrito anteriormente con un compuesto orgánico de magnesio, en el que dicho compuesto (B) tiene la capacidad de reducir el compuesto de titanoceno (A),

- 25 (C): un compuesto insaturado que tiene un peso molecular de 400 o menos y se selecciona entre el grupo que comprende mirceno, isopreno, octeno, 1,7-octadieno y un polímero producido mediante la polimerización de un monómero seleccionado entre dienos conjugados que tienen un hidrocarburo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, monoterpeneo, compuestos aromáticos de vinilo, norbornadieno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, 2,3-dihidrodiclopentadieno o acetilenos, y

- 30 (D) un compuesto polar seleccionado entre el grupo que comprende compuestos de alcohol, compuestos de éter, compuestos de tioéter, compuestos de cetona, compuestos de sulfóxido, compuestos de ácido carboxílico, compuestos de carboxilato, compuestos de aldehído, compuestos de lactama, compuestos de lactona, compuestos de amina, compuestos de amida, compuestos de nitrilo, compuestos de epoxi oxima y compuestos de oxima.

- 35 2. Composición de catalizador para la hidrogenación, según la reivindicación 1, en la que (B) es un compuesto orgánico de litio.

- 40 3. Procedimiento para la hidrogenación, que comprende poner en contacto un compuesto que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados con hidrógeno en un disolvente orgánico inerte, en presencia de la composición de catalizador, según la reivindicación 1 o 2.

- 45 4. Procedimiento para la hidrogenación, según la reivindicación 3, en el que el compuesto que contiene dobles enlaces olefínicos insaturados es un polímero de dieno conjugado o un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo.