

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 316**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/06 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/12 (2006.01)

C07F 7/28 (2006.01)

C07C 5/03 (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2013 PCT/JP2013/074747**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14046016**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2013 E 13838783 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2898949**

54 Título: **Composición de catalizador de hidrogenación y procedimiento de hidrogenación que utiliza dicha composición de catalizador de hidrogenación**

30 Prioridad:
21.09.2012 JP 2012208282

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2018

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:
CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 673 316 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de catalizador de hidrogenación y procedimiento de hidrogenación que utiliza dicha composición de catalizador de hidrogenación.

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de catalizador para hidrogenación y a un procedimiento para hidrogenar selectivamente (en adelante denominado en ocasiones simplemente "hidrogenación") un compuesto que contiene enlaces dobles insaturados olefínicos (en adelante denominado en ocasiones simplemente compuesto olefínico) utilizando esta composición de catalizador para hidrogenación.

10

Técnica anterior

15 Convencionalmente, en general, se conocen catalizadores de un sistema heterogéneo y catalizadores de un sistema homogéneo como catalizadores para hidrogenación que se pueden utilizar en la etapa de hidrogenación de un compuesto olefínico.

20 Aunque los catalizadores anteriores del sistema heterogéneo se utilizan en la industria ampliamente, los catalizadores del sistema heterogéneo presentan, en general, una actividad más reducida que la de estos últimos catalizadores del sistema homogéneo y tienen el problema de ser económicamente ineficaces, debido a que es necesario utilizar los catalizadores del sistema heterogéneo en una gran cantidad para lograr la reacción de hidrogenación deseada y la reacción se realiza a una temperatura elevada y a una presión elevada.

25 Por otra parte, dado que una reacción de hidrogenación que utiliza estos últimos catalizadores del sistema homogéneo discurre habitualmente en un sistema homogéneo, hay características que indican que los catalizadores del sistema homogéneo tienen una actividad superior, requieren utilizar una cantidad inferior de catalizador y son capaces de realizar la hidrogenación a una temperatura inferior y a una presión inferior que los catalizadores del sistema heterogéneo. Sin embargo, los catalizadores del sistema homogéneo tienen las desventajas de que la preparación catalítica es compleja, no se puede decir que la estabilidad del catalizador mismo sea suficiente, la reproducibilidad es deficiente y tienden a producirse reacciones secundarias. Además, los catalizadores del sistema homogéneo también tienen el problema de que no se obtiene una actividad de hidrogenación suficiente cuando se hidrogena un doble enlace insaturado olefínico sustituido con alquilo que tenga un impedimento estérico.

30

35 En vista de lo anterior, existe actualmente una gran necesidad de desarrollar un catalizador de hidrogenación que tenga una actividad elevada y que pueda manipularse fácilmente.

40 Además, con respecto a un polímero que contiene un enlace doble insaturado olefínico, aunque el enlace doble insaturado se utiliza ventajosamente en vulcanización y similares, debido a este enlace doble, el polímero tiene también desventajas relacionadas con una estabilidad deficiente, tales como resistencia térmica y resistencia a la oxidación. Esta desventaja con respecto a una estabilidad deficiente se mejora sustancialmente hidrogenando el polímero para eliminar enlaces dobles insaturados de la cadena polimérica.

45 No obstante, 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 dificulta la hidrogenación. Además, existe la desventaja de que es muy difícil eliminar físicamente el catalizador y es sustancialmente imposible separar completamente el catalizador una vez haya finalizado la hidrogenación.

50

55 Tal como se ha descrito anteriormente, existe desde hace tiempo la cuestión de que para obtener un catalizador para hidrogenación que sea económicamente eficaz no debe ser necesario utilizarlo en una gran cantidad, debe tener una elevada estabilidad en almacenamiento, debe poder presentar una actividad de hidrogenación suficiente incluso cuando se hidrogenan enlaces dobles insaturados olefínicos que presenten un impedimento estérico y debe poder separarse fácilmente y retirarse después de la hidrogenación.

60 Considerando dicho problema, la literatura de patente 1 y 2 divulgan un procedimiento de hidrogenación de un compuesto de olefina que utiliza una combinación de un compuesto de titanoceno específico y alquil-litio. La literatura de patente 3 y 4 divulgan un procedimiento de hidrogenación de un (co)polímero insaturado olefínico que utiliza una combinación de un compuesto de metaloceno y aluminio orgánico, cinc y magnesio. La literatura de patente 5 y 6 divulgan un procedimiento de hidrogenación de un polímero vivo que contiene grupos insaturados olefínicos que utiliza una combinación de un compuesto de titanoceno específico y alquil-litio.

65

Además, la literatura de patente 7 divulga un procedimiento de hidrogenación del enlace doble olefínico de un polímero que contiene grupos de enlace doble insaturado olefínico que utiliza una combinación de un compuesto de titanoceno olefínico y alcoxi-litio. Cabe señalar que este procedimiento también requiere un compuesto

metálico orgánico caro además del alcoxi-litio como reductor.

Además, la literatura de patente 8 divulga un procedimiento de hidrogenación de un polímero que contiene enlaces dobles insaturados olefínicos que utiliza una combinación de un compuesto de titanoceno específico, un compuesto olefínico y un reductor.

Aún más, la literatura de patente 9 divulga un procedimiento de hidrogenación de un compuesto de olefina que utiliza una combinación de un compuesto de metaloceno que presenta un grupo pentametilciclopentadienilo en el que la totalidad de los cinco átomos de hidrógeno de un grupo ciclopentadieno se han sustituido con un grupo metilo, y un reductor.

Incluso aún más, la literatura de patente 10 divulga un procedimiento de hidrogenación de un compuesto de olefina que utiliza un compuesto específico que incluye Ti y Al.

Además, la literatura de patente 11 y 12 divulgan un procedimiento de hidrogenación de un compuesto de olefina que utiliza una composición de catalizador para hidrogenación que incluye un compuesto de titanoceno específico, un reductor, un polímero que contiene enlaces dobles insaturados olefínicos y un compuesto polar.

Listado de referencias

Literatura de patente

Literatura de patente 1: Patente japonesa abierta al público nº 61-33132

Literatura de patente 2: Patente japonesa abierta al público nº 1-53851 (= JP-B-H0153851)

Literatura de patente 3: Patente japonesa abierta al público nº 61-28507

Literatura de patente 4: Patente japonesa abierta al público nº 62-209103

Literatura de patente 5: Patente japonesa abierta al público nº 61-47706

Literatura de patente 6: Patente japonesa abierta al público nº 63-5402 (= JP-B-S635402)

Literatura de patente 7: Patente japonesa abierta al público nº 1-275605

Literatura de patente 8: Patente japonesa abierta al público nº 2-172537

Literatura de patente 9: Patente japonesa abierta al público nº 4-96904

Literatura de patente 10: Patente japonesa abierta al público nº 4-96904

Literatura de patente 11: Patente japonesa abierta al público nº 08-33846

Literatura de patente 12: Patente japonesa abierta al público nº 08-41081

Sumario de la invención

Problema técnico

No obstante, ninguna de las técnicas propuestas convencionalmente descritas anteriormente tiene aún propiedades suficientes como catalizador para hidrogenación.

En consecuencia, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de catalizador para hidrogenación que sea capaz de hidrogenar un compuesto que contiene enlaces dobles insaturados olefínicos (incluido un polímero que contiene un enlace doble insaturado olefínico) con provecho económico, que tenga una viscosidad baja, una estabilidad en almacenamiento excelente y buenas propiedades de alimentación, y que sea capaz de producir un polímero que tenga unas propiedades de no-coloración excelentes en una etapa de hidrogenación.

Solución al problema

Como resultado de exhaustivos estudios para resolver los problemas en la técnica convencional descrita anteriormente, los presentes inventores han descubierto que los problemas de la técnica convencional descrita anteriormente podrían resolverse, en una composición de catalizador para hidrogenación que comprenda 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), especificando el intervalo de relación en masa de (D) con respecto a (A) ((D)/(A)), y de (C) con respecto a (A) ((C)/(A)), completando así la presente invención.

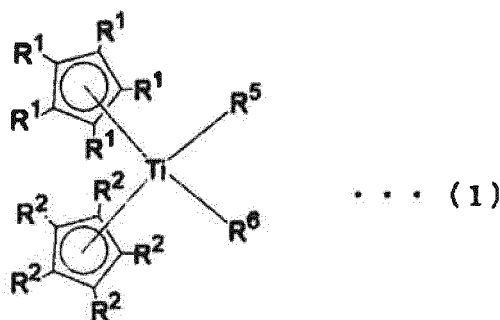
5 Es decir, la presente invención es como se expone a continuación.

[1]

10 Una composición de catalizador para hidrogenación que comprende (A), (B), (C) y (D) mostrados a continuación,

en la que la relación en masa de (D) con respecto a (A) ((D)/(A)) se encuentra en el intervalo de 0,01 a 2,00,

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



20 en la que R⁵ y R⁶ representan cualquier grupo seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo, 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 del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes; siempre que R¹ y R² no sean todos átomos de hidrógeno o todos un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

25 (B): un compuesto que contiene uno o más elementos seleccionados de entre el grupo que consiste en los elementos Li, Na, K, Mg, Zn, Al y Ca,

30 (C): un polímero insaturado que presenta una fracción de un contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos de cadenas laterales basado en un contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos total de 0,25 a 1,0, y

(D): un compuesto polar.

35 en la que la relación en masa de (C) con respecto a (A) ((C)/(A)) se encuentra en el intervalo de 0,3 a 8,0.

[2]

40 La composición de catalizador para hidrogenación según [1] anterior, en la que (C) es un polímero insaturado que tiene una fracción del contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos de las cadenas laterales basado en el contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos total de 0,40 a 1,0.

[3]

45 La composición de catalizador para hidrogenación según [1] o [2] anteriores, en la que el contenido total de enlaces dobles insaturados olefínicos de las cadenas laterales de (C) basado en 1 mol de (A) es de 0,3 mol o superior a 30 mol o inferior.

[4]

50 La composición de catalizador para hidrogenación según uno cualquiera de [1] a [3] anteriores, en la que (B) es un compuesto de litio orgánico.

[5]

Un procedimiento de hidrogenación que comprende poner en contacto un compuesto que contienen enlaces dobles insaturados olefínicos con hidrógeno en un disolvente orgánico inerte, en presencia de la composición de catalizador para hidrogenación según uno cualquiera de [1] a [4] anteriores.

5 [6]

El procedimiento de hidrogenación según [5] anterior, en el que el compuesto que contienen enlaces dobles insaturados olefínicos es un polímero de dieno conjugado o un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo vinilaromático.

10

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, puede proporcionarse una composición de catalizador para hidrogenación que tenga una actividad elevada de hidrogenación, baja viscosidad, buenas propiedades de alimentación y una estabilidad en almacenamiento excelente, y que sea capaz de producir un compuesto olefínico hidrogenado que tenga propiedades de no-coloración.

15

Descripción de las formas de realización

20 A continuación se describirá en detalle una forma de realización para poner en práctica la presente invención (en adelante denominada "presente forma de realización").

25

La presente forma de realización que se describe a continuación es un ejemplo para describir la presente invención. La presente invención no está limitada al contenido siguiente, y puede modificarse de forma apropiada dentro del alcance de las reivindicaciones.

[Composición de catalizador para hidrogenación]

30

La composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización incluye un compuesto de titanoceno predeterminado (A), un compuesto que contiene un elemento predeterminado (B), un polímero insaturado predeterminado (C) y un compuesto polar (D) descritos a continuación, encontrándose la relación en masa de (D) con respecto a (A) ((D)/(A)) en el intervalo de 0,01 a 2,00 y la relación en masa de (C) con respecto a (A) ((C)/(A)) en el intervalo de 0,3 a 8,0.

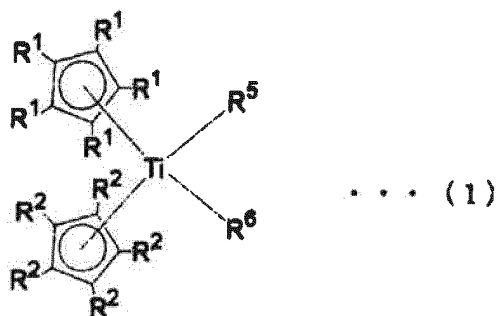
35

(Componentes constituyentes de la composición de catalizador para hidrogenación)

<Componente (A): Un compuesto de titanoceno>

40

El componente (A): un compuesto de titanoceno (en adelante denominado a veces sencillamente componente (A) o (A)) está representado por la fórmula general (1) siguiente.



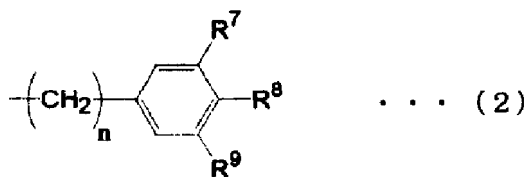
45

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

50

R¹ y R² representan cualquier grupo seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, siempre que R¹ y R² no sean todos átomos de hidrógeno o todos un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

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



5 Debe apreciarse que R^7 a R^9 representan hidrógeno o un grupo alquil-hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y por lo menos cualquiera de R^7 a R^9 es hidrógeno, y $n = 0$ o 1.

Los ejemplos de componente (A): un compuesto de titanoceno incluyen, de manera no limitativa, dihidruro de bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio, dihidruro de bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dihidruro de bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio, dihidruro de bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio, dihidruro de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio-dimetilo, bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-dimetilo, bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-dimetilo, bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-dimetilo, bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-dimetilo, bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-dietilo, bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-dietilo, bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio-dietilo, bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-dietilo, bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio-di-sec-butilo, bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-di-sec-butilo, bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-di-sec-butilo, bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-di-sec-butilo, bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-dihexilo, bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-dihexilo, bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio-dihexilo, bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-dihexilo, bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio-dioctilo, bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-dioctilo, bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-dioctilo, bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-dioctilo, dimétoxido de bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio, dimétoxido de bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dimétoxido de bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio, dimétoxido de bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio, dimétoxido de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, diétoxido de bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio, diétoxido de bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, diétoxido de bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio, diétoxido de bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio, diétoxido de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, dipropóxido de bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio, dipropóxido de bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dipropóxido de bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio, dipropóxido de bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio, dipropóxido de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, dibutóxido de bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio, dibutóxido de bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dibutóxido de bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio, dibutóxido de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio-difenilo, bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-difenilo, bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-difenilo, bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-difenilo, bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio-difenilo, bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-di(m-tolilo), bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-di(m-tolilo), bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-di(m-tolilo), bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-di(m-tolilo), bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio-di(m-tolilo), bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo), bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo), bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo), bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo), bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio-di(m,p-xililo), bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-di(m,p-xililo), bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-di(m,p-xililo), bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-di(m,p-xililo), bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio-di(4-etilfenilo), bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-di(4-etilfenilo), bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-di(4-etilfenilo), bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-di(4-etilfenilo), bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio-di(4-etilfenilo), bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-di(4-hexilfenilo), bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-di(4-hexilfenilo), bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio-di(4-hexilfenilo), bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-di(4-hexilfenilo), difenóxido de bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio, difenóxido de bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, difenóxido de bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio, difenóxido de bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio, difenóxido de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio-di(4-hexilfenilo), difluoruro de bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio, difluoruro de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis($\eta(5)$ -1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis($\eta(5)$ -etilciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis($\eta(5)$ -propilciclopentadienil)titanio, dibromuro de bis($\eta(5)$ -n-butilciclopentadienil)titanio, diyoduro de bis($\eta(5)$ -metilciclopentadienil)titanio, diyoduro de bis($\eta(5)$ -1,3-

5 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)titanio)-metilo, cloruro de (bis(η (5)-di-1,3-metilciclopentadienil)titanio)-metilo, cloruro de (bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio)-metilo, cloruro de (bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio)-metilo, cloruro de (bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio)-metilo, etóxido de cloruro de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, etóxido de cloruro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, etóxido de cloruro de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, etóxido de cloruro de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, etóxido de cloruro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, fenóxido de cloruro de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, fenóxido de cloruro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio, fenóxido de cloruro de bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio, fenóxido de cloruro de bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio, fenóxido de cloruro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio-dibencilo, bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-dibencilo, bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio-dibencilo, bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio-dibencilo, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio-dibencilo, bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio-dicarbonilo, bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio-dicarbonilo, bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio-dicarbonilo, bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio-dicarbonilo y bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio-dicarbonilo.

Estos pueden utilizarse solos individualmente o en una combinación de dos o más clases.

20 El compuesto de titanoceno que tiene estos grupos ciclopentadienilo sustituidos con grupos alquilo no está limitado a los ejemplos descritos anteriormente. También pueden utilizarse preferentemente compuestos de titanoceno diferentes a los descritos anteriormente que tengan dos, tres o cuatro sustituyentes grupos alquilo en el anillo de ciclopentadienilo.

25 Utilizando los diversos compuestos de titanoceno descritos anteriormente, la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización hidrogena los enlaces dobles insaturados olefínicos del compuesto olefínico (compuesto que contiene enlaces dobles insaturados olefínicos, en adelante denominado a veces sencillamente compuesto olefínico) con una actividad elevada, y el compuesto olefínico hidrogenado tiene una resistencia térmica excelente. Especialmente, para obtener una composición de catalizador para hidrogenación que tenga una actividad elevada de hidrogenación de enlaces dobles insaturados olefínicos de un polímero de dieno conjugado o un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo vinilaromático, y que hidrogena los enlaces dobles insaturados en un intervalo de temperatura amplio, con una actividad y una selectividad elevadas, se prefieren los compuestos siguientes. Los ejemplos preferidos de los compuestos de titanoceno 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)titanio-dimetilo, bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio-dimetilo, bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio-dimetilo, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio-dimetilo, bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo), bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo), bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo), bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo), bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio-difenilo, bis(η (5)-etilciclopentadienil)titanio-difenilo, bis(η (5)-propilciclopentadienil)titanio-difenilo y bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio-difenilo.

45 Además, desde la perspectiva de una manipulación estable al aire, los ejemplos preferidos de (A), un compuesto de titanoceno incluyen, de manera no limitativa, dicloruro de bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio, bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio-difenilo, bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio-difenilo, bis(η (5)-metilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo) y bis(η (5)-n-butilciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo).

50 El componente (A): un compuesto de titanoceno descrito anteriormente puede sintetizarse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de halógeno y titanoceno tetravalente que tiene un grupo ciclopentadienilo que tiene un sustituyente alquilo con un aril-litio. La estructura del compuesto de titanoceno sintetizado puede identificarse utilizando espectros de RMN de ^1H y de EM.

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

55 Como compuesto (B) que contiene un elemento predeterminado (en adelante a veces denominado sencillamente componente (B) o (B)), se utiliza un compuesto que incluye uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en elementos Li, Na, K, Mg, Zn, Al y Ca entre compuestos metálicos orgánicos conocidos y compuestos que contienen metales que tienen la capacidad de reducir el componente (A), un compuesto de titanoceno descrito anteriormente.

60 Los ejemplos de componente (B): un compuesto que contiene un elemento predeterminado incluyen compuestos de litio orgánicos, compuestos de sodio orgánicos, compuestos de potasio orgánicos, compuestos de cinc orgánicos, compuestos de magnesio orgánicos, compuestos de aluminio orgánicos y compuestos de calcio orgánicos. Estos pueden utilizarse solos individualmente o en una combinación de dos o más clases.

65 Los ejemplos de compuestos de litio orgánicos como componente (B) incluyen, de manera no limitativa, 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, dimetilamino-litio, dietilamino-litio, metoxi-litio, etoxi-litio, n-propoxi-litio, isopropoxi-litio, n-butoxi-litio, sec-butoxi-litio, t-butoxi-litio, pentiloxi-litio, hexiloxi-litio, heptiloxi-litio, octiloxi-litio, fenoxi-litio, 4-metilfenoxi-litio, benciloxi-litio y 4-metilbenciloxi-litio.

5 Además también puede utilizarse como componente (B) un compuesto de fenolato de litio obtenido haciendo reaccionar un estabilizante basado en fenol con los diversos alquil-litios descritos anteriormente.

10 Los ejemplos de dicho estabilizante basado en fenol incluyen, de manera no limitativa, 1-oxi-3-metil-4-isopropil-benceno, 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-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,4-dimetil-6-t-butilfenol, 2-metil-4,6-dinonilfenol, 2,6-di-t-butil- α -dimetil-amino-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) y 2,2'-metilen-bis-(6- α -metil-bencil-p-cresol).

15 Entre los ejemplos específicos descritos anteriormente, se prefiere especialmente utilizar 2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi-litio, más versátil, que tiene el grupo hidroxilo de 2,6-di-t-butil-p-cresol como -OLi.

20 Además, los ejemplos del compuesto de litio orgánico utilizado como componente (B) incluyen, además de los descritos anteriormente, compuestos de litio de organosilicio, tales como trimetilsilil-litio, dietilmetilsilil-litio, dimetiletilsilil-litio, trietilsilil-litio y trifenilsilil-litio.

25 Los ejemplos del compuesto de sodio orgánico utilizado como componente (B) incluyen, de manera no limitativa, 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 y sodio-naftaleno.

30 Los ejemplos del compuesto de potasio orgánico utilizado como componente (B) incluyen, de manera no limitativa, 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 y potasio-naftaleno.

35 Aunque algunos de los compuestos de metal alcalino orgánicos descritos anteriormente y los compuestos de metal alcalinotérrico orgánicos como componente (B) también pueden utilizarse como iniciador de la polimerización aniónica viviente de un compuesto de dieno conjugado y/o un compuesto de hidrocarburo vinilaromático, cuando el compuesto de olefina, que es la diana que se va 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 vinilaromático (polímero viviente), estos extremos activos también pueden actuar como componente (B).

40 Los ejemplos del compuesto de cinc orgánico como componente (B) incluyen, de manera no limitativa, dietil-cinc, bis(η (5)-ciclopentadienil)-cinc y difenil-cinc.

45 Los ejemplos del compuesto de magnesio orgánico como componente (B) incluyen, de manera no limitativa, dimetil-magnesio, dietil-magnesio, dibutil-magnesio, etilbutil-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 y bromuro de t-butil-magnesio.

50 Los ejemplos del compuesto de aluminio orgánico como componente (B) incluyen, de manera no limitativa, 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 y etilaluminoxano.

55 Además de estos, otros ejemplos del componente (B) incluyen hidruros de metales alcalinos o alcalinotérricos, tales como hidruro de litio, hidruro de potasio, hidruro de sodio e hidruro de calcio, e hidruros que contienen dos o más clases de metales, tales como hidruro de aluminio y sodio, hidruro de aluminio y potasio, hidruro de aluminio, diisobutilo y sodio, hidruro de tri(t-butoxi)aluminio, hidruro de aluminio, sodio y trietilo, hidruro de aluminio, diisobutilo y sodio, hidruro de aluminio, sodio y trietilo, hidruro de aluminio, sodio y trietoxi e hidruro de aluminio, litio y trietilo.

60 Además, también pueden utilizarse como componente (B) complejos sintetizados haciendo reaccionar de antemano el compuesto de metal alcalino orgánico descrito anteriormente con el compuesto de aluminio orgánico, y complejos (complejos ato) sintetizados haciendo reaccionar de antemano el compuesto de metal alcalino orgánico con el compuesto de magnesio orgánico.

65

Debe apreciarse que, desde la perspectiva de una alta actividad de hidrogenación, se prefiere que el compuesto de metal orgánico 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 aún más elevada de hidrogenación, se prefiere más que el compuesto de metal orgánico y el compuesto que contiene metal sean compuestos de litio orgánicos.

<Componente (C): Un polímero insaturado>

El polímero insaturado (C) (en adelante denominado a veces sencillamente componente (C) o (C)) es un polímero insaturado que tiene una fracción de un contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos de cadenas laterales basado en un contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos total de 0.25 a 1,0.

El componente (C): un polímero insaturado puede producirse mediante la polimerización del monómero predeterminado.

Los ejemplos del monómero descrito anteriormente incluyen, aunque sin limitación especial, dienos conjugados, y generalmente incluyen dienos conjugados que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen, de manera no limitativa, 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. Estos pueden polimerizarse individualmente o en una combinación de dos o más clases.

Entre estos, el componente (C) es preferentemente 1,3-butadieno o isopreno debido al hecho de que pueden producirse industrialmente a gran escala y que son relativamente sencillos de manipular. Se prefiere la utilización de 1,3-butadieno o isopreno solos, o como polibutadieno, poliisopreno o un copolímero de butadieno/isopreno, que son copolímeros de 1,3-butadieno e isopreno.

Además, pueden polimerizarse individualmente norbornadieno, ciclopentadieno, 2,3-dihidrociclopentadieno y productos sustituidos con alquilo de los mismos o estos pueden copolimerizarse en combinaciones de dos o más clases.

El componente (C): un polímero insaturado puede ser un copolímero formado por un dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático.

Los ejemplos del compuesto de vinilo aromático incluyen, de manera no limitativa, estireno, t-butilestireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno y N,N-dietil-p-aminoetilestireno. Se prefiere especialmente el estireno.

Como ejemplos específicos del copolímero, son los más preferidos un copolímero de butadieno/estireno y un copolímero de isopreno/estireno.

Estos copolímeros no están especialmente limitados, y pueden estar en cualquier forma, tal como aleatoria, de bloque, de bloque con forma de estrella o de bloque cónico.

Además, se prefiere que el contenido del compuesto de vinilo aromático unido en el copolímero descrito anteriormente sea del 70% en masa o inferior.

El componente (C): un polímero insaturado puede tener un grupo funcional, tal como un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo amino y un grupo epoxi.

El componente (C): un polímero insaturado tiene preferentemente un peso molecular promedio en número superior a 400 desde la perspectiva de la actividad de hidrogenación, manipulación, propiedades de alimentación y estabilidad en almacenamiento de la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización y un peso molecular promedio en número de 1.000.000 o inferior desde la perspectiva de manipulación.

El componente (C) tiene un peso molecular promedio en número de forma más preferida de 500 o superior a 20.000 o inferior, de forma más preferida de 800 o superior a 15.000 o inferior, y de forma incluso más preferida de 1000 o superior a 10.000 o inferior.

El peso molecular promedio en número (en términos de poliestireno) de componente (C) puede medirse utilizando CPG (cromatografía de permeación en gel).

La expresión "las propiedades de alimentación son buenas" se refiere a la capacidad de mantener continuamente un estado de alimentación uniforme sin obturar la tubería cuando se alimenta a través de una tubería predeterminada, después de mantener la composición de catalizador para hidrogenación durante un periodo predeterminado en un entorno predeterminado.

Además, la expresión "la manipulación es buena" se refiere a una baja viscosidad cuando se encuentra en solución, propiedades de mezclado y tasa de transferencia elevadas, y una baja susceptibilidad de adherencia al equipo y a las tuberías.

5 El componente (C): un polímero insaturado es, desde la perspectiva de la actividad de hidrogenación, manipulación (viscosidad reducida en solución) o la estabilidad en almacenamiento con respecto a propiedades de alimentación de la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización y la supresión de amarilleo del polímero que es la diana que se va a hidrogenar, un polímero insaturado que tiene
10 una fracción de un contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos de cadenas laterales basado en un contenido total de enlaces dobles insaturados olefínicos de 0,25 a 1,0.

La fracción de un contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos de cadenas laterales basado en un contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos total se define como $X = Y/Z$, en la que

15 "la fracción de un contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos de cadenas laterales basado en un contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos total" representa X,

20 [componente (C): número de átomos de carbono insaturados olefínicos de las cadenas laterales: polímero insaturado – número de enlaces dobles de carbono] representa Y, y

[componente (C): número total de átomos de carbono insaturados olefínicos: polímero insaturado – número de enlaces dobles de carbono] representa Z.

25 El valor de X se encuentra en el intervalo de 0,25 a 1,0.

Un significado de este intervalo es que cuando se utiliza polibutadieno como ejemplo específico de componente (C): un polímero insaturado, la fracción de enlaces dobles insaturados olefínicos de las cadenas laterales (enlaces 1,2) basados en la cantidad total de enlaces dobles insaturados olefínicos (enlaces cis 1,4, enlaces trans 1,4, enlaces 1,2) se encuentra en el intervalo de 0,25 a 1,0 (del 25 al 100% en moles).

30 Desde la perspectiva de una elevada actividad de hidrogenación y elevadas propiedades de alimentación de la composición de catalizador para hidrogenación, se prefiere que el X descrito anteriormente se encuentre en el intervalo de 0,40 a 1,0, de forma más preferida en el intervalo de 0,50 a 0,95, e incluso de forma más preferida en el intervalo de 0,60 a 0,95.

El anteriormente descrito X: una fracción de enlaces dobles insaturados olefínicos de las cadenas laterales basados en la cantidad total de enlaces dobles insaturados olefínicos puede medirse utilizando RMN.

40 Como componente (C), aunque puede utilizarse la diana que se va a hidrogenar, antes de hidrogenarla, se prefiere no utilizar la diana que se va a hidrogenar antes de hidrogenarla como componente (C) desde la perspectiva de facilidad de producción de una composición de catalizador para hidrogenación y adecuabilidad a una hidrogenación prolongada continua.

45 Desde la perspectiva de la actividad de hidrogenación, manipulación (viscosidad reducida) y estabilidad en almacenamiento con respecto a las propiedades de alimentación de la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización, la relación en masa de componente (C) : un polímero insaturado con respecto al componente (A): un compuesto de titanoceno ((C)/(A)) es de 0,3 o superior, y desde la perspectiva de estabilidad en almacenamiento con respecto a propiedades de alimentación, eficacia económica y supresión de amarilleo de un polímero hidrogenado utilizando la composición de catalizador descrita anteriormente para hidrogenación, de 8,0 o inferior.

50 Se prefiere más que la relación en masa del (C) con respecto al (A) ((C)/(A)) se encuentre en el intervalo de 0,4 a 5,0, de forma incluso más preferida en el intervalo de 0,5 a 3,0 y de forma aún incluso más preferida en el intervalo de 0,7 a 2,0.

<Componente (D): Un compuesto polar>

60 Componente (D): un compuesto polar (en adelante denominado a veces en la presente memoria sencillamente componente (D) o (D)) es un compuesto que tiene N, O o S. Los ejemplos del mismo incluyen, de manera no limitativa, compuesto 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.

65 A continuación se enumeran ejemplos específicos de estos compuestos polares.

5 Los ejemplos de los compuestos de alcohol descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, alcoholes monohidroxílicos, 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-butil-p-cresol, y glicoles (alcoholes dihidroxílicos), tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, pentilglicol, hexilglicol, heptilglicol e isómeros de los mismos. Además, el compuesto de alcohol puede ser un alcohol trihidroxílico tal como glicerina, o un compuesto de alcohol que tenga otro grupo funcional en una molécula, tal como etanolamina y alcohol glicidílico.

15 Los ejemplos de los compuestos de éter descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, dimetiléter, dietiléter, di-n-propiléter, diisopropiléter, di-n-butiléter, di-sec-butiléter, difeniléter, metiletiléter, etilbutiléter, butilviniléter, anisol, etilfeniléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldibutiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, furano, tetrahidrofurano, α -metoxitetrahidrofurano, pirano, tetrahidropirano y dioxano.

20 Además, el compuesto puede ser un compuesto que tenga otro grupo funcional en una molécula, tal como un ácido tetrahidrofurancarboxílico.

Los ejemplos de los compuestos de tioéter descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, 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 metiletilo, sulfuro de etilbutilo, tioanisol, sulfuro de etilfenilo, tiofeno y tetrahidrotiofeno.

25 Los ejemplos de los compuestos de cetona descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, acetona, dietilcetona, di-n-propilcetona, diisopropilcetona, di-n-butilcetona, di-sec-butilcetona, di-terc-butilcetona, benzofenona, metiletilcetona, acetofenona, bencilfenilcetona, propiofenona, ciclopentanona, ciclohexanona, diacetilo, acetilacetona y benzoilacetona.

30 Los ejemplos de los compuestos de sulfóxido descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, sulfóxido de dimetilo, sulfóxido de dietilo, sulfóxido de tetrametileno, sulfóxido de pentametileno, sulfóxido de difenilo, sulfóxido de dibencilo y sulfóxido de p-tolilo.

35 Los ejemplos de los compuestos de ácido carboxílico descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, 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 ácido trimelítico/ácido piromelítico y derivados de los mismos. Además, por ejemplo, el compuesto de ácido carboxílico puede ser un compuesto que tenga otro grupo funcional en una molécula, tal como un ácido hidroxibenzoico.

45 Los ejemplos de los carboxilatos descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, 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, y un β -cetoéster tal como acetoacetato de metilo o acetoacetato de etilo.

Los ejemplos de los compuestos de lactona descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona y los compuestos de lactona correspondientes a los ácidos siguientes.

60 A saber, los ejemplos de los ácidos descritos anteriormente incluyen ácido 2-metil-3-hidroxipropiónico, ácido 3-hidroxinonano o 3-hidroxipelargónico, ácido 2-dodecil-3-hidroxipropiónico, ácido 2-ciclopentil-3-hidroxipropiónico, ácido 2-n-butil-3-ciclohexil-3-hidroxipropiónico, ácido 2-fenil-3-hidroxitridecanoico, ácido 2-(2-etilciclopentil)-3-hidroxipropiónico, ácido 2-metil-fenil-3-hidroxipropiónico, ácido 3-bencil-3-hidroxipropiónico, ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico, ácido 2-metil-5-hidroxivalérico, ácido 3-ciclohexil-5-hidroxivalérico, ácido 4-fenil-5-hidroxivalérico, ácido 2-heptil-4-ciclopentil-5-hidroxivalérico, ácido 3-(2-ciclohexil-etil)-5-hidroxivalérico, ácido 2-

(2-fenil etil)-4-(4-ciclohexil-bencil)-5-hidroxicaproico, ácido bencil-5-hidroxicaproico, ácido 3-etil-5-isopropil-6-hidroxicaproico, ácido 2-ciclopentil-4-hexil-6-hidroxicaproico, ácido 2-ciclopentil-4-hexil-6-hidroxicaproico, ácido 3-fenil-6-hidroxicaproico, ácido 3-(3,5-dietil-ciclohexil)-5-etil-6-hidroxicaproico, ácido 4-(3-fenil-propil)-6-hidroxicaproico, ácido 2-bencil-5-isobutil-6-hidroxicaproico, ácido 7-fenil-6-hidroxi-octenoico, ácido 2,2-di(1-ciclohexenil)-5-hidroxi-5-heptenoico, ácido 2,2-dipropenil-5-hidroxi-5-heptenoico y ácido 2,2-dimetil-4-propenil-3-hidroxi-3,5-heptadienoico.

Los ejemplos de los compuestos de amina descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, 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, trifenil-metilamina, N,N-dimetil-bencilamina, N,N-dietilamina, 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'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetraetiletilendiamina, pirrolidina, piperidina, N-metilpirrolidina, N-metilpiperidina, piridina, piperazina, 2-acetilpiridina, N-bencilpiperazina, quinolina y morfolina.

El compuesto de amida descrito anteriormente es un compuesto que presenta por lo menos un enlace $-C(=O)-N<$ o $-C(=S)-N<$ en la molécula. Los ejemplos de este compuesto de amida incluyen, de manera no limitativa, N,N-dimetilformamida, N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, acetamida, propionamida, benzamida, acetanilida, benzanilida, N-metilacetanilida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetil-N,N'-(p-dimetilamino)benzamida, N-etil-N-metil-8-quinolina-carboxiamida, N,N-dimetil-nicotinamida, N,N-dimetil-metaacrilamida, N-metilftalimida, N-fenilftalimida, N-acetil- ϵ -caprolactama, N,N,N',N'-tetrametilftalamida, 10-acetilfenoxazina, 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoiifenotiazina, 10-acetilfenotiazina, 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoiifenotiazina, N-etil-N-metil-8-quinolina-carboxiamida. Otros ejemplos incluyen compuestos de urea de cadena lineal, tales como N,N'-dimetil-urea, N,N'-dietil-urea, N,N'-dimetil-etilen-urea, N,N,N',N'-tetrametil-urea, N,N-dimetil-N,N'-dietil-urea y N,N-dimetil-N,N'-difenil-urea.

Los ejemplos de los compuestos epoxi descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, 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, etilenglicoldiglicidiléter, 1,2-epoxitetradecano, óxido de hexametileno, óxido de isobutileno, epóxido de 1,7-octadieno, óxido de 2-fenil-propileno, óxido de propileno, óxido de trans-estilbeno, óxido de estireno, 1,2-polibutadieno epoxilado, aceite de linaza epoxilado, glicidilmetiléter, glicidil-n-butiléter, glicidilaliléter, metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo.

Los ejemplos de los compuestos de oxima descritos anteriormente incluyen, de manera no limitativa, acetoxima, metiletilcetona-oxima, dietilcetona-oxima, acetofenona-oxima, benzofenona-oxima, bencilfenilcetona-oxima, ciclopentanona-oxima, ciclohexanona-oxima y benzaldehído-oxima.

El componente (D): un compuesto polar descrito anteriormente puede utilizarse solo individualmente o en una combinación de dos o más clases.

Se prefiere que el compuesto polar sea un compuesto de amina o un compuesto de éter.

Desde la perspectiva de una actividad de hidrogenación elevada y propiedades de alimentación elevadas de la composición de catalizador para hidrogenación, se prefiere más un compuesto amina.

<Cantidad de uso de componente (D): compuesto polar>

Desde las perspectivas de la actividad de hidrogenación, manipulación (reducción de viscosidad en solución) y estabilidad en almacenamiento con respecto a propiedades de alimentación de la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización, se prefiere que la relación en masa del componente (D) descrito anteriormente con respecto al componente (A) descrito anteriormente ((D)/(A)) sea de 0,01 o superior, y desde la perspectiva de la actividad de hidrogenación, estabilidad en almacenamiento con respecto a propiedades de alimentación y eficacia económica, de 2,00 o inferior.

Se prefiere más que la relación en masa del componente (D) descrito anteriormente con respecto al componente (A) descrito anteriormente ((D)/(A)) se encuentre en el intervalo de 0,01 a 1,00, de forma incluso más preferida en el intervalo de 0,015 a 0,500 y de forma incluso aún más preferida en el intervalo de 0,015 a 0,300.

Desde las perspectivas de la actividad de hidrogenación, manipulación (reducción de viscosidad en solución) y estabilidad en almacenamiento con respecto a propiedades de alimentación de la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización, se prefiere que la relación molar del componente (D) descrito anteriormente con respecto al componente (A) descrito anteriormente ((D)/(A)) sea de 0,02 o superior.

Se prefiere más que la relación molar descrita anteriormente sea de 0,1 o superior a 0,3 o inferior, e incluso de forma aún más preferida que sea de 0,15 o superior a 1 o inferior.

5 [Procedimiento para producir una composición de catalizador para hidrogenación]

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

10 En el procedimiento de producción de la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización, desde las perspectivas de una actividad de hidrogenación elevada, propiedades de alimentación elevadas e incoloridad, se prefiere añadir por último el componente (B) en los coexistentes componente (A), componente (C) y componente (D) para preparar la preparación de componente (A), componente (B),
15 componente (C) y componente (D) descrita anteriormente. En este punto, el orden en el que se añaden el componente (A), componente (C) y componente (D) descritos anteriormente puede seleccionarse libremente y no está especialmente limitado.

20 La composición de catalizador para hidrogenación puede introducirse en el sistema de reacción después de prepararla previamente en un tanque catalítico separado del sistema de reacción de la diana que se va a hidrogenar, o los componentes de la composición de catalizador para hidrogenación pueden introducirse individualmente en el sistema de reacción.

25 Dado que la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización tiene una viscosidad reducida, buenas propiedades de alimentación y una estabilidad en almacenamiento excelente, esta composición de catalizador para hidrogenación se adapta a un procedimiento en el que la composición de catalizador para hidrogenación se prepara en primer lugar en un tanque catalítico aparte y después se introduce en el sistema de reacción de hidrogenación. La composición de catalizador para hidrogenación se adapta especialmente a un procedimiento de hidrogenación en que la diana que se va a hidrogenar y la composición de catalizador para hidrogenación preparada de antemano se suministran en continuo (hidrogenación continua).
30

Si la diana que se va a hidrogenar es un polímero de dieno conjugado o un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo vinilaromático, y este polímero o copolímero se obtiene mediante polimerización aniónica viviente en la que un metal alcalino orgánico o un metal alcalinotérreo orgánico se utiliza como iniciador, cuando se introducen los componentes de la composición de catalizador para hidrogenación al sistema de reacción, una parte de los extremos activos, o todos ellos, del polímero o el copolímero también puede utilizarse como el componente (B) descrito anteriormente.
35

Además, después de la polimerización del polímero o el copolímero diana que se va a hidrogenar, una parte de los extremos activos, o todos ellos, pueden desactivarse con un desactivador.
40

En caso de introducir individualmente el componente de la composición de catalizador para hidrogenación al sistema de reacción, si está presente una cantidad excesiva de desactivador en el sistema de reacción, esta cantidad en exceso también puede considerarse como componente (D) o como una parte del componente (D). En tal caso, la relación en masa descrita anteriormente de componente (D) con respecto al componente (A) ((D)/(A)) se calcula considerando la cantidad en exceso de desactivador como componente (D).
45

Cuando se produce la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización de antemano en un tanque catalítico separado del sistema de reacción para la diana que se va a hidrogenar, la atmósfera puede ser una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de hidrógeno.
50

Se prefiere que la temperatura de producción y la temperatura de almacenamiento de la composición de catalizador para hidrogenación se encuentren en el intervalo de -50°C a 50°C, y de forma más preferida de -20°C a 30°C.
55

Aunque el tiempo necesario para la producción depende de la temperatura de producción, el tiempo bajo la temperatura de producción de 25°C es de unos pocos segundos a 60 días, y el tiempo preferido es de 1 minuto a 20 días.

60 Cuando se produce la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización de antemano en un tanque catalítico separado del sistema de reacción de la diana que se va a hidrogenar, se prefiere que el componente (A), el componente (B), el componente (C) y el componente (D) que constituyen la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización se utilicen en forma de solución disueltos en un disolvente orgánico inerte, debido a que dicho procedimiento facilita la manipulación.

65 Cuando los componentes descritos anteriormente se utilizan en forma de una solución, se utiliza un disolvente

orgánico inerte que no reacciona con ninguno de los participantes en la reacción de hidrogenación. El disolvente es preferentemente el mismo que el disolvente utilizado en la reacción de hidrogenación.

5 Cuando se produce la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización de antemano en un tanque catalítico separado del sistema de reacción de la diana que se va a hidrogenar, la composición de catalizador producida para hidrogenación necesita ser transferida al reactor de hidrogenación (tanque de hidrogenación) en el que se almacena la diana que se va a hidrogenar. Se prefiere que la transferencia se realice bajo una atmósfera de hidrógeno.

10 Preferentemente, la temperatura durante la transferencia es de -30°C a 100°C , y de forma más preferida, la composición de catalizador para hidrogenación se añade justo antes de la reacción de hidrogenación a -10°C a 50°C .

15 Se prefiere que la relación de mezcla de los respectivos componentes para que muestren una actividad de hidrogenación y una selectividad de hidrogenación elevadas, basada en la relación del número de moles del metal del componente (B) y el número de moles del metal (Ti) del componente (A) (en adelante, "relación molar Metal (B) /Metal (A)"), se encuentre en el intervalo de 20 o inferior.

20 Aunque puede hidrogenarse cuantitativamente sobre la base de una reducción térmica incluso cuando la relación molar Metal (B)/Metal (A) = 0, es decir, cuando el Metal (B) no está presente, debido a que esto requiere una temperatura superior, un tiempo más prolongado y una mayor cantidad de catalizador, se prefiere que el Metal (B) esté presente.

25 Ajustando la relación molar Metal (B)/Metal (A) a 20 o menos, puede evitarse el uso excesivo del componente catalítico (B) de alto coste, que no está implicado en la mejora sustantiva de la actividad; la eficacia económica es excelente y pueden evitarse reacciones secundarias innecesarias.

30 Lo más preferido es seleccionar la relación de mezcla de componente (A) con respecto a componente (B) de forma que la relación molar Metal (B)/Metal (A) se encuentre en el intervalo de 0,5 a 10, debido a que la actividad de hidrogenación de la composición de catalizador para hidrogenación mejora.

35 Cuando la diana que se va a hidrogenar es un polímero viviente obtenido mediante polimerización aniónica viviente, debido a que los extremos vivientes actúan como reductores, cuando la hidrogenación de un polímero que tiene extremos activos vivientes termina, para lograr la relación molar Metal (B)/Metal (A) óptima descrita anteriormente, se prefiere desactivar los extremos activos vivientes con diversos compuestos que tienen un hidrógeno activo o un halógeno.

40 Los ejemplos de este compuesto que tiene un hidrógeno activo 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 láurico, alcohol alílico, ciclohexanol, ciclopentanol y alcohol bencílico, fenoles, tales como fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, p-alilfenol, 2,6-di-t-butil-p-cresol, xilenol, dihidroantraquinona, dihidroxicumarina, 1-hidroxiantraquinona, alcohol m-hidroxibencílico, resorcinol y leucoaurina.

45 Además, los ejemplos del ácido incluyen ácidos carboxílicos orgánicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido decalínico, ácido mirístico, ácido esteárico, ácido behínico y ácido benzoico.

50 Además, los ejemplos del compuesto que tiene un halógeno 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 y cloruro (bromuro) de n-butilo.

Estos pueden utilizarse solos individualmente o en una combinación de dos o más clases.

55 [Procedimiento de hidrogenación utilizando una composición de catalizador para hidrogenación]

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

La composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización puede utilizarse en la etapa de hidrogenación de todos los compuestos que contienen enlaces dobles insaturados olefínicos.

65 Los ejemplos del compuesto que contiene enlaces dobles insaturados olefínicos incluyen, de manera no limitativa, olefinas alifáticas de isómeros y similares de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno; 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 polímeros de bajo peso molecular que contienen por lo menos un enlace doble insaturado olefínico en la molécula.

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

10 A este respecto, la hidrogenación selectiva a la que se hace referencia en la presente memoria significa hidrogenar selectivamente los enlaces dobles insaturados olefínicos de un polímero de dieno conjugado o de un resto dieno conjugado de un copolímero formado por un dieno conjugado y un monómero olefínico. Específicamente, hidrogenación selectiva significa que cuando se utiliza un compuesto vinilaromático, por ejemplo un hidrocarburo aromático, como monómero olefínico, el enlace doble carbono-carbono de un anillo aromático está esencialmente sin hidrogenar.

15 Una producción de la hidrogenación selectiva de los enlaces dobles insaturados olefínicos 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.

20 Los ejemplos del dieno conjugado utilizado en la producción del polímero de dieno conjugado, que es la diana que se va a hidrogenar descrita anteriormente, incluyen generalmente dienos conjugados que tienen de 4 a 12 átomos de carbono.

25 Los ejemplos de los mismos incluyen, de manera no limitativa, 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 y 3-butil-1,3-octadieno.

Desde la perspectiva de obtener un cuerpo elástico que pueda desarrollarse industrialmente ventajosamente y que tenga propiedades físicas excelentes, se prefieren el 1,3-butadieno y el isopreno.

30 Aunque la microestructura del resto butadieno tiene enlaces 1,2 y enlaces 1,4 (cis + trans), la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización puede hidrogenar cuantitativamente cualquiera de ellos.

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

40 La estructura y la relación de hidrogenación del compuesto hidrogenado mediante la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización puede identificarse y medirse utilizando RMN de ^1H .

45 Sobre la base del procedimiento de hidrogenación, utilizando la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización, los enlaces 1,2 y los enlaces 1,4 del resto butadieno y la cadena lateral con enlace 1,2 y enlace 3,4 del resto isopreno pueden hidrogenarse, especialmente, selectivamente.

50 Se prefiere que el componente principal del polímero de dieno conjugado hidrogenado mediante la composición de catalizador para hidrogenación, cuando se selecciona 1,3-butadieno, especialmente para mostrar elasticidad elastomérica a una temperatura baja a temperatura ambiente, tenga un contenido de enlace 1,2 como la microestructura del resto unidad butadieno de la diana que se va a hidrogenar del 8% o superior. Es más preferido el 20% o superior, y un intervalo especialmente preferido es del 30 al 80%.

55 Por el mismo motivo, cuando se selecciona isopreno como componente principal del polímero de dieno conjugado hidrogenado mediante la composición de catalizador para hidrogenación, se prefiere que el contenido de enlace 1,4 como la microestructura de la unidad isopreno sea del 50% o superior, y de forma más preferida sea del 75% o superior.

60 Para mostrar de forma suficiente el efecto de hidrogenación selectivo de solo el enlace doble insaturado de la unidad de dieno conjugada, y para obtener un cuerpo elástico o un cuerpo elástico termoplástico industrialmente útil y de gran calidad, se prefiere especialmente que la diana que se va a hidrogenar sea un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo vinilaromático. Los ejemplos del hidrocarburo vinilaromático que puede copolimerizarse con por lo menos una clase de dieno conjugado incluyen estireno, terc-butilestireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletieno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno y N,N-dietil-p-aminoetilestireno. Se prefieren especialmente estireno y/o α -metilestireno.

65 Como ejemplos de copolímeros específicos, se prefieren copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de isopreno/estireno y copolímeros de butadieno/isopreno/estireno, debido a que son capaces de proporcionar un

copolímero hidrogenado con un alto valor industrial. Estos copolímeros pueden encontrarse en cualquier forma, tales como polímeros aleatorios, de bloque o de bloque cónico.

5 Si las condiciones de hidrogenación preferidas descritas anteriormente se seleccionan utilizando la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización, la hidrogenación del enlace doble carbono-carbono (anillo aromático) de la unidad hidrocarburo vinilaromático en este copolímero esencialmente no tiene lugar.

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

15 El "disolvente orgánico inerte" al que se hace referencia en la presente memoria significa un disolvente que no reacciona con ninguno de los participantes en la reacción de hidrogenación. Los ejemplos de dicho disolvente orgánico inerte incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como n-pentano, n-hexano, h-heptano y n-octano, hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano y cicloheptano, ésteres, tales como dietiléter y tetrahidrofurano, que se utilizan solos o en forma de mezclas. Además, también pueden utilizarse hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno, solo con la condición de que el enlace doble aromático no se hidrogene en condiciones de hidrogenación selectiva.

20 La reacción de hidrogenación se lleva a cabo, en general, manteniendo la solución diana descrita anteriormente que se va a hidrogenar a una temperatura predeterminada en atmósfera de hidrógeno o inerte, añadiendo la composición de catalizador para hidrogenación con agitación o sin agitación y, después, introduciendo gas hidrógeno para aumentar la presión a un nivel determinado. La expresión 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. No se prefieren aire y oxígeno, debido a que pueden conducir a la desactivación de la composición de catalizador para hidrogenación mediante la oxidación del componente catalítico.

30 Dado que la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización tiene una viscosidad reducida, buenas propiedades de alimentación y una estabilidad en almacenamiento excelente, la composición de catalizador para hidrogenación se adapta a un procedimiento de hidrogenación en el que la diana que se va a hidrogenar y la composición de catalizador para hidrogenación se suministran en continuo al reactor de hidrogenación (hidrogenación continua).

35 Se prefiere que la cantidad añadida de la composición de catalizador para hidrogenación en la etapa de hidrogenación se encuentre en el intervalo de, basada en la cantidad molar de componente (A), 0,001 a 20 mmol basados en 100 g de la diana que se va a hidrogenar.

40 Si la cantidad añadida se encuentra dentro de este intervalo, puede realizarse una hidrogenación selectiva muy elevada, debido a que los enlaces dobles insaturados olefínicos de la diana que se va a hidrogenar pueden hidrogenarse con preferencia, y la hidrogenación del enlace doble del anillo aromático en el copolímero esencialmente no tiene lugar.

45 Aunque es posible una reacción de hidrogenación incluso cuando la composición de catalizador para hidrogenación se añade en una cantidad superior a 20 mmol por cada 100 g de la diana que se va a hidrogenar basada en la cantidad molar del componente (A), la utilización de una cantidad mayor del catalizador no es económicamente eficaz y conduce a desventajas tales como que el descenizado, y la retirada del catalizador después de la reacción de hidrogenación se vuelva más compleja.

50 Además, la cantidad añadida preferentemente de la composición de catalizador para hidrogenación para añadir cuantitativamente el enlace doble insaturado de la unidad de dieno conjugado del polímero en las condiciones seleccionadas es, basada en la cantidad molar de componente (A), de 0,01 a 5 mmol por cada 100 g de la diana que se va a hidrogenar.

55 Se prefiere más que la reacción de hidrogenación se realice con agitación, y esta reacción posibilita que el hidrógeno introducido se ponga en contacto de forma suficiente y rápidamente con la diana que se va a hidrogenar.

60 Se prefiere que la reacción de hidrogenación se realice en un intervalo de temperatura de 0 a 200°C.

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

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

Una presión de hidrogenación preferida que se utiliza en la reacción de hidrogenación es de 1 a 100 kgf/cm².

5 Si la presión de hidrógeno es inferior a 1 kgf/cm², la velocidad de hidrogenación puede reducirse y es probable que pueda no obtenerse una relación de hidrogenación suficiente. Si la presión de hidrogenación es superior a 100 kgf/cm², la reacción de hidrogenación es casi completa simultáneamente con el aumento en la presión, y es probable que puedan tener lugar reacciones secundarias y una gelificación innecesarias.

10 Una presión de hidrógeno de hidrogenación más preferida es de 2 a 30 kgf/cm². No obstante, se prefiere seleccionar la presión de hidrógeno óptima en correlación con la cantidad añadida de la composición de catalizador para hidrogenación. En la práctica, se prefiere que la reacción de hidrogenación se realice a una presión de hidrógeno seleccionada en la región elevada cuando la cantidad de la composición de catalizador para hidrogenación descrita anteriormente disminuye.

15 Además, el tiempo de reacción de hidrogenación es habitualmente de unos pocos segundos a 50 horas.

El tiempo de reacción y la presión de hidrogenación se seleccionan apropiadamente dentro de los intervalos descritos anteriormente basándose en la relación de hidrogenación deseada.

20 Sobre la base de la etapa de hidrogenación descrita anteriormente, se obtiene una relación de hidrogenación arbitraria para los enlaces dobles insaturados olefínicos del compuesto olefínico y los enlaces dobles insaturados olefínicos del polímero de dieno conjugado y del copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo vinilaromático basada en el objetivo deseado.

25 Después de la reacción de hidrogenación utilizando la composición de catalizador para hidrogenación según la presente forma de realización, el producto hidrogenado puede separarse fácilmente de la solución en la que el producto hidrogenado está contenido por medios químicos o medios físicos, tales como destilación y precipitación.

30 Especialmente si la diana que se va a hidrogenar es un polímero, puede retirarse un residuo de la composición de catalizador para hidrogenación según sea necesario de la solución polimérica en la que la reacción de hidrogenación se realiza, y el polímero hidrogenado se separa de la solución.

35 Los ejemplos del procedimiento de separación incluyen un procedimiento que implica añadir un disolvente polar, tal como acetona o alcohol, que sea un disolvente deficiente para el polímero hidrogenado, a la solución de hidrogenación reaccionada, lo que provoca que el polímero hidrogenado precipite para su recogida, un procedimiento que implica cargar la solución de reacción en agua caliente con agitación, después destilar y recoger el polímero hidrogenado junto con el disolvente para recogida, un procedimiento que implica separar por destilación directamente el disolvente mediante el calentamiento de la solución de reacción y recoger el polímero hidrogenado.

Ejemplos

45 La presente invención se describe a continuación con mayor detalle haciendo referencia a ejemplos específicos y ejemplos comparativos. No obstante, la presente invención no está limitada a los ejemplos siguientes.

A continuación se muestran los componentes constituyentes de la composición de catalizador para hidrogenación utilizados en los ejemplos y los ejemplos comparativos.

50 [Componente (A)]

((A-1) : Síntesis de bis(η(5)-ciclopentadienil) titanio-di-(p-tolilo))

55 Un matraz de tres bocas de 1 l con un agitador, un embudo de goteo y un condensador de reflujo se cargó con 200 ml de éter anhidro.

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

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

65 Un matraz de tres bocas de 2 litros purgado con helio seco y equipado con un agitador y un embudo de goteo se

cargó con 99,6 g (0,4 mol) de dicloruro de bis(η (5)-ciclopentadienil)titanio y 500 ml de éter anhidro.

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

5 La mezcla de reacción se filtró al aire, y la porción no disuelta se lavó con diclorometano. Después, el filtrado y la solución de lavado se combinaron, y el disolvente se eliminó a presión reducida.

10 El residuo resultante se disolvió en una pequeña cantidad de diclorometano. Después, se añadió éter de petróleo para la recristalización.

Se llevó a cabo repetidamente una operación de filtración de los cristales obtenidos y después de nuevo concentración del filtrado para obtener bis(η (5)-ciclopentadienil)titanio-di(p-tolilo).

15 El rendimiento fue de 87%.

Los cristales obtenidos eran amarillo-naranjas, tenían forma de aguja, mostraban una buena solubilidad en tolueno y ciclohexano, tenían un punto de fusión de 145°C y tenían unos valores de análisis experimental de C, 80,0, H, 6,7 y Ti, 13,3.

20 ((A-2): Síntesis de bis(η (5)-ciclopentadienil) titanio-di(fenilo))

Se obtuvo fenil-litio sintetizándolo de la misma forma que en el (A-1) anterior, con la excepción de que se utilizaron 157 g de bromobenceno (1 mol) en lugar del p-bromotolueno utilizado en el (A-1) descrito anteriormente. Utilizando este fenil-litio, se obtuvo bis(η (5)-ciclopentadienil)titanio-difenilo basándose en las mismas etapas que en el (A-1) descrito anteriormente. La cantidad obtenida fue de 120 g (rendimiento del 90%).

30 Los cristales obtenidos eran amarillo-naranjas, tenían forma de aguja, mostraban una buena solubilidad en tolueno y ciclohexano, tenían un punto de fusión de 147°C y tenían unos valores de análisis experimental de C, 79,5, H, 6,1 y Ti, 14,4.

((A-3): Síntesis de bis(η (5)-ciclopentadienil) titanio-di-(p-3,4-xililo))

35 Se obtuvo bis(η (5)-ciclopentadienil)titanio-di(3,4-xililo) sintetizándolo de la misma forma que en el (A-1) anterior, con la excepción de que se utilizó 4-bromo-o-xileno (1 mol) en lugar del p-bromotolueno utilizado en el (A-1) descrito anteriormente. El rendimiento fue del 83%.

40 Los cristales obtenidos eran amarillo-naranjas, tenían forma de aguja, mostraban una buena solubilidad en tolueno y ciclohexano, tenían un punto de fusión de 155°C y tenían unos valores de análisis experimental de C, 80,6, H, 7,2 y Ti, 12,2.

((A-4): Dicloruro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio)

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

[Componente (B)]

50 (B-1): Trietilaluminio

Se utilizó una solución en hexano (fabricada por Tosoh Corporation/Akzo Corporation) como tal.

(B-2): sec-Butil-litio

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

[Componente (C)]

60 (C-1): Polibutadieno 1: Polibutadieno Ricon 142 (fabricado por Ricon, fracción del contenido en enlaces dobles insaturados olefínicos de las cadenas laterales basado en el contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos total de 0,55, peso molecular promedio en número de 4.000)

65 (C-2): Polibutadieno 2: Polibutadieno B1000 (fabricado por Nipón Soda, fracción del contenido en enlaces dobles insaturados olefínicos de las cadenas laterales basado en el contenido de enlaces dobles insaturados olefínicos total de 0,85, peso molecular promedio en número de 1.200)

(C-3): Polibutadieno 3: Polibutadieno Ricon 130 (fabricado por Ricon, fracción del contenido en enlaces dobles insaturados olefinicos de las cadenas laterales basado en el contenido de enlaces dobles insaturados olefinicos total de 0,28, peso molecular promedio en número de 2.700)

(C-4): Polibutadieno 4: Polibutadieno Polyoil 110 (fabricado por Evonik Degussa, fracción del contenido en enlaces dobles insaturados olefinicos de las cadenas laterales basado en el contenido de enlaces dobles insaturados olefinicos total de 0,01, peso molecular promedio en número de 1.600)

[Componente (D)]

Todos los utilizados eran reactivos de grado reactivo disponibles comercialmente.

(D-1): Tetrahidrofurano

(D-2): Acetato de etilo

(D-3): N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina

[Preparación de la composición de catalizador para hidrogenación (Ejemplos 1 a 16, ejemplos 1 a 3 y 5 a 16 para referencia) y (Ejemplos comparativos 1 a 7)]

Se añadieron componente (A), componente (B), componente (C) y componente (D) en las relaciones mostradas en la tabla 1 siguiente para producir una solución en ciclohexano que tenía una concentración de componente (A) del 4% en masa.

En los ejemplos 1 a 14 y los ejemplos comparativos 1 a 7, los componentes se añadieron en un orden tal de forma que el componente (B) se añadiera el último. Además, en el ejemplo 15, el orden de adición fue tal que el componente (C) se añadió el último, y en el ejemplo 16, el orden de adición fue tal que el componente (D) se añadió el último.

[Polímero]

(Polimerización de un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno)

Un autoclave de 7 litros se cargó con 4.000 g de ciclohexano, 150 g de monómero de estireno, 1,10 g de n-butillitio y 25 g de tetrahidrofurano. La mezcla resultante se polimerizó durante 3 horas a 60°C con agitación. Después, se añadieron 700 g de monómero 1,3-butadieno y la mezcla se polimerizó durante 3 horas a 60°C.

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

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

El copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno obtenido era completamente un copolímero de bloque, que tenía un contenido de estireno unido del 30% en masa, un contenido de enlace vinilo 1,2 de la unidad butadieno del 45% en moles y un peso molecular promedio en peso medido mediante CPG (en términos de poliestireno) de aproximadamente 60.000.

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

[Procedimientos de evaluación]

<Relación de hidrogenación>

La reacción de hidrogenación de un polímero fue tal como se muestra en los ejemplos de producción 1 a 16 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 7, que eran ejemplos de producción del polímero hidrogenado que se describe más adelante, y la relación de hidrogenación del polímero hidrogenado obtenido se midió utilizando el RMN descrito anteriormente.

Después de preparar las composiciones catalíticas para hidrogenación de los ejemplos 1 a 16 y los ejemplos comparativos 1 a 7, se evaluaron un caso en el que la composición de catalizador para hidrogenación se utilizó inmediatamente después (inicial) de ser preparada y un caso en el que la composición de catalizador para hidrogenación se utilizó después de almacenamiento durante 30 días a 30°C después de la preparación.

Para ambos casos, era mejor una relación de hidrogenación superior. Los casos en los que la relación de

hidrogenación era del 99,5% o superior se evaluaron con un "⊙", del 99,0% o superior a menos del 99,5% se evaluaron con "O", del 97,0% o superior a menos del 99,0% se evaluaron con "Δ" y menos del 97,0% se evaluaron con "X".

5 (RMN: Procedimiento de medición del contenido de enlaces de vinilo 1,2 y relación de hidrogenación)

La relación de hidrogenación de los grupos insaturados en el dieno conjugado se midió en las condiciones siguientes mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

10 Después de la reacción de hidrogenación, los polímeros hidrogenados se recogieron por precipitación con una gran cantidad de metanol, después se extrajeron con acetona, se secaron al vacío y se sometieron a medición por RMN de ¹H.

15 Equipo de medición: JNM-LA400 (fabricado por JEOL)

Disolvente: Cloroformo deuterado

Muestra de medición: Extraída antes y después de hidrogenar el polímero

20 Concentración de la muestra: 50 mg/ml

Frecuencia de observación: 400 MHz

25 Patrón de desplazamiento químico: TMS (tetrametilsilano)

Retardo del pulso: 2,904 segundos

Número de barridos: 64 veces

30 Anchura del pulso: 45°

Temperatura de medición: 26°C

<Viscosidad de la solución>

35 La viscosidad de la solución de las composiciones catalíticas para hidrogenación de los ejemplos 1 a 16 y los ejemplos comparativos 1 a 7 se midió en una caja seca a 25°C con un tubo viscosímetro Cannon-Fenske (norma ASTM D-445).

40 Después de preparar las composiciones catalíticas para hidrogenación, se midieron el valor para un caso en el que la composición de catalizador para hidrogenación se utilizó inmediatamente después (inicial) de prepararla y el valor para un caso en el que la composición de catalizador para hidrogenación se utilizó después de un almacenamiento durante 30 días a 30°C después de la preparación.

45 Se prefiere una viscosidad inferior en términos de manipulación (transportabilidad, menor adhesión a las paredes del tanque y velocidad de alimentación superior). Los casos en los que la viscosidad era de 20 mPas o inferior se evaluaron con un "O" y los casos en los que la viscosidad era superior a 20 mPas se evaluaron con una "X".

<Propiedades de alimentación>

50 Después de las composiciones catalíticas para hidrogenación de los ejemplos 1 a 16 y los ejemplos comparativos 1 a 7, se evaluaron las propiedades de alimentación después de almacenamiento durante 30 días a 30°C haciendo fluir 1 litro de las composiciones catalíticas para hidrogenación a través de un embudo de separación de 1 litro (SPC 29, fabricado por Sibata Scientific Technology).

55 Los casos en los que no hubo obstrucción y la composición de catalizador para hidrogenación fluyó continuamente eran buenos y se evaluaron con "O", los casos en los que la composición de catalizador para hidrogenación fluyó intermitentemente se evaluaron con "Δ" y los casos en los que hubo obstrucción se evaluaron con "X".

60 <Supresión de amarilleo del polímero hidrogenado>

65 Se llevó a cabo una reacción de hidrogenación utilizando una composición de catalizador para hidrogenación almacenada durante 30 días después de su preparación en un entorno a 30°C en las mismas condiciones que en la "Relación de hidrogenación" descrita anteriormente. A saber, la reacción de hidrogenación se llevó a cabo tal como se muestra en los ejemplos de producción 1 a 16 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 7

5 descritos anteriormente, que eran ejemplos de producción de polímeros hidrogenados. Después, se añadió agua metanólica, y después, sobre la base de 100 partes en masa del polímero hidrogenado producido tal como se ha descrito anteriormente, se añadieron 0,3 partes en masa de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante, y después el disolvente se secó. El polímero hidrogenado obtenido se observó visualmente para determinar si se produjo amarilleo cuando se moldeó en la prensa durante 10 minutos a 200°C.

Era mejor que no se produjera coloración, por lo que los casos en los que no hubo coloración se evaluaron con un "O", y los casos en los que hubo coloración se evaluaron con un "X".

10 [Ejemplos de producción 1 a 16 y ejemplos de producción comparativos 1 a 7]

15 Un autoclave resistente a la presión de 1000 ml con el interior reemplazado por hidrógeno se cargó con un polímero: copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno producido tal como se ha descrito anteriormente en forma de solución de 80 g de ciclohexano purificada y secada (concentración de la solución: 10% en masa).

20 Las composiciones catalíticas para hidrogenación de los ejemplos de producción 1 a 16 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 7 se cargaron en un autoclave resistente a la presión de forma que el contenido de Ti fuera de 150 ppm sobre la base del polímero descrito anteriormente, y se sometieron a una presión de hidrógeno de 5 kgf/cm².

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

25 Los polímeros hidrogenados producidos tal como se ha descrito anteriormente utilizando las composiciones catalíticas para hidrogenación de los ejemplos de producción 1 a 16 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 7 se tomaron como los polímeros hidrogenados de los ejemplos de producción 1 a 16 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 7, respectivamente.

30 La tabla 1 siguiente muestra la relación de hidrogenación de los polímeros hidrogenados de los ejemplos de producción 1 a 16 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 7 descritos anteriormente, y la evaluación de la viscosidad de la solución y las propiedades de alimentación de las composiciones catalíticas para hidrogenación de los ejemplos 1 a 16 y los ejemplos comparativos 1 a 7 y la supresión del amarilleo de los polímeros hidrogenados de los ejemplos de producción 1 a 16 y los ejemplos de producción comparativos 1 a 7, respectivamente.

[Tabla 1]

	Composición de catalizador para hidrogenación						Resultados de la evaluación								
	(A)		(B)		(C)		(D)		Relación de hidrogenación del polímero		Viscosidad de la solución		Propiedades de alimentación de la composición de catalizador para hidrogenación		Supresión de amarilleo del polímero hidrogenado
	Tipo	(mmol)	Tipo	(mmol)	Tipo	Relación en masa basada en (A) (-)	Tipo	Relación en masa basada en (A) (-)	Inicial	Después de 30 días	Inicial	Después de 30 días	Inicial	Después de 30 días	
Ejemplo	1*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	4	D-1	0,5	O	O	O	O	Δ	
	2*	A-2	0,015	B-1	0,0375	C-1	4	D-1	0,5	O	O	O	O	Δ	O
	3*	A-3	0,015	B-1	0,0375	C-1	4	D-1	0,5	O	O	O	O	Δ	O
	4	A-4	0,015	B-1	0,0375	C-1	4	D-1	0,5	O	O	O	O	Δ	O
	5*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	4	D-1	1,8	O	Δ	O	O	Δ	O
	6*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	3	D-1	0,3	O	O	O	O	Δ	O
	7*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	3	D-1	0,015	⊙	O	O	O	Δ	O
	8*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	3	D-1	0,2	⊙	O	O	O	Δ	O
	9*	A-1	0,015	B-2	0,0375	C-1	3	D-1	0,2	⊙	O	⊙	O	O	O
	10*	A-2	0,015	B-2	0,0375	C-1	3	D-1	0,2	⊙	O	⊙	O	O	O
	11*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-2	3	D-1	0,2	⊙	O	O	O	O	O
	12*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-3	3	D-1	0,2	O	Δ	O	O	Δ	O
	13*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-2	0,2	O	O	O	O	Δ	O
	14*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-3	0,2	⊙	O	O	O	O	O
	15*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-3	0,2	O	O	O	O	Δ	O
	16*	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	2	D-3	0,2	O	O	O	O	Δ	O
Ejemplo comparativo	1	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-4	4	D-1	0,5	Δ	x	O	O	x	x
	2	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	12	-	-	Δ	x	x	x	x	x
	3	A-4	0,015	B-1	0,0375	C-1	12	-	-	Δ	x	x	x	x	x
	4	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	4	-	0,003	Δ	Δ	O	O	x	x
	5	A-1	0,015	B-2	0,0375	-	-	-	-	Δ	x	O	O	x	O
	6	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	4	D-1	4,0	Δ	x	O	O	Δ	x
	7	A-1	0,015	B-1	0,0375	C-1	15	D-1	4,0	O	x	x	x	x	x

* para referencia, no perteneciente a la presente invención

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

Componente (A)

- 5 (A-1): bis(η (5)-ciclopentadienil) titanio-di-(p-tolilo)
 (A-2): bis(η (5)-ciclopentadienil) titanio-di(fenilo)
 (A-3): bis(η (5)-ciclopentadienil) titanio-di(3,4-xililo)
 10 (A-4): dicloruro de bis(η (5)-1,3-dimetilciclopentadienil)titanio

Componente (B)

- 15 (B-1): Trietilaluminio
 (B-2): sec-Butil-litio

Componente (C):

- 20 (C-1): Polibutadieno 1:
 (C-2): Polibutadieno 2:
 25 (C-3): Polibutadieno 3:
 (C-4): Polibutadieno 4:

Componente (D)

- 30 (D-1): Tetrahidrofurano
 (D-2): Acetato de etilo
 35 (D-3): N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina

Se observó que las composiciones catalíticas para hidrogenación de los ejemplos 1 a 16 (los ejemplos 1 a 3 y 5 a 16 son para referencia y no pertenecen a la presente invención), que incluyen componente (A), componente (B), componente (C) y componente (D) descritos anteriormente, y tienen una relación en masa de componente (D) con respecto a componente (A) ((D)/(A)) en el intervalo de 0,01 a 2,00, pueden producir un polímero hidrogenado que tiene una actividad de hidrogenación elevada, una baja viscosidad, buenas propiedades de alimentación, una estabilidad en almacenamiento excelente y excelentes propiedades de no coloración.

Aplicabilidad industrial

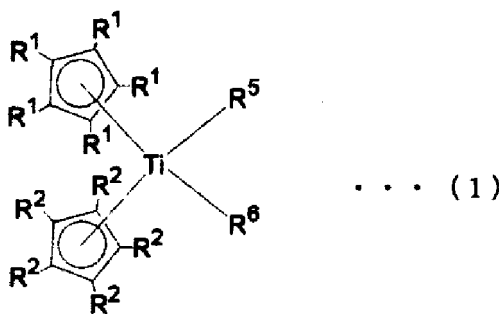
45 La composición de catalizador para hidrogenación según la presente invención presenta aplicabilidad industrial como composición de catalizador para hidrogenación para su utilización en una etapa de hidrogenación para producir un compuesto polimérico hidrogenado que puede utilizarse como agente para mejorar polipropileno y polietileno.

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador para hidrogenación que comprende (A), (B), (C) y (D) que se presentan a continuación,

5 en la que la relación en masa de (D) con respecto a (A) ((D)/(A)) se encuentra en el intervalo de 0,01 a 2,00,

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



10 en la que R^5 y R^6 representan cualquier grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo hidrocarburo que presenta 1 a 12 átomos de carbono, un grupo ariloxi, un grupo alcoxi, un grupo halógeno y un grupo carbonilo, R^5 y R^6 pueden ser iguales o diferentes; y R^1 y R^2 representan cualquier grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo hidrocarburo que presenta 1 a 12 átomos de carbono, y R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes; siempre que R^1 y R^2 no sean todos átomos de hidrógeno o todos un grupo hidrocarburo que presenta 1 a 12 átomos de carbono,

15 (B): un compuesto que contiene uno o más elementos seleccionados de entre el grupo que consiste en los elementos Li, Na, K, Mg, Zn, Al y Ca,

20 (C): un polímero insaturado que presenta una fracción de un contenido de enlace doble insaturado olefínico de cadenas laterales sobre la base de un contenido de enlace doble insaturado olefínico total de 0,25 a 1,0, y

25 (D): un compuesto polar.

en la que la relación en masa de (C) con respecto a (A) ((C)/(A)) se encuentra en el intervalo de 0,3 a 8,0.

30 2. Composición de catalizador para hidrogenación según la reivindicación 1, en la que (C) es un polímero insaturado que presenta una fracción del contenido de enlace doble insaturado olefínico de las cadenas laterales sobre la base del contenido de enlace doble insaturado olefínico total de 0,40 a 1,0.

35 3. Composición de catalizador para hidrogenación según la reivindicación 1 o 2, en la que un enlace doble insaturado olefínico total de las cadenas laterales de (C) sobre la base de 1 mol de (A) es de 0,3 mol o superior a 30 mol o inferior.

40 4. Composición de catalizador para hidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que (B) es un compuesto de litio orgánico.

45 5. Procedimiento para hidrogenación que comprende poner en contacto un compuesto que contiene un enlace doble insaturado olefínico con hidrógeno en un disolvente orgánico inerte, en presencia de la composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Procedimiento para hidrogenación según la reivindicación 5, en el que el compuesto que contiene un enlace doble insaturado olefínico es un polímero de dieno conjugado o un copolímero formado por un dieno conjugado y un hidrocarburo vinilaromático.