

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 553**

51 Int. Cl.:

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2012 E 12193563 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2703418**

54 Título: **Método para hidrogenar un polímero y polímero hidrogenado del mismo**

30 Prioridad:

31.08.2012 TW 101131887

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

22.03.2018

73 Titular/es:

**TSRC CORPORATION (100.0%)
No.2, Singgong Rd., Dashe Dist.
Kaohsiung City 815 , TW**

72 Inventor/es:

**HSU, CHIH-WEI;
HOU, HUNG-CHIEH y
LO, MAN YIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 553 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para hidrogenar un polímero y polímero hidrogenado del mismo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para hidrogenar polímero, y más particularmente, a un método para hidrogenar un polímero que tiene un bloque de vinilo aromático en presencia de un catalizador heterogéneo.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros que tienen bloque de vinilo aromático o que tienen bloque de dieno conjugado y bloque de vinilo aromático, tal como poliestireno, o copolímero tribloque o de cinco bloques de estireno-butadieno o estireno-isopreno, se han comercializado como adhesivos, suelas de zapatos, modificadores de polímero, etc. Sin embargo, dado que el polímero de dieno conjugado o de monómero de vinilo aromático contiene muchos enlaces dobles insaturados, su estructura es altamente inestable y tiende a oxidarse bajo calor o exposición a radiación ultravioleta o descomposición en otros entornos dañinos. Por lo tanto, para mejorar la estabilidad estructural, dichos polímeros se saturan por medio de técnicas de hidrogenación.

15 Existen muchas patentes que describen el sistema de catalizador de hidrogenación para tales polímeros. De las publicaciones técnicas relacionadas, la patente de EE.UU. n° 5.700.878 describe un procedimiento de hidrogenación en presencia de un catalizador metálico (tal como Pt/Rh) sobre un soporte de sílice, en el que el soporte de sílice tiene un diámetro de poro superior a 600 angstroms. La patente de EE.UU. n° 6.376.622 describe un procedimiento de hidrogenación que utiliza un catalizador metálico, tal como Pt/Rh. La patente de EE.UU. n° 6.841.626 describe un procedimiento de hidrogenación en presencia de un catalizador metálico (tal como metal de transición del grupo VIII de la tabla periódica) sobre un soporte de alúmina, en el que el soporte de alúmina tiene un diámetro de poro superior a 1.000 angstroms. La patente de EE.UU. n° 7.053.156 describe un procedimiento de hidrogenación en presencia de metal Ni sobre un soporte de alúmina, en el que el soporte de alúmina tiene un diámetro de poro mayor que 100 angstroms. La patente de EE.UU. n° 7.265.184 describe un procedimiento de hidrogenación en presencia de un catalizador metálico (tal como metal de grupo Ia, Ib, IIb, VIIb, VIIIb, u VIII de la tabla periódica) sobre un soporte de silicato de calcio, en el que el soporte de silicato de calcio tiene una superficie específica de más de 30 m²/g; La patente de EE.UU. n° 7.355.084 describe un procedimiento de hidrogenación en presencia de Ru o Ru combinado con metal de transición del grupo I, VII, u VIII de la tabla periódica sobre un soporte de óxido de silicio.

20 Entre todos los tipos de procedimientos de hidrogenación convencionales, Pt como catalizador tiene un efecto superior sobre la hidrogenación del anillo de benceno, pero el catalizador de Pt es muy costoso. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un sistema catalítico que use un metal más económico.

Compendio de la invención

En la presente invención se describe un método para hidrogenar un polímero que tiene un bloque de vinilo aromático. El método incluye hidrogenar el polímero que tiene un bloque de vinilo aromático usando un catalizador que consiste esencialmente en Ru, Zn y B, o Ru, Zn y P.

35 En una realización, la presente invención proporciona un método de hidrogenación de polímero que incluye proporcionar un polímero que tiene al menos un bloque de vinilo aromático y al menos un bloque de dieno conjugado; e hidrogenar el polímero en presencia de un catalizador heterogéneo sobre un soporte, en donde el catalizador heterogéneo consiste esencialmente en Ru, Zn y B, y la relación en moles de Ru: Zn: B es 6: 1: (0,3 ~ 1) y más preferiblemente 6: 1: (0,3 ~ 0,6) y obtener un polímero hidrogenado en donde la velocidad de hidrogenación del bloque de dieno conjugado es de 95% o más. En una realización adicional, el soporte es preferiblemente sílice, alúmina, carbono, o cualquier combinación de los mismos y basado en el peso total del catalizador heterogéneo y el soporte, el porcentaje en peso del catalizador heterogéneo está en un intervalo de 0,5% a 30%, más preferiblemente en un intervalo de 0,5% a 20%, y más preferiblemente en un intervalo de 0,5% a 10%.

40 Además, en la presente invención se describe el uso de un catalizador que contiene Ru, Z y B, o Ru, Zn y P para hidrogenar un polímero que tiene un bloque aromático vinílico con el fin de proporcionar un polímero hidrogenado que tiene un grado de saturación apropiado, en particular un grupo aromático que tiene un apropiado número de dobles enlaces, tal como un polímero hidrogenado que contiene la estructura del grupo ciclohexenilo o ciclohexadienilo. Mantener un número apropiado de dobles enlaces en el grupo aromático no sólo puede mejorar la flexibilidad de la cadena del polímero, sino que también facilita la síntesis del polímero que tiene un grupo funcional polar, promoviendo así en gran medida el valor de aplicación del producto.

45 También se describe un polímero hidrogenado, que se prepara mediante el método para hidrogenar un polímero que tiene un bloque de vinilo aromático descrito anteriormente. El polímero puede ser un copolímero de bloque de vinilo aromático y bloque de dieno conjugado. La velocidad de hidrogenación del bloque de vinilo aromático del polímero hidrogenado está en un intervalo de 60% a 99% y preferiblemente en un intervalo de 70% a 80%; la velocidad de hidrogenación del bloque de dieno conjugado es de 95% o más. El porcentaje en peso promedio (DB%) del polímero hidrogenado que tiene sólo un enlace doble y que tiene sólo dos enlaces dobles en el anillo de carbono puede estar

en un intervalo de 1% a 10% y preferiblemente en un intervalo de 3% a 8% basado en el peso total del polímero hidrogenado.

Otros aspectos y diversas realizaciones incluidas en la presente invención para resolver otros problemas y combinados con los aspectos anteriores se describen en las siguientes descripciones detalladas.

5 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo del método de hidrogenación de polímero de acuerdo con una realización de la presente invención; y

La Figura 2 ilustra un ejemplo de estructura del primer polímero hidrogenado.

Descripción detallada de la invención

10 Las realizaciones preferidas de la presente invención se describirán ahora con mayor detalle. Las descripciones de componentes, materiales y técnicas de procedimiento bien conocidos se omiten a fin de no oscurecer innecesariamente las realizaciones de la invención. La presente invención se describe con referencia a las realizaciones ilustrativas; estas descripciones no deben interpretarse en un sentido limitante. Varias modificaciones de la realización ilustrativa, así como otras realizaciones de la invención, serán evidentes tras la referencia a estas descripciones. Por lo tanto, se contempla que las reivindicaciones anexas abarcarán cualquiera de tales modificaciones o realizaciones que se sitúen dentro del verdadero alcance de la invención y sus equivalentes legales.

Polimerización e hidrogenación

20 La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo del método de hidrogenación de polímero de acuerdo con una realización de la presente invención. En esta realización, el método de hidrogenación de polímero incluye, pero no se limita a, los siguientes etapas: etapa 101 de ejecutar el procedimiento de polimerización para formar un polímero; etapa 102 de filtrar impurezas; el etapa 103 de ejecutar el procedimiento de hidrogenación; etapa 104 de filtrar y reciclar el catalizador; y la etapa 105 de eliminar el disolvente. Los detalles de estas etapas se describirán como ejemplos ilustrativos, y la presente invención no se limita a los mismos.

25 En la etapa 101, durante la polimerización, la opción preferible es usar compuestos orgánicos de litio como iniciador. Los monómeros para la polimerización pueden seleccionarse de cualquier monómero adecuado según se requiera. Con el fin de obtener un polímero que tenga un bloque de vinilo aromático, los monómeros del mismo se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en estireno, metilestireno y todos sus isómeros, etilestireno y todos sus isómeros, ciclohexilestireno, vinil bifenilo, 1-vinil-5-hexil naftaleno, vinil naftaleno, vinil antraceno y cualquier combinación de los mismos. En un ejemplo comparativo de polímero formado únicamente de monómero de vinilo aromático (por ejemplo, poliestireno), el peso molecular medio en peso del polímero de vinilo aromático está en un intervalo de 5.000 a 150.000 y preferiblemente en un intervalo de 5.000 a 100.000 El peso molecular medio en peso puede medirse por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), que es bien conocida en la técnica.

35 El polímero es un polímero que contiene un bloque de vinilo aromático y un bloque de dieno conjugado, en el que el monómero de vinilo aromático se puede referir a los descritos anteriormente; el monómero de dieno conjugado se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, 1-metilbutadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el peso molecular medio en peso del polímero está en un intervalo de 5.000 a 400.000, preferiblemente en un intervalo de 5.000 a 200.000, y lo más preferiblemente en un intervalo de 20.000 a 100.000. En una realización, el polímero de bloque es un copolímero tribloque de bloque de vinilo aromático-bloque de dieno conjugado-bloque de vinilo aromático. En otra realización, el polímero de bloque es un copolímero de cinco bloques de bloque de vinilo aromático-bloque de dieno conjugado-bloque de vinilo aromático-bloque de dieno conjugado-bloque de vinilo aromático. En una realización, la relación en peso de bloque de vinilo aromático a bloque de dieno conjugado en el copolímero de bloque está en el intervalo de 5: 95 a 95: 5 y preferiblemente en el intervalo de 10: 90 a 90: 10.

En la etapa 102, después de la polimerización, las impurezas pueden eliminarse.

50 A continuación, en la etapa 103, el polímero como se describió anteriormente se pone en contacto y reacciona con un agente de hidrogenación (por ejemplo, gas hidrógeno) en presencia de un catalizador heterogéneo sobre un soporte para obtener una disolución polimérica que contiene polímero hidrogenado. El catalizador heterogéneo utilizado en esta etapa consiste esencialmente en tres elementos, que pueden ser la combinación de Ru, Zn y B, o la combinación de Ru, Zn y P, (no de la invención) en donde la relación en moles de Ru: Zn: B o Ru: Zn: P es 6: 1: (0,3 ~ 1) y más preferiblemente 6: 1: (0,3 ~ 0,6). El soporte para el catalizador de hidrogenación es preferiblemente sílice, alúmina, carbono o cualquier combinación de los mismos. El soporte tiene un diámetro de poros distribuido entre 100 angstroms y 1.000 angstroms. La distribución del diámetro de los poros se puede medir mediante la isoterma de adsorción y desorción del gas, que es bien conocida en la técnica. Basado en el peso total del catalizador

heterogéneo y el soporte, el porcentaje en peso del catalizador heterogéneo está preferiblemente en un intervalo de 0,5% a 30%, más preferiblemente en un intervalo de 0,5% a 20%, y lo más preferiblemente en un intervalo de 0,5% a 10%. La presión de gas hidrógeno está preferiblemente en un intervalo de 20 a 60 kg/cm², la temperatura de hidrogenación está preferiblemente en un intervalo de 80°C a 170°C; el tiempo de reacción está preferiblemente en un intervalo de 20 a 500 minutos, pero la presente invención no está limitada a los detalles específicos descritos anteriormente.

El método de la realización continúa en la etapa 104; el catalizador se filtra y recicla de la disolución polimérica. Luego, se puede agregar antioxidante (por ejemplo, antioxidante fenólico impedido) a la disolución polimérica. Después, el método de la realización pasa a la etapa 105; por medio de la técnica de desvolatilización instantánea, el disolvente se elimina de la disolución polimérica para obtener una disolución polimérica concentrada a una temperatura de 200°C a 300°C y una presión de 1 bar a 10 bar. El porcentaje en peso de disolvente en la disolución polimérica concentrada es del 1% en peso al 50% en peso del peso total de la disolución polimérica concentrada. El disolvente que queda en la disolución polimérica concentrada puede eliminarse mediante un agente de volatilización para obtener el polímero de bloque hidrogenado a una presión inferior a 100 torr. El volatilizador puede ser una extrusora de doble husillo o un vaporizador de membrana. En esta realización, se prefiere la extrusora de doble husillo y funciona a una temperatura de 200°C a 300°C.

Polímero hidrogenado

El polímero hidrogenado descrito en la presente invención contiene al menos un bloque de vinilo aromático y se puede clasificar en dos tipos. El primer tipo (parte de la invención) contiene al menos un bloque de vinilo aromático hidrogenado y al menos un bloque de dieno conjugado hidrogenado, en el que el primer tipo se denomina primer polímero hidrogenado. El segundo tipo (no parte de la invención) consiste esencialmente en bloque de vinilo aromático hidrogenado; en otras palabras, el segundo tipo no contiene sustancialmente bloque de dieno conjugado y se denomina un segundo polímero hidrogenado.

Primer polímero hidrogenado

Como se describió anteriormente, la realización preferida del primer polímero hidrogenado es un copolímero tribloque de bloque de vinilo aromático-bloque de dieno conjugado-bloque de vinilo aromático o un copolímero de cinco bloques de bloque de vinilo aromático-bloque de dieno conjugado-bloque de vinilo aromático-bloque de dieno conjugado-bloque de vinilo aromático. El peso molecular medio en peso (Mw) del primer polímero hidrogenado está en un intervalo de 5.000 a 400.000, preferiblemente en un intervalo de 5.000 a 200.000, y lo más preferiblemente en un intervalo de 20.000 a 100.000. La Figura 2 ilustra un ejemplo de estructura del primer polímero hidrogenado, pero no se limita al mismo.

El primer polímero hidrogenado se caracteriza porque el porcentaje en peso promedio (% DB) de los polímeros hidrogenados que tienen sólo un enlace doble y que tienen sólo dos enlaces dobles en el anillo de carbono está en un intervalo de 1% a 10% y preferiblemente en un intervalo de 3% a 8% basado en el peso total del primer polímero hidrogenado. En este documento, el porcentaje en peso promedio de los polímeros hidrogenados que tienen un enlace doble y que tienen dos enlaces dobles en el bloque de vinilo aromático se denomina % DB. % DB puede medirse por medio de RMN; el método de medición se puede referir a TW99128811, que se incorpora en la presente memoria como referencia. En el primer polímero hidrogenado de la presente invención, el grado de hidrogenación del grupo de vinilo aromático puede controlarse mediante la condición del procedimiento para lograr una hidrogenación sustancial completa o hidrogenación parcial. La velocidad media de hidrogenación del bloque de dieno conjugado del primer polímero hidrogenado es del 95% o más. La velocidad media de hidrogenación del bloque de vinilo aromático del primer polímero hidrogenado está en un intervalo de 60% a 99% y preferiblemente en un intervalo de 70% a 80%. La velocidad media de hidrogenación se mide por medio del espectrómetro UV-VIS, que es bien conocido en la técnica.

Segundo polímero hidrogenado (no parte de la invención)

El segundo polímero hidrogenado es poliestireno hidrogenado. El peso molecular medio en peso (Mw) del segundo polímero hidrogenado está en un intervalo de 5.000 a 150.000 y preferiblemente en un intervalo de 5.000 a 100.000. El peso molecular medio en peso se puede medir por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). El segundo polímero hidrogenado se caracteriza porque comparado con el peso total del segundo polímero hidrogenado, el grupo aromático mantiene un número apropiado de enlaces dobles, de modo que el porcentaje en peso promedio (DB%) del segundo polímero hidrogenado tiene sólo un enlace doble y sólo dos enlaces dobles en el anillo de carbono están en un intervalo de 1% a 10% y preferiblemente en un intervalo de 3% a 8%. El segundo polímero hidrogenado se caracteriza además porque la velocidad media de hidrogenación del bloque de vinilo aromático del segundo polímero hidrogenado está en un intervalo de 55% a 80%, preferiblemente en un intervalo de 60% a 75%, y lo más preferiblemente en un intervalo de 65% a 70%.

Las realizaciones preferidas del primer polímero hidrogenado se describirán a modo de ejemplo a continuación mediante los ejemplos 1 a 5.

Ejemplo 1: Copolímero tribloque hidrogenado**A. Polimerización**

El disolvente utilizado en el procedimiento de polimerización de la realización es ciclohexano, en el que se añade una pequeña cantidad de tetrahidrofurano para ajustar la polaridad y el n-butil litio actúa como el iniciador. Los monómeros utilizados en la polimerización pueden ser estireno, butadieno, o isopreno. El disolvente y los monómeros se pueden purificar mediante alúmina activada. La polimerización se lleva a cabo en un autoclave equipado con un agitador. Las etapas del procedimiento se describen de la siguiente manera:

Etapas 1.1: agregar 1.100 gramos de ciclohexano y 4 gramos de tetrahidrofurano.

Etapas 1.2: aumentar la temperatura a 50°C mediante calentamiento.

10 Etapas 1.3: agregar 58,2 gramos de estireno.

Etapas 1.4: agregar 6,5 gramos de un iniciador para iniciar la reacción.

Etapas 1.5: continuar la reacción durante 30 minutos.

Etapas 1.6: agregar 77,6 gramos de butadieno.

Etapas 1.7: continuar la reacción durante 60 minutos.

15 Etapas 1.8: agregar 58,2 gramos de estireno.

Etapas 1.9: continuar la reacción durante 30 minutos.

Etapas 1.10: agregar 0,2 gramos de metanol como terminador para finalizar la reacción.

20 Ejecutar las etapas descritas puede producir una disolución polimérica de aproximadamente 1.294 gramos, que incluye un copolímero tribloque de estireno-butadieno-estireno que tiene un peso molecular medio en peso de 100.000. En esta realización, los monómeros de estireno y los monómeros de butadieno se añaden en diferentes etapas. En otras realizaciones, pueden agregarse monómeros de estireno y monómeros de butadieno al mismo tiempo para obtener copolímeros de tipo aleatorio.

B. Hidrogenación parcial

Etapas 2.1: agregar 200 ml de la disolución de copolímero tribloque en un autoclave (contenido total de sólidos: 12%).

25 Etapas 2.2: agregar 3,0 gramos de catalizador Ru₆-Zn₁-B₁/SiO₂ al 10%.

Etapas 2.3: introducir gas nitrógeno 5 veces, e introducir gas hidrógeno 3 veces.

Etapas 2.4: establecer la presión del hidrógeno a 40 kg/cm².

Etapas 2.5: calentar y mantener la temperatura a 170°C.

Etapas 2.6: continuar la reacción durante 288 minutos.

30 El copolímero de bloque hidrogenado puede muestrearse apropiadamente y analizarse por su estructura detallada por medio de FT-IR y H-NMR.

Las etapas de procedimiento de los ejemplos 2 a 5 son similares al Ejemplo 1. La Tabla 1 muestra de manera ilustrativa los resultados de análisis de los ejemplos 1 a 5.

Tabla I. Copolímero tribloque hidrogenado de estireno-butadieno-estireno (SBS)

Ejemplo	Composición catalítica	Presión de hidrogeno (kg/cm ²)	Tiempo de reacción (min)	C Velocidad de hidrogenación (%)	S Velocidad de hidrogenación (%)	DB (%)	Tg (°C)
1	Ru ₆ -Zn ₁ -B ₁ /SiO ₂ al 10%	40	288	97	97,4	1,8	105
2	Ru ₆ -Zn ₁ -B _{0,3} / SiO ₂ al 10%	60	240	97	70,6	7,1	98
3	Ru ₆ -Zn ₁ -B ₁ /SiO ₂ al 10%	60	138	>98	98,5	1,2	122

Ejemplo	Composición catalítica	Presión de hidrogeno (kg/cm ²)	Tiempo de reacción (min)	C Velocidad de hidrogenación (%)	S Velocidad de hidrogenación (%)	DB (%)	Tg (°C)
4	Ru ₆ -Zn ₁ -B ₁ /SiO ₂ al 10%	40	420	>98	96,4	3,3	110
5	Ru ₆ -Zn ₁ -B ₁ /SiO ₂ al 10%	60	258	>98	98,4	1,0	116

5 En cada realización descrita anteriormente, el soporte tiene un diámetro medio de poros de 358 angstroms; el peso molecular medio en peso del polímero es 100.000; C Velocidad de hidrogenación (%) significa la velocidad de hidrogenación del bloque de dieno conjugado; S Velocidad de hidrogenación (%) significa la velocidad de hidrogenación del bloque de vinilo aromático.

El segundo polímero hidrogenado se describirá a modo de ejemplo a continuación mediante los ejemplos comparativos 6 a 8.

Ejemplo comparativo 6: Poliestireno hidrogenado

A. Polimerización

10 El disolvente utilizado en el procedimiento de polimerización de la realización es ciclohexano, en el que se añade una pequeña cantidad de tetrahidrofurano para ajustar la polaridad y el n-butil litio actúa como iniciador. El monómero utilizado en la polimerización es estireno. El disolvente y los monómeros se pueden purificar mediante alúmina activada. La polimerización se lleva a cabo en un autoclave equipado con un agitador. Las etapas del procedimiento se describen de la siguiente manera:

15 Etapa 1.1: añadir 1.100 gramos de ciclohexano y 1 gramo de tetrahidrofurano.

Etapa 1.2: aumentar la temperatura a 45°C mediante calentamiento.

Etapa 1.3: agregar 150 gramos de estireno.

Etapa 1.4: agregar 4,61 gramos de un iniciador para iniciar la reacción.

Etapa 1.5: continuar la reacción durante 30 minutos.

20 Etapa 1.6: agregar 0,2 gramos de metanol como terminador para finalizar la reacción.

Ejecutar las etapas descritas anteriormente puede producir una disolución polimérica de aproximadamente 1.250 gramos, que incluye poliestireno que tiene un peso molecular medio en peso de 15.400.

B. Hidrogenación parcial

Etapa 2.1: agregar 1.100 ml de la disolución de poliestireno en un autoclave (contenido total de sólidos: 12%).

25 Etapa 2.2: agregar 3,5 gramos de catalizador Ru₆-Zn₁-P₁/SiO₂ al 10%.

Etapa 2.3: introducir gas nitrógeno 5 veces, e introducir gas hidrógeno 3 veces.

Etapa 2.4: establecer la presión del hidrógeno a 40 kg/cm².

Etapa 2.5: calentar y mantener la temperatura a 170°C.

Etapa 2.6: continuar la reacción durante 135 minutos.

30 El polímero hidrogenado puede muestrearse y analizarse apropiadamente para determinar su estructura detallada por medio de FT-IR y H-RMN.

Las etapas de procedimiento de los ejemplos comparativos 7 y 8 son similares al Ejemplo comparativo 6 y no se detallarán a continuación. La Tabla II muestra de manera ilustrativa los resultados de análisis del segundo polímero hidrogenado de los ejemplos comparativos 6 a 8.

Tabla II. Poliestireno (PS)

Ejemplo comparativo	Composición catalítica	Diámetro de poros (Å)	Peso molecular	Presión del hidrógeno (kg/cm ²)	Tiempo de reacción (min)	S Velocidad de hidrogenación (%)	DB (%)	Tg (°C)
6	Ru ₆ -Zn ₁ -P ₁ /SiO ₂ al 10%	394	15.400	60	135	65,9	9,2	105
7	Ru ₆ -Zn ₁ -B ₁ /SiO ₂ al 10%	358	100.000	60	255	76,1	6,9	116
8	Ru ₆ -Zn ₁ -B ₁ /SiO ₂ al 10%	243	55.000	60	210	57,4	7,3	110

S Velocidad de hidrogenación (%) significa la velocidad de hidrogenación del bloque de vinilo aromático.

5 También se describe en la presente invención copolímeros de bloque en forma de estrella parcialmente hidrogenados. Los copolímeros de bloque en estrella pueden incluir múltiples núcleos (es decir, agentes de acoplamiento de polialqueno) y brazos del polímero unidos a los núcleos. Los brazos del polímero pueden incluir homopolímero o copolímero de dieno conjugado o grupo de vinilo aromático. El copolímero de bloque en estrella puede prepararse mediante las siguientes etapas: formar un polímero de bloque lineal que tiene un átomo de litio activado en el extremo de la cadena del polímero; acoplar el extremo de la cadena del polímero con un compuesto multifuncional para añadir la cadena del polímero a cada grupo funcional del compuesto multifuncional.

Aplicación del copolímero hidrogenado

10 En un aspecto de la presente invención, el polímero hidrogenado se hace reaccionar con un compuesto funcional para proporcionar un copolímero de bloque hidrogenado funcionalizado. Los ejemplos específicos de compuesto funcional adecuado incluyen anhídridos de ácido, haluros de ácido, amidas de ácido, sulfonas, oxazolinas, epoxis, isocianatos, y grupo amino. Por ejemplo, el compuesto funcional puede incluir un grupo carboxilo y sus derivados, tales como un grupo carboxilo y sus sales, un grupo éster, un grupo amida y un grupo anhídrido de ácido. La
15 reacción de funcionalización puede proceder en presencia de un iniciador de radicales libres, en donde el iniciador de radicales libres puede ser peróxidos o compuestos azo. El grupo funcional se puede unir a un anillo del copolímero de bloque hidrogenado. El copolímero de bloque hidrogenado funcionalizado se puede usar como modificador para mejorar la dispersidad, polaridad, carácter de reacción y resistencia al calor de la carga inorgánica en la resina termoplástica.

20

REIVINDICACIONES

1. Un método de hidrogenación de polímeros, que comprende:
- proporcionar un copolímero que tiene al menos un bloque de vinilo aromático y al menos un bloque de dieno conjugado;
- 5 hidrogenar el polímero en presencia de un catalizador heterogéneo sobre un soporte, en el que el catalizador heterogéneo consiste esencialmente en Ru, Zn y B, y la relación en moles de Ru: Zn: B es 6: 1: (0,3~1); y
- obtener un polímero hidrogenado en el que la velocidad de hidrogenación del bloque de dieno conjugado es del 95% o más.
- 10 2. El método de hidrogenación de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el porcentaje en peso del catalizador heterogéneo está en un intervalo de 0,5% a 30% basado en el peso total del catalizador heterogéneo y el soporte.
3. El método de hidrogenación de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el polímero se forma a partir de un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno, metilestireno y todos sus isómeros, etilestireno y todos sus isómeros, ciclohexilestireno, vinil-bifenilo, 1-vinil-5-hexil-naftaleno, vinil-naftaleno, vinil-antraceno y cualquier combinación de los mismos.
- 15 4. El método de hidrogenación de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que el bloque de dieno conjugado se forma a partir de un monómero seleccionado del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, 1-metilbutadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, y cualquier combinación de los mismos.
- 20 5. El método de hidrogenación de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, en el que el soporte es sílice, alúmina, carbono o cualquier combinación de los mismos.
6. El método de hidrogenación de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 o 5, en el que el soporte tiene un diámetro de poros distribuido entre 100 angstroms y 1.000 angstroms, en el que el diámetro de los poros se puede medir mediante la isoterma de adsorción y desorción del gas.
- 25 7. El método de hidrogenación de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 o 6, en el que el peso molecular medio en peso del polímero está en un intervalo de 5.000 a 400.000, y el peso molecular medio en peso se mide por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC).

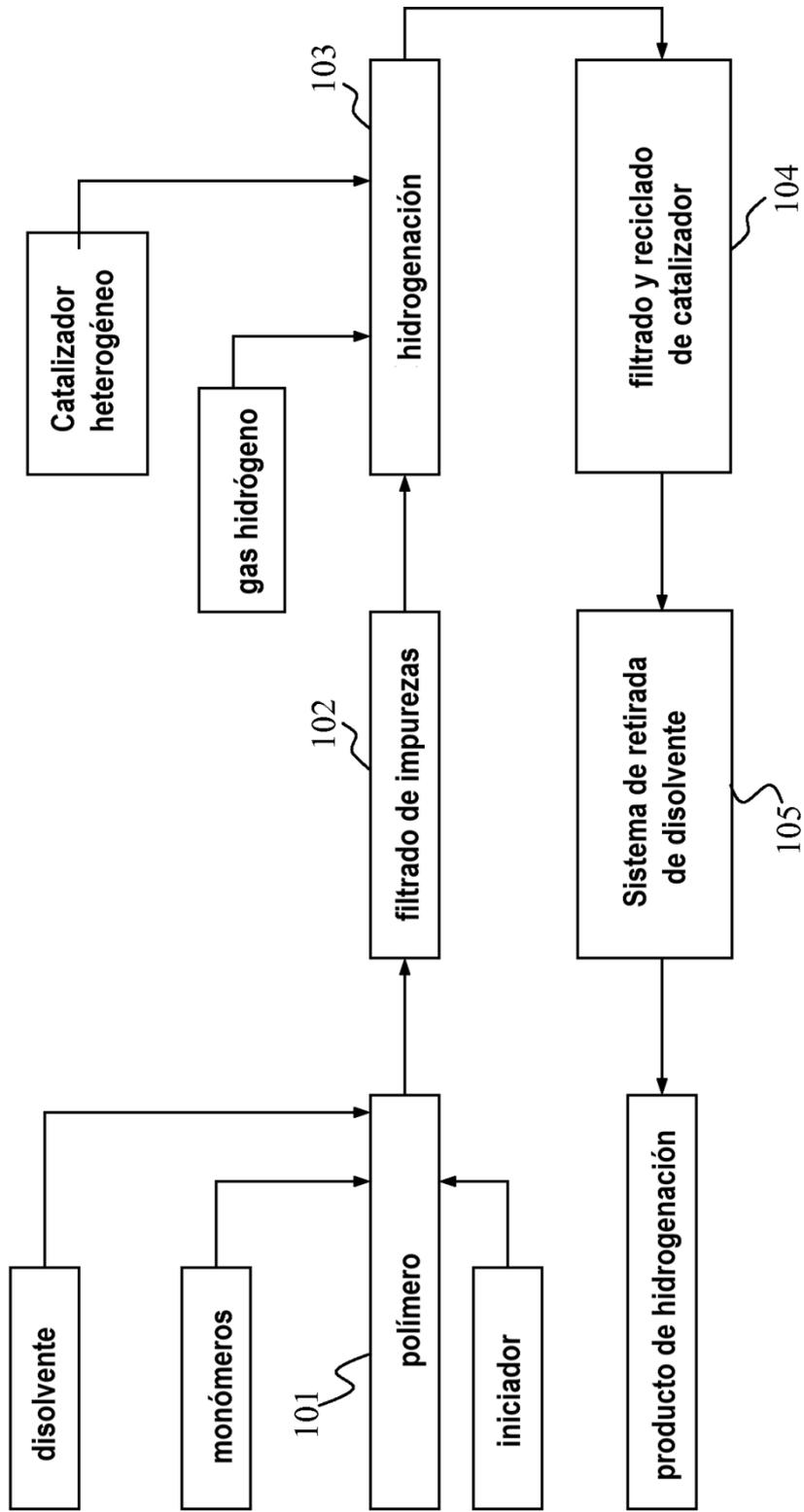


FIG.1

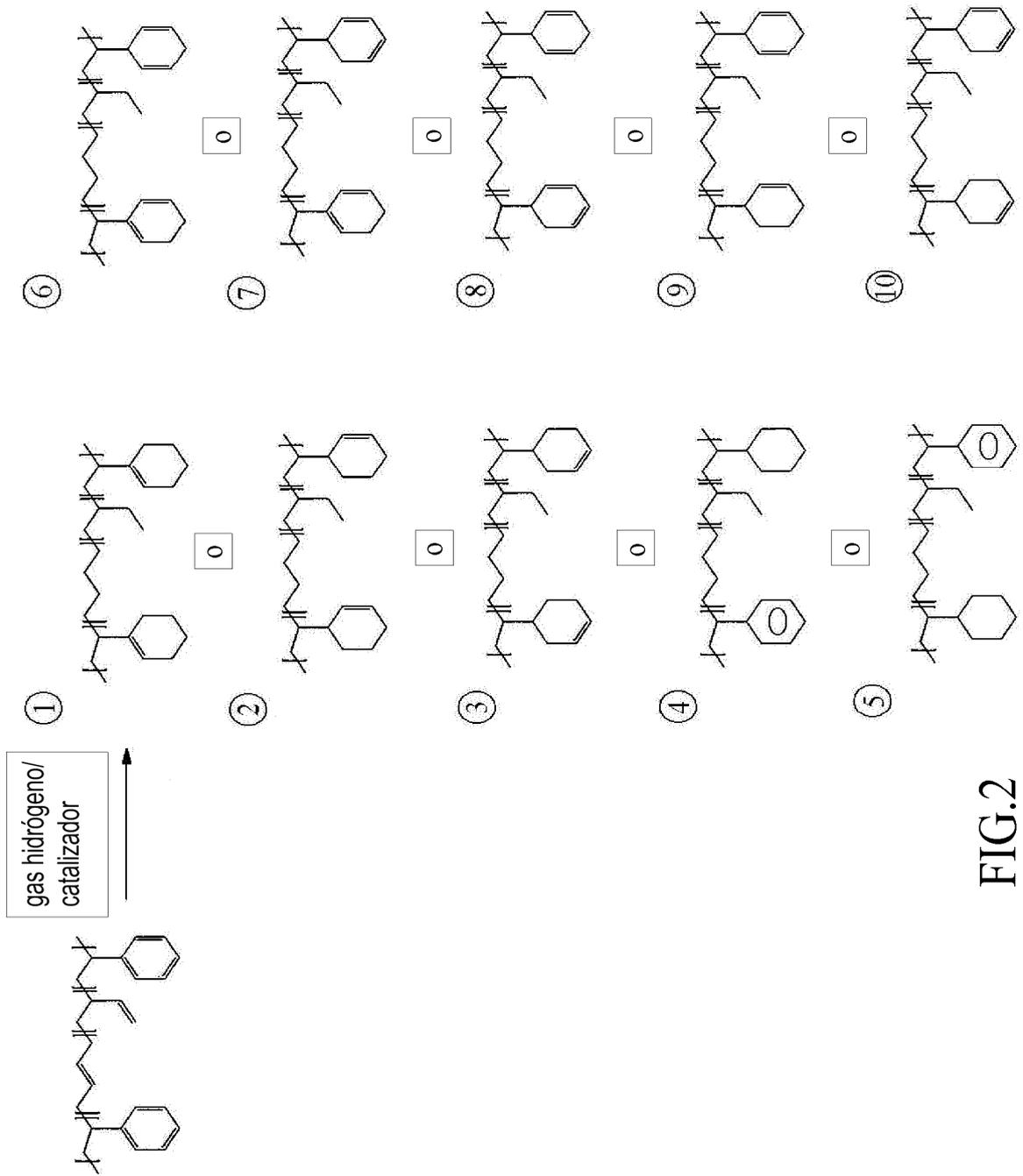


FIG.2