

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 377**

51 Int. Cl.:

C08F 8/04 (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08C 19/02 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2015 PCT/JP2015/068513**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15199222**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2015 E 15812172 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 3162816**

54 Título: **Método para la producción de un polímero hidrogenado**

30 Prioridad:

27.06.2014 JP 2014132751

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2019

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**SUNAGA, SYUICHI;
NAKAI, YASUHIRO y
TSUJI, TOMOAKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 716 377 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de un polímero hidrogenado

La presente invención se refiere a un método para producir un polímero hidrogenado. En detalle, la presente invención se refiere a un método para producir un polímero hidrogenado mediante la hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono basado en una unidad estructural de dieno conjugado de un polímero en el que al menos una parte de un polímero vivo obtenido a partir de la polimerización de un monómero que contiene uno o más dienos conjugados que usan un compuesto organometálico alcalino como iniciador de polimerización se termina con una molécula de hidrógeno.

En un polímero a base de dieno conjugado obtenido mediante la copolimerización de uno o más dienos conjugados o uno o más dienos conjugados y un compuesto aromático de vinilo que utiliza un compuesto organometálico alcalino como iniciador de la polimerización, se sabe que su resistencia al calor, resistencia a la oxidación, resistencia a la intemperie o resistencia al ozono se puede mejorar mediante la hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono basado en una unidad estructural de dieno conjugado del polímero, y que un producto hidrogenado de dicho polímero a base de dieno conjugado es industrialmente útil como cuerpo elástico o elastómero termoplástico.

Como catalizador de hidrogenación en la hidrogenación de un polímero Ziegler-Natta basado en dieno conjugado, hasta ahora se han utilizado adecuadamente catalizadores Ziegler-Natta basados en níquel o cobalto, entre otros. Sin embargo, para suprimir la coloración ocasionada por los residuos de un componente derivado del catalizador en el producto hidrogenado resultante, fue necesario eliminar los residuos del catalizador derivados de dicho catalizador Ziegler-Natta del líquido de reacción de hidrogenación mediante medios como extracción y lavado antes de la separación y adquisición del producto hidrogenado. Mientras tanto, si se usa un catalizador a base de titanio, especialmente un compuesto a base de titanoceno que es un compuesto a base de metalloceno, como catalizador de reacción de hidrogenación de un polímero a base de dieno conjugado, se obtendrá una actividad catalítica más alta que el catalizador de tipo Ziegler, y es posible experimentar la reacción de hidrogenación a partir de una cantidad menor de catalizador. Por lo tanto, la operación para eliminar el componente catalítico del líquido de reacción de hidrogenación se vuelve innecesaria o incluso de realizarse dicha operación, el medio para eliminar el componente catalítico puede ser simple y fácil. En consecuencia, se investiga una reacción de hidrogenación de un polímero a base de dieno conjugado que utiliza un compuesto a base de titanoceno como catalizador (véase PTL 1 a 11).

Entre los compuestos a base de titanoceno, una solución obtenida al permitir que el dicloruro de titanio de bis(ciclopentadienil) reaccione con dos equivalentes de trimetilaluminio en un disolvente de tolueno se llama reactivo de Tebbe y el μ -cloro- μ -metileno-bis(η^5 -ciclopentadieno) dimetilaluminio de titanio ($Cp_2TiCH_2AlCIME_2$) que existe principalmente se conoce como complejo de Tebbe. Además, el complejo de Tebbe se puede aislar del reactivo de Tebbe a través de una operación de recristalización (véase NPL 1 a 3). Se sabe que un compuesto de metalacilo de tipo Tebbe representado por el complejo de Tebbe es útil como catalizador de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono basado en una unidad estructural de dieno conjugado de un polímero a base de dieno conjugado (véase PTL 2 a 3 y 6 a 8).

Más específicamente, los documentos PTL 2 y 3 describen un método en el que al menos un dieno conjugado se polimeriza o copolimeriza mediante el uso de un compuesto organometálico alcalino como iniciador de polimerización en presencia de un disolvente y luego se deja actuar sobre el hidrógeno para terminar la polimerización, y el polímero basado en dieno conjugado resultante se deja reaccionar con hidrógeno en presencia de un acelerador, es decir, el compuesto organometálico alcalino y un complejo de Tebbe, con lo que se hidrogena selectivamente un doble enlace insaturado en la unidad estructural de dieno conjugado a fin de lograr un grado de hidrogenación del 95% o más. La relación entre el átomo de metal alcalino y el átomo de titanio es de al menos 2 o más y, preferiblemente de 5 a 15. Además, en caso de que la solución del polímero a base de dieno conjugado tenga una alta viscosidad (el polímero a base de dieno conjugado tiene un alto peso molecular), es necesario aumentar la relación entre el átomo de metal alcalino y el átomo de titanio. Se divulga que si se debe agregar un hidruro de metal alcalino para aumentar esta relación, después de agregar el compuesto organometálico alcalino en el sistema antes y después de la reacción de terminación de la polimerización, de modo que el resultado actúe sobre el hidrógeno dispersado por los rociadores, el hidruro de metal alcalino se puede preparar dentro del sistema.

Los documentos PTL 4 y 5 divulgan la reacción de hidrogenación a partir de un compuesto de titanoceno que es diferente del compuesto de metalacilo de tipo Tebbe y que coexiste con el hidruro de litio.

En detalle, el documento PTL 4 divulga un método en el que (1) al menos un dieno conjugado se homopolimeriza o copolimeriza mediante el uso de un compuesto orgánico de litio como iniciador para preparar un polímero vivo; (2) el polímero vivo formado se termina en el extremo mediante el uso de una cantidad equimolar de un material de terminación; y (3) se añade un compuesto de monociclopentadienil titanio específico e hidruro de litio preparado a partir de un compuesto orgánico de litio e hidrógeno al polímero terminado en el extremo mencionado anteriormente individualmente o en forma combinada, premezclando el exterior, y el polímero conjugado que contiene dieno es selectivamente hidrogenado

El documento PTL 5 divulga un método para la hidrogenación de un polímero de dieno conjugado. El proceso incluye

las etapas de (a) polimerizar o copolimerizar al menos un dieno conjugado en un disolvente de hidrocarburo mediante el uso de un iniciador de polimerización de metal alcalino orgánico para formar un polímero vivo; (b) agregar uno o más agentes de terminación seleccionados del grupo que consiste en aminas, alcoholes, ésteres, cetonas y compuestos halógenos para desactivar un extremo terminal activo del polímero vivo para formar un polímero de dieno conjugado; y (c) hidrogenar selectivamente un doble enlace insaturado de una unidad de dieno conjugado del polímero de dieno conjugado mediante el uso de un compuesto de ciclopentadieniltitanio específico y un hidruro de litio altamente activo obtenido al controlar con precisión un diámetro de partícula mediante un reactor equipado con una boquilla de inyección de alta velocidad.

El documento NPL 4 informa que en la reacción de hidrogenación de un alqueno terminal, como el 1-hexeno, con un compuesto de titanoceno que usa hidruro de sodio como cocatalizador, el hidruro de sodio preparado de un tamaño nanométrico (área de superficie específica: 90 m²/g) exhibió alta actividad de hidrogenación; sin embargo, en el caso de usar hidruro de sodio disponible comercialmente (área de superficie específica: 1,4 m²/g), la reacción de hidrogenación no procede en absoluto.

El documento PTL 6 divulga un método de hidrogenación de un polímero de dieno conjugado, en el que, al agregar un agente de desactivación (la cantidad molar del agente de desactivación se define como Z) a un polímero de dieno conjugado obtenido mediante polimerización con, como iniciador de la polimerización, un compuesto organometálico alcalino (la cantidad molar del compuesto de metal alcalino contenido se define como M) para lograr la desactivación y poner el resultante en contacto con hidrógeno en un disolvente de hidrocarburo inerte para hidrogenar un doble enlace de la unidad de dieno conjugado, la hidrogenación es realizada en presencia de un compuesto orgánico de titanio, que es un compuesto de metalacido de tipo Tebbe (la cantidad molar del compuesto orgánico de titanio se define como Ti y la cantidad molar de un compuesto orgánico de aluminio se define como Al) dentro de un intervalo de $(-6 \leq (M - Z + Al - Ti)/Ti \leq +2)$. En este caso, Ti corresponde a una cantidad molar total de un material sin reaccionar del compuesto orgánico de titanio, es decir, una materia prima sintética del compuesto metalúrgico de tipo Tebbe, el compuesto metalúrgico de tipo Tebbe y otros compuestos orgánicos de titanio producidos de manera secundaria y Al corresponde a una cantidad molar total de un material sin reaccionar del compuesto de aluminio orgánico, es decir una materia prima sintética del compuesto de metalacido de tipo Tebbe, el aluminio existente en el compuesto de metalacido de tipo Tebbe y el aluminio en otros compuestos de titanio orgánico producidos de manera secundaria.

El documento PTL 7 divulga un método de hidrogenación de un polímero a base de dieno conjugado, en el cual al hidrogenar un polímero a base de dieno conjugado obtenido mediante polimerización con un compuesto organometálico alcalino como iniciador de la polimerización mediante el uso de un catalizador de hidrogenación basado en metaloceno para obtener un polímero a base de dieno conjugado que tiene un índice de hidrogenación del 98% o más, el catalizador de hidrogenación se agrega en forma dividida dos o más veces y, preferiblemente, en el momento en que el índice de hidrogenación alcanza entre el 60% y el 95%, el catalizador de hidrogenación se añade una o más veces, avanzando de este modo a la hidrogenación. Además, también se divulga que el momento de la adición del catalizador de hidrogenación se determina midiendo una tasa de absorción de hidrógeno (véase PTL 8). Aquí, como ejemplo del catalizador de hidrogenación a base de metaloceno, se ejemplifica un compuesto de metalacido de tipo Tebbe.

El documento PTL 9 describe una composición catalizadora conformada por al menos un compuesto entre un compuesto orgánico que contiene oxígeno o un compuesto orgánico que contiene nitrógeno, que tiene dos o más átomos de carbono y una sal de este y un compuesto de metalacido de tipo Tebbe, y divulga que cuando un doble enlace olefínico insaturado de un compuesto olefínico, particularmente un polímero a base de dieno conjugado, se hidrogena utilizando la composición catalítica anterior, incluso si no se usa un compuesto de metal alquil alcalino como cocatalizador, se exhibe suficiente actividad catalítica de hidrogenación en una cantidad de uso a un nivel que no requiere descalcificación y se revela una excelente resistencia del catalizador al calor. También se describe que al combinar adecuadamente otros compuestos metálicos orgánicos específicos, la estabilidad de almacenamiento a largo plazo se mejora, lo que permite mantener la estabilidad de la actividad durante un largo período de tiempo.

Además, los documentos PTL 10 y 11 divulgan la reacción de hidrogenación de un polímero a base de dieno conjugado que tiene una alta actividad de hidrogenación y una excelente estabilidad del catalizador (resistencia al calor y estabilidad de almacenamiento) en presencia de un compuesto de titanoceno que es diferente de un compuesto de metalacido de tipo Tebbe, un compuesto de hidruro de sililo especificado y, como tercer componente, un hidruro de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, un compuesto de aluminio orgánico, un compuesto de magnesio orgánico, un compuesto de zinc orgánico o un compuesto de titanio orgánico distinto de un compuesto de titanoceno.

Literatura de patentes

PTL 1: JP 60-220147 A

PTL 2: US 5244980 A

PTL 3: US 5334566 A

PTL 4: JP 2001-163919 A

PTL 5: JP 2004-211058 A

PTL 6: JP 11-71426 A

PTL 7: JP 2000-95814 A

PTL 8: JP 2001-270913 A

5 PTL 9: JP 09-278677 A

PTL 10: US 6313230 A

PTL 11: US 2010/0137525 A

Literatura que no es de patentes

NPL 1: Journal of the American Chemical Society, Vol. 100, No. 11, 1978, pp.3611-3613

10 NPL 2: Organometallics, Vol. 3, No. 2, 1984, pp.223-230

NPL 3: Organometallics, Vol. 3, No. 2014, 1984, pp.223-432

NPL 3: Journal of Catalysis, Vol. 205, 2002, pp.294-298

15 De conformidad con el documento NPL 4, la actividad catalítica de hidrogenación del compuesto de titanoceno depende de la superficie específica del hidruro de sodio que se va a agregar. De conformidad con los documentos PTL 4 a 5, desde el punto de vista de mejorar la actividad del catalizador de reacción de hidrogenación del compuesto de titanoceno, es efectivo producir el hidruro de metal alcalino como cocatalizador (agente reductor) dentro del sistema, preferiblemente por un método específico y, por ejemplo, es necesario permitir que el hidrógeno gaseoso suministrado a través de la boquilla de inyección de alta velocidad actúe sobre un alquillitio. En la solución que contiene el polímero a base de dieno conjugado, no solo la viscosidad de la solución varía con el peso molecular del polímero o la temperatura de la reacción de hidrogenación, de modo que el equipo para difundir completamente el hidrógeno gaseoso es necesario por separado, sino que también es verdaderamente difícil controlar el área de superficie específica del hidruro de metal alcalino producido y captarlo, por lo que existe un problema tal que la actividad catalítica de hidrogenación es fácilmente variable.

25 El método descrito en el documento PTL 6 no requiere el compuesto de metal alcalino como cocatalizador y prescribe el intervalo de " $(-6 \leq (M - Z + Al - Ti)/Ti \leq +2)$ "; sin embargo, para satisfacer dicha prescripción, la adición del agente desactivador (Z) es esencial. Además, existe un problema tal que la concentración de titanio en el sistema de reacción de hidrogenación real está en un nivel de varios 10 ppm.

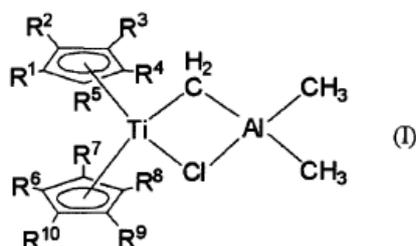
De conformidad con los métodos de los documentos PTL 7 a 8, para lograr la alta tasa de hidrogenación, la cantidad de adición total del catalizador a base de metaloceno que se agregará por separado llega a ser de 25 a 70 ppm.

30 De conformidad con el método del documento PTL 9, en el documento PTL 6 se señala que el compuesto orgánico que contiene oxígeno o el compuesto orgánico que contiene nitrógeno que tiene dos o más átomos de carbono, que se usa junto con el compuesto de metalociclo de tipo Tebbe, posiblemente puede resultar inversamente en una disminución de la actividad catalítica de hidrogenación en función de la cantidad de uso de dicho compuesto.

35 En consecuencia, al usar el compuesto de metalociclo de tipo Tebbe como catalizador de hidrogenación e hidrogenar selectivamente el doble enlace carbono-carbono basado en la unidad estructural de dieno conjugado del polímero a base de dieno conjugado para producir un polímero hidrogenado, aún se exige un sistema catalítico de hidrogenación extremadamente activo capaz de alcanzar una tasa de hidrogenación del 95% o más a partir del uso de una pequeña cantidad a un nivel que no requiera un proceso de descalcificación del catalizador.

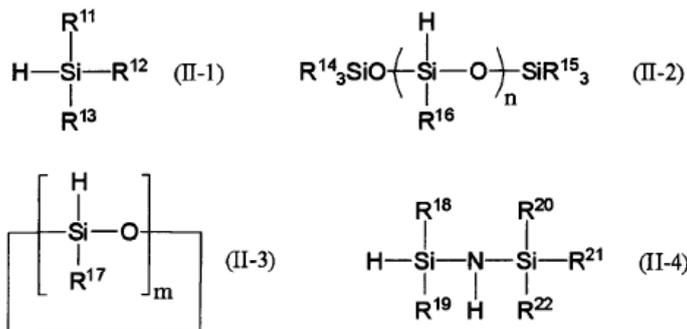
40 De conformidad con las investigaciones realizadas por los presentes inventores, el problema mencionado anteriormente se resuelve al proporcionar los siguientes métodos [1] a [10]

45 [1] Un método para producir un polímero hidrogenado, incluida la hidrogenación, con una molécula de hidrógeno, un doble enlace carbono-carbono basado en una unidad estructural de dieno conjugado de un polímero en el que al menos una parte de un polímero vivo se obtiene al polimerizar un monómero que contiene uno o más dienos conjugados que utilizan un compuesto organometálico alcalino como iniciador de la polimerización se termina con una molécula de hidrógeno, en presencia de un compuesto de silano que tiene al menos un enlace de hidruro de sililo y un compuesto metálico orgánico representado por la siguiente fórmula general (I) (en adelante, "compuesto organometálico (I)"):



donde R¹ a R¹⁰ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo trialquilsililo que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, siempre que dos adyacentes arbitrarios entre R⁶ y R¹⁰ puedan formar un anillo; y uno entre R¹ y R⁵ y uno entre R⁶ a R¹⁰ pueden tener una estructura mutuamente reticulada directamente o por medio de un grupo orgánico divalente.

[2] El método para producir un polímero hidrogenado del punto [1], donde el compuesto de silano que tiene al menos un enlace de hidruro de sililo (en lo sucesivo, a veces denominado "compuesto de silano (II)") es al menos uno seleccionado de un compuesto de hidruro de sililo representado por la siguiente fórmula general (II-1), un compuesto de polímero de hidruro de sililo representado por la siguiente fórmula general (II-2), un compuesto de hidruro de sililo cíclico representado por la siguiente fórmula general (II-3) y un compuesto de silazano representado por la siguiente fórmula general (II-4):



donde R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹ y R²² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquilo, un grupo aciloxi o un grupo carboxilo; n representa un número entero positivo de 0 o más y m representa un número entero de 2 a 5.

[3] El método para producir un polímero hidrogenado del punto [2], en el que el compuesto de silano (II) incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metildiclorosilano, etildiclorosilano, propildiclorosilano, butildiclorosilano, pentildiclorosilano, hexildiclorosilano, heptildiclorosilano, octildiclorosilano, nonildiclorosilano, decildiclorosilano, fenildiclorosilano, dimetildiclorosilano, dietildiclorosilano, dipropildiclorosilano, dibutildiclorosilano, dipentildiclorosilano, dihexildiclorosilano, diheptildiclorosilano, dioctildiclorosilano, dinonildiclorosilano, didecildiclorosilano, metilpropildiclorosilano, metilhexildiclorosilano, metilfenildiclorosilano, polimetilhidrosiloxano, polietilhidrosiloxano, polipropilhidrosiloxano, polibutilhidrosiloxano, polipentilhidrosiloxano, polihexilhidrosiloxano, poliheptilhidrosiloxano, polioctilhidrosiloxano, polinonilhidrosiloxano, polidecilhidrosiloxano, polifenilhidrosiloxano, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,1,3,3-tetrametiltrisilazano, 1,1,3,3-tetraetildisilazano, 1,1,3,3-tetrapropildisilazano, 1,1,3,3-tetrabutildisilazano y 1,1,3,3-tetrafenildisilazano.

[4] El método para producir un polímero hidrogenado de cualquiera de los puntos [1] a [3], donde el polímero vivo es uno de los siguientes: SB-Li, SBS-Li, SBSB-Li, BS-Li, BSB-Li, y BSBS-Li, y cada uno con un bloque de dieno conjugado B constituido por uno o más dienos conjugados y un bloque de compuesto aromático de vinilo S constituido por uno o más compuestos de vinilo aromático; un copolímero de bloque en el que al menos una parte del polímero vivo está terminado por una molécula de hidrógeno, tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 1.000.000 y una distribución de peso molecular de 1,00 a 3,00, expresada en términos de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación de gel y un contenido de la unidad estructural derivado del dieno conjugado en el polímero del 10 al 90% en masa.

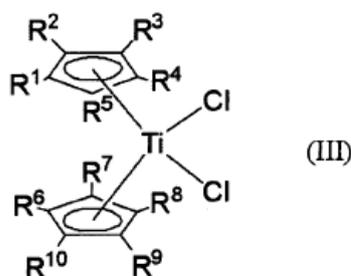
[5] El método para producir un polímero hidrogenado del punto [4], donde el bloque de dieno conjugado B del polímero vivo contiene al menos butadieno o isopreno y el bloque de compuesto aromático de vinilo S contiene al menos estireno; un polímero en el que al menos una parte del polímero vivo está terminado por una molécula de hidrógeno que tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 500.000 y una distribución de peso molecular de 1,00 a 1,25, expresada en términos de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación de gel y un contenido de la unidad estructural derivado del dieno conjugado en el polímero del 30 al 70% en masa.

[6] El método para producir un polímero hidrogenado del punto [4] o [5], donde el bloque de dieno conjugado B está constituido por butadieno, isopreno o una mezcla de estos y el bloque de compuesto aromático de vinilo S está constituido por estireno.

5 [7] El método para producir un polímero hidrogenado de cualquiera de los artículos [1] a [6], donde la cantidad de uso del compuesto organometálico (I) está en el intervalo de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ mmol en términos de un átomo de titanio del compuesto organometálico (I) por 1 mol del doble enlace carbono-carbono basado en la unidad estructural de dieno conjugado contenida en el polímero; y la cantidad de uso del compuesto de silano (II) es 1 mol o más en términos de un número molar del átomo de silicio que constituye el enlace de hidruro de sililo por 1 mol de un átomo de titanio del compuesto organometálico (I).

10 [8] El método para producir un polímero hidrogenado del punto [7], donde la cantidad de uso del compuesto organometálico (I) está en el intervalo de $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mmol en términos de un átomo de titanio del compuesto organometálico (I) por 1 mol del doble enlace carbono-carbono basado en la unidad estructural de dieno conjugado contenida en el polímero; y la cantidad de uso del compuesto de silano (II) está en el intervalo de 1 a 500 moles en términos de un número molar del átomo de silicio que constituye el enlace de hidruro de sililo por 1 mol de un átomo de titanio del compuesto organometálico (I).

[9] El método para producir un polímero hidrogenado de cualquiera de los puntos [1] a [8], incluido permitir que un dicloruro de titanoceno representado por la siguiente fórmula general (III) (en adelante, "dicloruro de titanoceno (III)"):



donde R^1 a R^{10} son los que se definieron anteriormente,

20 reaccione con trimetilaluminio en un disolvente orgánico para producir el compuesto organometálico (I) y usar el compuesto organometálico (I).

[10] El método para producir un polímero hidrogenado del artículo [9], donde el dicloruro de titanoceno (III) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(etilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(terc-ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)titanio, diclorobis(flourenil)titanio y diclorobis(indenil)titanio.

25 De conformidad con la presente invención, en vista del hecho de que en la ocasión de usar el compuesto de metalacido de tipo Tebbe como catalizador de hidrogenación e hidrogenar selectivamente el doble enlace carbono-carbono en base a la unidad estructural de dieno conjugado del polímero conjugado de base de dieno para producir un polímero hidrogenado, se puede lograr una alta tasa de hidrogenación mediante una pequeña cantidad de uso a un nivel que no requiera un proceso de descalcificación del catalizador, un polímero hidrogenado puede producirse ventajosamente a nivel industrial. El sistema catalítico de hidrogenación que se usa en el método de producción de la presente invención tiene una actividad extremadamente alta.

30 El polímero al que se aplica el método de producción de la presente invención es un polímero en el que al menos una parte de un polímero vivo obtenido a partir de la polimerización de un monómero que contiene uno o más dienos conjugados que usan un compuesto organometálico alcalino como iniciador de polimerización se termina con una molécula de hidrógeno. En el método de producción de la presente invención, el polímero hidrogenado se obtiene a partir de la hidrogenación selectiva de un doble enlace carbono-carbono basado en una unidad estructural de dieno conjugado contenida en dicho polímero.

35 Los ejemplos del compuesto organometálico alcalino que se usa como iniciador de la polimerización incluyen compuestos orgánicos de litio, como metillitio, etillitio, propillitio, isopropillitio, butillitio, sec-butillitio, terc-butillitio, isobutillitio, pentillitio, hexillitio, butadienlitio, cloexillitio, pentillitio, bencillitio, p-toluillitio, estirillitio, trimetilsillitio, 1,4-dilitiobutano, 1,5-dilitiopentano, 1,6-dilitiohexano, 1,10-dilitiododecano, 1,1-dilitiodifenileno, dilitiopolibutadieno, dilitiopolisopreno, 1,4-dilitiobenceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,4-dilitio-2-etilciclohexano, 1,3,5-trilitiobenceno y 1,3,5-trilitio-2,4,6-trietilbenceno; y compuestos orgánicos de sodio, como metilsodio, etilsodio, n-propilsodio, isopropilsodio, n-butilsodio, sec-butilsodio, terc-butilsodio, isobutilsodio, fenilsodio, naftaleno de sodio y ciclopentadienilsodio. De estos compuestos orgánicos de metales alcalinos, se prefieren el n-butillitio y el sec-butillitio. El compuesto organometálico alcalino se puede usar solo o en combinación con dos o más metales alcalinos orgánicos. La cantidad de uso del compuesto organometálico alcalino puede ajustarse adecuadamente de conformidad con un

peso molecular promedio del polímero vivo deseado o una concentración del polímero vivo en una solución de polímero vivo.

Entre los ejemplos del dieno conjugado se incluyen dienos conjugados que tienen de 4 a 15 átomos de carbono, como butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-butadieno, fenil-1,3-butadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 1,3-ciclohexadieno, 1,3,7-octatrieno, mircenos (7-metil-3-metileno-octa-1,6-dieno) y farneseno (3,7,11-trimetil-1,3,6,10-dodecatetraeno). Sin embargo, el dieno conjugado no está limitado a dichos ejemplos. Dicho dieno conjugado se puede usar solo o en combinación con dos o más de aquellos. El dieno conjugado incluye preferiblemente butadieno o isopreno y, más preferiblemente, butadieno, isopreno o una mezcla de butadieno e isopreno.

El polímero al que se aplica la presente invención no está particularmente limitado siempre que tenga una unidad estructural compuesta por uno o más dienos conjugados. Es decir, el polímero puede ser un homopolímero de un dieno conjugado o puede ser un copolímero de dos o más dienos conjugados y también puede ser un copolímero de uno o más dienos conjugados y otro monómero que es polimerizable utilizando el compuesto de metal alcalino orgánico iniciador de la polimerización. El copolímero no está particularmente limitado con respecto a su modo de enlace y puede ser un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque, un copolímero de bloque que tiene una estructura cónica, un copolímero en estrella, etc.

Entre los ejemplos de otro monómero que es polimerizable mediante el uso del compuesto organometálico alcalino como iniciador de la polimerización se incluyen compuestos aromáticos de vinilo. Entre los ejemplos de dicho compuesto aromático de vinilo se incluyen estireno, α -metilestireno, α -metil-4-metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, 3,4-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 2-etilestireno, 3-etilestireno, 4-etilestireno, 4-n-propilestireno, 4-isopropilestireno, 4-terc-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-etil bencilsitreno, 4-(4-fenil-n-butil) estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 1,1-difeniletileno, N, N-dimetil-p-aminoetilestireno, N,N-dietil-p-aminoetilestireno, 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno, 1,4-divinilbenceno, 1,2-divinil-3,4-dimetilbenceno, 2,4-divinilbifenilo, 1,3-divinilnaftaleno, 1,2,4-trivinilbenceno, 3,5,4'-trivinilbifenilo, 1,3,5-trivinilnaftaleno y 1,5,6-trivinil-3,7-dietilnaftaleno. De estos compuestos aromáticos de vinilo, el estireno es especialmente preferido. Dicho compuesto aromático de vinilo se puede usar solo o en combinación con dos o más de aquellos.

En el método de producción de la presente invención, se prefiere usar un polímero en el que al menos una parte de un polímero vivo obtenido a partir de la polimerización mediante el uso de un compuesto de litio orgánico como el compuesto metal alcalino orgánico se termina con una molécula de hidrógeno. El polímero vivo es más preferiblemente un copolímero de bloque, es decir SB-Li, SBS-Li, SBSB-Li, BS-Li, BSB-Li o BSBS-Li, cada uno con un bloque de dieno conjugado B constituido por uno o más dienos conjugados y un bloque de compuesto aromático de vinilo S constituido por uno o más compuestos aromáticos de vinilo, donde al menos una parte del polímero vivo está terminada por una molécula de hidrógeno.

El bloque de dieno conjugado B contiene más preferiblemente como unidad estructural butadieno o isopreno y, aún más preferiblemente, está constituido por butadieno, isopreno o una mezcla de estos. El bloque de compuesto aromático de vinilo S contiene más preferiblemente como unidad estructural estireno y, aún más preferiblemente, está constituido por estireno.

En la presente memoria descriptiva, el "bloque de dieno conjugado B" significa uno en el que el contenido de la unidad estructural basada en el dieno conjugado es del 50% en masa o más y el "bloque de compuesto aromático de vinilo S" significa uno en el que un contenido de la unidad estructural basada en el compuesto aromático de vinilo es del 50% en masa o más. Es decir, el bloque de dieno conjugado B puede contener una unidad estructural basada en otro monómero distinto del dieno conjugado, y el bloque del compuesto aromático de vinilo S puede contener una unidad estructural basada en otro monómero distinto del compuesto aromático de vinilo. La unidad estructural en cada uno de los bloques no está particularmente limitada con respecto a su modo de unión.

Respecto del polímero en el que al menos una parte del polímero vivo, obtenido a partir de la polimerización de un monómero que contiene uno o más dienos conjugados que utilizan un compuesto organometálico alcalino como iniciador de la polimerización, se termina con una molécula de hidrógeno, el peso molecular promedio expresado en términos del poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación de gel es preferiblemente de 5.000 a 1.000.000 y, más preferiblemente, de 50.000 a 500.000. Su distribución de peso molecular es preferiblemente de 1,00 a 3,00 y, más preferiblemente, de 1,00 a 1,25. Además, el contenido de la unidad estructural derivada del dieno conjugado en el polímero es preferiblemente de 10 a 90% en masa y, más preferiblemente, de 30 a 70% en masa.

Para controlar el modo de enlace del dieno conjugado en el polímero (una unidad de enlace 1,2 y una unidad de enlace 1,4 en el caso de butadieno; y una unidad de enlace 1,2, una unidad de enlace 3,4 y una unidad de enlace 1,4 en el caso de isopreno), se puede hacer una base de Lewis coexistente con motivo de la polimerización.

Entre los ejemplos de dicha base de Lewis se incluyen monoéteres acíclicos, como dimetil éter, metiletil éter, dietil éter, etilpropil éter, dipropil éter, butilmetil éter, terc-butil metil éter, dibutil éter, dioctil éter, etilfenil éter y difenil éter; diéteres acíclicos, como 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-diisopropoxietano, 1,2-dibutoxietano, 1,2-

difenoxietano, 1,2-dimetoxipropano, 1,2-dietoxipropano, 1,2-difenoxipropano, 1,3-dimetoxipropano, 1,3-dietoxipropano, 1,3-diisopropoxipropano, 1,3-dibutoxipropano y 1,3-difenoxipropano; éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, tetrahidropirano y 1,4-dioxano; poliéteres acíclicos, como dietilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol dimetil éter, dibutilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, dipropilenglicol dietil éter, dibutilenglicol dietil éter, trietilenglicol dimetil éter, tripropilenglicol dimetil éter, tributilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dietil éter, tripropilenglicol dietil éter, tributilenglicol dietil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, tetrapropilenglicol dimetil éter, tetrabutilenglicol dimetil éter, tetraetilenglicol dietil éter, tetrapropilenglicol dietil éter y tetrabutilenglicol dietil éter; monoaminas terciarias, como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, triisopropilamina, tributilamina, triisobutilamina, tri-sec-butilamina, tri-terc-butilamina, tripentilamina, triisopentilamina, trineopentilamina, trihexilamina, triheptilamina, trioctilamina, trifenilamina, tribencilamina, N,N dimetiletilamina, N,N-dimetilpropilamina, N,N-dimetilisopropilamina, N,N-dimetilbutilamina, N,N-dimetilisobutilamina, N,N-dimetil-sec-butilamina, N,N-dimetil-terc-butilamina, N,N-dimetilpentilamina, N,N-dimetilisopentilamina, N,N-dimetilneopentilamina, N,N-dimetilhexilamina, N,N-dimetilheptilamina, N,N-dimetiloctilamina, N,N-dimetilnonilamina, N,N-dimetildecilamina, N,N-dimetilundecilamina, N,N-dimetildodecilamina, N,N-dimetilfenilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dietilmonometilamina, N,N-dipropilmonometilamina, N,N-diisopropilmonometilamina, N,N-dibutilmonometilamina, N,N-diisobutilmonometilamina, N,N-di-sec-butilmonometilamina, N,N-di-terc-butilmonometilamina, N,N-dipentilmonometilamina, N,N-diisopentilmonometilamina, N,N-dineopentilmonometilamina, N,N-dihexilmonometilamina, N,N-diheptilmonometilamina, N,N-diocilmonometilamina, N,N-dinonilmonometilamina, N,N-didecilmonometilamina, N,N-diundecilmonometilamina, N,N-didodecilmonometilamina, N,N-difenilmonometilamina, N,N-dibencilmonometilamina, N,N-dipropilmonometilamina, N,N-diisopropilmonometilamina, N,N-dibutilmonometilamina, N,N-diisobutilmonoetilamina, N,N-di-sec-butilmonometilamina, N,N-di-terc-butilmonometilamina, N,N-dipentilmonoetilamina, N,N-diisopentilmonoetilamina, N,N-dineopentilmonoetilamina, N,N-dihexilmonoetilamina, N,N-diheptilmonoetilamina, N,N-diocilmonoetilamina, N,N-dinonilmonoetilamina, N,N-didecilmonoetilamina, N,N-diundecilmonoetilamina, N,N-didodecilmonoetilamina, N,N-dipentilmonoetilamina, N,N-dibencilmonoetilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N-etilpiperazina, N-metil-N-etilanilina y N-metilmorfolina y poliaminas, como N,N,N',N'-tetrametiletilediamina, N,N,N',N'-tetraetiletilediamina, N,N,N,N",N"-pentametildietilenetriamina y tris[2-(dimetilamino)etil]amina. De estas bases de Lewis, se prefieren especialmente tetrahidrofurano y N,N,N',N'-tetrametiletilediamina. Dicha base de Lewis se puede usar sola o en combinación con dos o más de aquellas. La cantidad de uso de la base de Lewis no está particularmente limitada y se puede configurar adecuadamente según se desee.

El método para producir un polímero que se adopta en la presente invención no está particularmente limitado y puede ser un método por lotes, un método semicontinuo o un método continuo. La forma del reactor no está particularmente limitada, y se puede adoptar un reactor de tanque de mezcla completa o un reactor tubular. Se pueden usar dos o más de estos reactores, que pueden estar conectados en serie o en paralelo entre sí.

Se prefiere realizar la producción de un polímero en presencia de un disolvente. El disolvente es preferiblemente un hidrocarburo del que se han eliminado el agua o un compuesto hidroxilo, como un alcohol o una cetona, que desactivan el iniciador de la polimerización. Entre los ejemplos de disolventes se incluyen hidrocarburos alifáticos saturados, como butano, isobutano, pentano, isopentano, 2,2,4-trimetilpentano, hexano, heptano, isoheptano, octano, isooctano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, cicloheptano y metilcicloheptano, e hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno. De estos disolventes, se prefiere especialmente el ciclohexano y el n-hexano. El disolvente se puede usar solo o en combinación con dos o más disolventes de los anteriores. La cantidad de uso del disolvente no está particularmente limitada y se puede ajustar adecuadamente teniendo en cuenta la operatividad, como la viscosidad del líquido de reacción.

Se prefiere realizar la producción de un polímero en una atmósfera de gas inerte, como nitrógeno, argón y helio. En cuanto a un ejemplo específico de la operación, un disolvente hidrocarbonado y un compuesto organometálico alcalino se cargan en un reactor purgado con un gas inerte, se eleva la temperatura a una temperatura prescrita y se agrega el dieno conjugado y otro monómero (preferiblemente un compuesto aromático de vinilo) de manera adecuada para realizar la reacción de polimerización y de ese modo producir un polímero vivo. Aquí, por ejemplo, en caso de que solo se agregue un tipo de dieno conjugado, un homopolímero vivo del dieno conjugado; en caso de que se mezclen y se agreguen dos o más tipos de dienos conjugados, un copolímero aleatorio vivo de los dos o más dienos conjugados; en caso de que se agreguen sucesivamente dos o más tipos de dienos conjugados en cada clase de cada monómero, un copolímero de bloque vivo de los dos o más dienos conjugados; en caso de que se mezclen un dieno conjugado y otro monómero (preferiblemente un compuesto aromático de vinilo), un copolímero aleatorio vivo del dieno conjugado y el compuesto aromático de vinilo y en caso de que se añadan sucesivamente a cada clase de cada monómero un dieno conjugado y otro monómero (preferiblemente un compuesto aromático de vinilo), se puede producir un copolímero de bloque vivo del dieno conjugado y el compuesto aromático de vinilo, respectivamente. La base de Lewis para controlar el modo de enlace del dieno conjugado se puede agregar al mismo tiempo en que se añade el dieno conjugado y otro monómero (preferiblemente un compuesto aromático de vinilo) o se puede cargar en el reactor de antemano.

En la reacción de polimerización, aunque la concentración del polímero vivo formado a partir del dieno conjugado y otro monómero (preferiblemente un compuesto aromático de vinilo) no está particularmente limitada, en general, está en el intervalo de 1 a 50% en masa. En general, la temperatura de polimerización en la reacción de polimerización se puede elegir preferiblemente dentro del intervalo de -20 a 250°C, es decir, un punto de solidificación del disolvente o

punto superior y una temperatura de descomposición térmica del polímero o temperatura inferior, y preferiblemente está en el intervalo de 30 a 150°C.

Al menos una parte del polímero vivo, como se obtuvo anteriormente, se termina con una molécula de hidrógeno, con lo que se obtiene el polímero que se usa en la presente invención. El polímero se puede obtener al permitir que un terminador de polimerización, que también puede tener una función como agente modificador de extremo como se menciona más adelante, en una cantidad menor que una cantidad equivalente, actúe sobre el extremo vivo activo del polímero vivo y luego permitir que actúe la molécula de hidrógeno o el polímero puede obtenerse al permitir que la molécula de hidrógeno actúe en una gran cantidad excesiva sobre el extremo vivo activo del polímero vivo. Especialmente, es preferible el uso de un polímero obtenido al permitir que la molécula de hidrógeno en una gran cantidad excesiva actúe directamente sobre el extremo vivo activo del polímero vivo y terminar la polimerización, porque la cantidad de uso del compuesto metálico orgánico (I) que es utilizado en el método de producción de la presente invención se puede disminuir más.

Como molécula de hidrógeno se puede utilizar un gas de hidrógeno. La presión del gas de hidrógeno no está particularmente limitada y, en general, se puede elegir dentro del intervalo de 0 (presión atmosférica) a 20 MPaG en términos de presión manométrica y está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 10 MPaG.

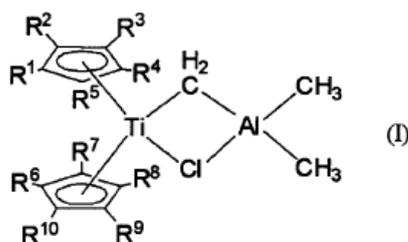
La operación de terminar al menos una parte del polímero vivo mediante una molécula de hidrógeno se puede realizar de manera adecuada mediante el suministro de un gas hidrógeno al mismo reactor con posterioridad a la producción del polímero vivo. En caso de que se almacene una solución que contiene el polímero vivo, la operación de terminación se puede realizar mediante el suministro de un gas de hidrógeno a un tanque de almacenamiento en el que se almacena la solución; también se puede realizar mediante el suministro de un gas de hidrógeno con el fin de transportar la solución a un reactor de hidrogenación; y también se puede realizar mediante la carga de la solución en un reactor de hidrogenación y el posterior suministro de un gas de hidrógeno.

La temperatura adecuada en ocasión de terminar con una molécula de hidrógeno está dentro del mismo intervalo que en ocasión de producir el polímero vivo. El tiempo de operación para terminar al menos una parte del polímero vivo con una molécula de hidrógeno puede elegirse dentro del intervalo de 5 minutos a 10 días y está preferiblemente en el intervalo de 15 minutos a 2 horas.

Entre los ejemplos de un terminador de polimerización que también puede tener una función como agente modificador del extremo del polímero vivo se incluyen agua; alcoholes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, heptanol, ciclohexanol, fenol, alcohol bencílico, o-cresol, m-cresol, p-cresol, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, glicerina y catecol; haluros, como cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, yoduro de etilo, cloruro de butilo, bromuro de butilo, yoduro de butilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, yoduro de bencilo, fluoruro de trimetilsililo, cloruro de trimetilsililo, bromuro de trimetilsililo, yoduro de trimetilsililo, fluoruro de trietilsililo, cloruro de trietilsililo, bromuro de trietilsililo, fluoruro de tributilsililo, cloruro de tributilsililo, bromuro de tributilsililo, yoduro de tributilsililo, fluoruro de trifenilsililo, cloruro de trifenilsililo, bromuro de trifenilsililo, yoduro de trifenilsililo; cetonas, como 2-heptanona, 4-metil-2-pentanona, ciclopentanona, 2-hexanona, 2-pentanona, ciclohexanona, 3-pentanona, acetofenona, 2-butanona, acetona, etc.; ésteres, como acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo y compuestos epoxi, como óxido de etileno y óxido de propileno.

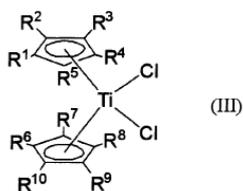
En el método de la presente invención, en ocasión de hidrogenar el polímero mencionado anteriormente mediante el uso de la molécula de hidrógeno y el compuesto metálico orgánico (I) y la coexistencia del compuesto de silano (II), incluso si la cantidad de uso del compuesto metálico orgánico (I) es más pequeña, se hace posible conducir la reacción de hidrogenación y se obtiene el polímero hidrogenado en el que el contenido del residuo de catalizador es extremadamente pequeño.

El compuesto organometálico (I) que se usa para el método de producción de la presente invención es un compuesto de metalacido de tipo Tebbe representado por la siguiente fórmula general (I).



En las fórmulas, R¹ a R¹⁰ son los que se definieron anteriormente.

Aunque el método de producción del compuesto organometálico (I) no está particularmente limitado, adecuadamente, por ejemplo, el compuesto organometálico (I) se puede producir al permitir que el dicloruro de titanoceno (III) representado por la fórmula general (III):



donde R¹ a R¹⁰ son los que se han definido anteriormente, reaccione con trimetilaluminio en presencia de un disolvente orgánico.

Entre los ejemplos del grupo hidrocarburo que R¹ a R¹⁰ representan independientemente en el compuesto metálico orgánico (I) y el dicloruro de titanoceno (III) se incluyen grupos alquilo que pueden tener opcionalmente un heteroátomo, como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo pentilo, un grupo isopentilo, un grupo neopentilo, un grupo terc-pentilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo sec-butoxi y un grupo terc-butoxi; y entre los ejemplos del grupo trialquilsililo que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono se incluyen un grupo trimetilsililo y un grupo trietilsililo.

Entre los ejemplos del anillo que pueden formar dos adyacentes arbitrarios entre R¹ y R⁵ y el anillo que forman dos adyacentes arbitrarios entre R⁶ y R¹⁰ se incluyen un grupo indenilo y un grupo fluorenilo. Entre los ejemplos de la estructura reticulada de un adyacente entre R¹ y R⁵ y uno entre R⁶ a R¹⁰ tienen habitualmente en forma directa o por medio de un grupo orgánico divalente incluyen un grupo metileno, un grupo etilideno, un grupo 1-metiletilideno, un grupo etileno, un grupo dimetilsilileno y un grupo dietilsilileno.

Desde el punto de vista de la facilidad de disponibilidad, entre los ejemplos preferidos del dicloruro de titanoceno (III) se incluyen el dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio, el dicloruro de bis(etilciclopentadienil)titanio, el dicloruro de bis(terc-ciclopentadienil)titanio, el dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)titanio, el diclorobis(fluorenil)titanio y el diclorobis(indenil)titanio. De estos, desde el punto de vista de la economía, el dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio es el más preferido y al permitir que reaccione con trimetilaluminio, se obtiene el μ -cloro- μ -metileno-bis(ciclopentadienil)titanio-dimetilaluminio (complejo de Tebbe) como compuesto organometálico (I). Se prefiere usar esto para la reacción de hidrogenación en el método de producción de la presente invención.

El disolvente orgánico que se usa para permitir que el dicloruro de titanoceno (III) reaccione con trimetilaluminio no está particularmente limitado siempre que sea inerte a la reacción. Los ejemplos de los mismos incluyen hidrocarburos alifáticos saturados, tales como butano, isobutano, n-pentano, isopentano, 2,2,4-trimetilpentano, hexano, n-heptano, isoheptano, n-octano, isooctano, nonano y decano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, cicloheptano y metilcicloheptano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno; monoéteres acíclicos, tales como dimetil éter, metil etil éter, dietil éter, etil n-propil éter, di-n-propil éter, n-butil metil éter, terc-butil metil éter, di-n-butil éter, di-n éter octílico, etil fenil éter y difenil éter; dietas acíclicas, tales como 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-diisopropoxietano, 1,2-dibutoxietano, 1,2-difenoxietano, 1,2-dimetoxipropano, 1,2-dietoxipropano, 1,2-difenoxipropano, 1,3-dimetoxipropano, 1,3-dietoxipropano, 1,3-diisopropoxipropano, 1,3-dibutoxipropano, 1,3-difenoxipropano y ciclopentil metil éter; éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, tetrahidropirano, 1,4-dioxano y 2-metiltetrahidrofurano, y poliéteres acíclicos, como dietilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol dimetil éter, dibutilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, dipropilenglicol dietil éter, dibutilenglicol dietil éter, trietilenglicol dietil éter, trietilenglicol dietil éter, tripropilenglicol dimetil éter, tributilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dietil éter, tripropilenglicol dietil éter, tributilenglicol dietil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, tetrapropilenglicol dimetil éter, tetrabutilenglicol dimetil éter, tetraetilenglicol dietil éter, tetrapropilenglicol dietil éter y tetrabutilenglicol dietil éter. De estos disolventes orgánicos, se prefieren especialmente el tolueno, el hexano y el ciclohexano. El disolvente orgánico se puede usar solo o en combinación con dos o más disolventes de los anteriores. La cantidad de uso del disolvente orgánico no está particularmente limitada.

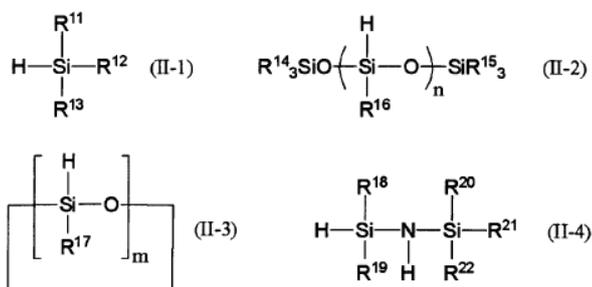
En la reacción de dicloruro de titanoceno (III) con trimetilaluminio, el dicloruro de titanoceno (III) puede ser una solución uniforme o una suspensión o puede estar en estado sólido, y el trimetilaluminio se puede diluir con el disolvente orgánico mencionado anteriormente. El método de reacción no está particularmente limitado y entre los ejemplos se incluyen un método para suministrar trimetilaluminio en una suspensión de dicloruro de titanoceno (III) y un método para suministrar una suspensión del dicloruro de titanoceno (III) en una solución de trimetilaluminio diluido con el disolvente orgánico para realizar la reacción. Al permitir que el dicloruro de titanoceno (III) reaccione con trimetilaluminio, se prefiere realizar la reacción en una atmósfera de gas inerte de nitrógeno, helio y argón. Desde el punto de vista de la estabilidad del compuesto organometálico (I) formado, se prefiere eliminar agua, un alcohol, una cetona y oxígeno de las materias primas y el disolvente que se usará para la reacción de antemano.

La cantidad de uso de trimetilaluminio tiene que ser solo 1 mol o más por 1 mol del átomo de titanio del dicloruro de titanoceno (III) y es preferiblemente de 1 a 100 veces la masa molar y, más preferiblemente, de 2 a 5 veces la masa molar. Aunque la temperatura de reacción no está particularmente limitada, en general, está preferiblemente en el intervalo de 0 a 125°C y, más preferiblemente, en el intervalo de 10 a 50°C. Y si bien el tiempo de reacción tampoco está particularmente limitado, en general, está preferiblemente en el intervalo de 1 a 200 horas y, más preferiblemente

en el intervalo de 24 a 100 horas.

Se puede usar una solución que contiene el compuesto organometálico (I) obtenido a través de la reacción de dicloruro de titanoceno (III) con trimetilaluminio para la reacción de hidrogenación en el método de producción de la presente invención como está o también después de retirar el trimetilaluminio sin reaccionar y el cloruro de dimetilaluminio producido de forma secundaria mediante destilación. Alternativamente, después de aislar y purificar el compuesto organometálico (I) mediante la aplicación de un método habitual de separación y purificación en el campo de la química organometálica, el compuesto organometálico (I) se puede disolver en un disolvente del mismo tipo que en el disolvente que se utilizará para la reacción de hidrogenación y usar en ella. Por ejemplo, después de agregar hexano a una solución que contiene el compuesto organometálico (I) para depositar y aislar el compuesto organometálico (I), se puede usar el compuesto organometálico (I) para el método de producción de la presente invención.

El compuesto de silano que tiene al menos un enlace de hidruro de sililo, que se usa para el método de producción de la presente invención, es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de hidruro de sililo representado por la siguiente fórmula general (II-1), un compuesto de polímero de hidruro de sililo representado por la siguiente fórmula general (II-2), un compuesto de hidruro de sililo cíclico representado por la siguiente fórmula general (II-3) y un compuesto de silazano representado por la siguiente fórmula general (II-4).



donde R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹ y R²² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquiloxi, un grupo aciloxi o un grupo carboxilo; n representa un número entero positivo de 0 o más y m representa un número entero de 2 a 5.

Entre los ejemplos del compuesto de hidruro de sililo representado por la fórmula general (II-1) se incluyen metildiclorosilano, etildiclorosilano, propildiclorosilano, butildiclorosilano, pentildiclorosilano, hexildiclorosilano, heptildiclorosilano, octildiclorosilano, nonildiclorosilano, decildiclorosilano, fenildiclorosilano, dimetildiclorosilano, dietildiclorosilano, dipropildiclorosilano, dibutildiclorosilano, dipentildiclorosilano, dihexildiclorosilano, diheptildiclorosilano, dioctildiclorosilano, dinonildiclorosilano, didecildiclorosilano, metilpropildiclorosilano, metilhexildiclorosilano, metilfenildiclorosilano, difenildiclorosilano, dimetilmetoxisilano, dimetiletoxisilano, dimetilpropoxisilano, dimetilbutoxisilano, dimetilfenoxisilano, dimetilbenciloxisilano, dietilmetoxisilano, dietiletoxisilano, dietilpropoxisilano, dietilbutoxisilano, dietilfenoxisilano, dietilbenciloxisilano, dipropimetoxisilano, dipropiletoxisilano, dipropilpropoxisilano, dipropilbutoxisilano, dipropilfenoxisilano, dipropilbenciloxisilano, dibutilmetoxisilano, dibutiletoxisilano, dibutilpropoxisilano, dibutilbutoxisilano, dibutilfenoxisilano, dibutilbenciloxisilano, difenilmetoxisilano, difenilettoxisilano, difenilpropoxisilano, difenilbutoxisilano, difenilfenoxisilano, difenilbenciloxisilano, dimetilsilano, dietilsilano, dipropilsilano, dibutilsilano, difenilsilano, difenilmeilsilano, difeniletilsilano, difenilpropilsilano, difenilbutilsilano, trimetilsilano, trietilsilano, tripropilsilano, tributilsilano, trifenilsilano, metilsilano, etilsilano, propilsilano, butilsilano, fenilsilano y metildiactoxisilano.

El compuesto de polímero de hidruro de sililo representado por la fórmula general (II-2) es preferiblemente uno, donde n es de 0 a 100; y entre los ejemplos se incluyen polimetilhidrosiloxano, polietilhidrosiloxano, polipropilhidrosiloxano, polibutilhidrosiloxano, polipentilhidrosiloxano, polihexilhidrosiloxano, poliheptilhidrosiloxano, polioctilhidrosiloxano, polinonilhidrosiloxano, polidecildiclorosiloxano, polifenilhidrosiloxano y 1,1,3,3-tetrametildisiloxano.

Entre los ejemplos del compuesto de hidruro de sililo cíclico representado por la fórmula general (II-3) se incluyen metilhidrociclosiloxano, etilhidrociclosiloxano, propilhidrociclosiloxano, butilhidrociclosiloxano y fenilhidrociclosiloxano.

Entre los ejemplos del compuesto de silazano representado por la fórmula general (II-4) se incluyen 1,1,3,3-tetrametildisilazano, 1,1,3,3-tetraetildisilazano, 1,1,3,3-tetrapropildisilazano, 1,1, 3,3-tetraetildisilazano y 1,1,3,3-tetrafenildisilazano.

De aquellos, desde el punto de vista de la facilidad de disponibilidad industrial, los costos, etc., se prefiere el compuesto de polímero de hidruro de sililo representado por la fórmula general (II-2), y el más preferido es el polimetilhidrosiloxano. El compuesto de silano (II) se puede usar solo o en combinación con dos o más de los anteriores.

Se prefiere aplicar el método de producción de la presente invención en presencia de un disolvente. Dicho disolvente no está particularmente limitado siempre que sea inerte a la reacción de hidrogenación. Entre los ejemplos de

5 disolventes se incluyen hidrocarburos alifáticos saturados, como butano, isobutano, pentano, isopentano, 2,2,4-trimetilpentano, hexano, heptano, isoheptano, octano, isooctano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, cicloheptano y metilcicloheptano; hidrocarburos acíclicos, como ciclohexano y metilciclohexano, e hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno.

10 La cantidad de uso del disolvente está preferiblemente en el intervalo de 1 a 50% en masa y, más preferiblemente, en el intervalo de 5 a 25% en masa en términos de la concentración del polímero que se someterá a la reacción de hidrogenación. El disolvente que se usa para la producción de un polímero también se puede usar como disolvente en la reacción de hidrogenación, es decir, el método de producción de la presente invención, como está como solución de polímero y se prefiere desde el punto de vista de la recuperación y reutilización del solvente. En ese caso, la solución de polímero también se puede almacenar en una atmósfera de un gas inerte, como nitrógeno, argón y helio, o un gas de hidrógeno, preferiblemente a una presión que va desde la presión atmosférica hasta 5 MPaG a una temperatura que oscila entre 0 y 50°C.

15 En el método de producción de la presente invención, aunque el compuesto organometálico (I) se puede suministrar como un sólido al sistema de reacción de hidrogenación, desde los puntos de vista de la facilidad de manejo y la facilidad de control de la cantidad de uso, se prefiere que el compuesto organometálico (I) se disuelva en un disolvente del mismo tipo que el disolvente utilizado en la reacción de hidrogenación para su uso.

20 En el caso de usar el compuesto organometálico (I) después de disolverse en un disolvente, su concentración no está particularmente limitada. La solución del compuesto organometálico (I) disuelto en un disolvente se puede almacenar en una atmósfera de gas inerte de nitrógeno, argón y helio, preferiblemente a una presión que varía desde la presión atmosférica hasta 0,5 MPaG a una temperatura que oscila entre 0 y 50°C. El recipiente de almacenamiento no está particularmente limitado y, por ejemplo, se pueden usar un recipiente de acero inoxidable y un recipiente en el que su interior está sujeto a un revestimiento de vidrio.

25 En el sentido estricto, la cantidad de uso del compuesto organometálico (I) no está limitada; sin embargo, está preferiblemente en el intervalo de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ mmol y, más preferiblemente, en el intervalo de $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mmol en términos de un átomo de titanio del compuesto organometálico (I) por 1 mol del doble enlace carbono-carbono basado en la unidad estructural de dieno conjugado del polímero. Cuando la cantidad de uso del compuesto organometálico (I) se encuentra dentro de este intervalo, se puede lograr una velocidad de reacción y una tasa de hidrogenación prácticas a nivel industrial y, en particular, cuando es de $1,0 \times 10^{-2}$ mmol o menos, incluso después de completar la reacción de hidrogenación no se realiza el paso de eliminación del componente catalítico que contiene el compuesto organometálico (I), no se encuentra un fenómeno colorante en el que el polímero hidrogenado resultante tenga un tinte amarillo.

35 Aunque la cantidad del átomo de aluminio en relación con el átomo de titanio del compuesto organometálico (I) es variable en función de las condiciones de producción del compuesto organometálico (I) o las condiciones de purificación, por ejemplo, si el compuesto organometálico (I) se utiliza después de realizar la recristalización o se utiliza sin realizar la purificación, se puede tomar una cantidad que varía entre 0,5 y 100 moles como la cantidad del átomo de aluminio por 1 mol del átomo de titanio. Desde el punto de vista de mejorar la reactividad de hidrogenación por el átomo de titanio, la cantidad del átomo de aluminio está más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 5 moles por 1 mol del átomo de titanio.

40 En el método de producción de la presente invención, aunque el compuesto de sileno (II) se puede usar como está o luego de disolverse en un disolvente, desde los puntos de vista de la facilidad de manejo y la facilidad de control de la cantidad de uso, se prefiere que el compuesto de sileno (II) se disuelva en un disolvente del mismo tipo que el disolvente utilizado en la reacción de hidrogenación para su uso. En el caso de usar el compuesto de sileno (II) después de disolverse en un disolvente, su concentración no está particularmente limitada.

45 La solución del compuesto de silano (II) disuelto en un disolvente se puede almacenar en una atmósfera de gas inerte de nitrógeno, argón y helio, preferiblemente a una presión que varía desde la presión atmosférica hasta 0,5 MPaG a una temperatura que oscila entre 0 y 50°C. El recipiente de almacenamiento no está particularmente limitado y, por ejemplo, se pueden usar un recipiente de acero inoxidable y un recipiente en el que su interior está sujeto a un revestimiento de vidrio.

50 En sentido estricto, la cantidad de uso del compuesto de silano (II) no está limitada; sin embargo, en general, está preferiblemente en el intervalo de 1 a 500 moles en términos de una serie de átomos de silicio que tienen un enlace de hidruro de sililo por 1 mol del átomo de titanio.

55 El método de producción de la presente invención puede ser un método por lotes, un método semicontinuo o un método continuo. La forma del reactor no está particularmente limitada. El método de producción se puede realizar en un reactor de tanque de mezcla completa o un reactor tubular o mediante la conexión de dos o más de ellos en serie o en paralelo. Desde el punto de vista de aumentar la velocidad de disolución del gas de hidrógeno en el sistema de reacción, se prefiere suministrar continuamente el gas de hidrógeno desde la parte inferior del reactor. También se puede usar un reactor de bucle como reactor tubular equipado con un eyector que tiene una cámara de mezcla.

En el caso de realizar el método de producción de la presente invención mediante la reacción por lotes, después de desarmar el reactor en una atmósfera de hidrógeno y cargar primero la solución de polímero, posteriormente se pueden adoptar (A) un método en el que se introduce una solución obtenida al mezclar primero una solución del compuesto organometálico (I) y una solución del compuesto de silano (II); (B) un método en el que se introduce una solución del compuesto organometálico (I) y luego se introduce una solución del compuesto de silano (II); y (C) un método en el que se introduce una solución del compuesto de silano (II) y luego se puede adoptar una solución del compuesto organometálico (I). De estos, dado que no se requiere un aparato para mezclar una solución del compuesto organometálico (I) y una solución del compuesto de silano (II) de antemano, se prefieren el método (B) y el método (C); y desde el punto de vista de poder usar el efecto del compuesto de silano (II) prácticamente desde la etapa inicial de la reacción de hidrogenación, el método (C) es el más preferido.

En general, la temperatura de reacción en el método de producción de la presente invención se puede elegir preferiblemente dentro del intervalo de -20 a 250°C, es decir, un punto de solidificación del disolvente o punto superior y una temperatura de descomposición térmica del polímero o temperatura inferior. Desde el punto de vista de que la actividad de la reacción de hidrogenación puede revelarse completamente y que el polímero hidrogenado puede producirse industrialmente de manera ventajosa, se prefiere un intervalo de 30 a 150°C, y desde el punto de vista de que las cantidades de uso del compuesto organometálico (I) como el componente catalítico y el compuesto de silano (II) pueden disminuirse, es más preferido un intervalo de 60 a 90°C.

En el método de producción de la presente invención, se puede usar un gas de hidrógeno como la molécula de hidrógeno. En sentido estricto, la presión del gas de hidrógeno no está limitada. Sin embargo, desde el punto de vista de que la actividad de la reacción de hidrogenación puede revelarse completamente y que el polímero hidrogenado puede producirse industrialmente de manera ventajosa, se prefiere un intervalo de 0 (presión atmosférica) a 20 MPaG en términos de presión manométrica, y desde el punto de vista de que las cantidades de uso del compuesto organometálico (I) como el componente catalítico y el compuesto de silano (II) pueden disminuirse, es más preferido un intervalo de 0,5 a 10 MPaG.

Aunque el tiempo requerido para la reacción de hidrogenación varía según las condiciones de reacción, como las cantidades de uso del compuesto organometálico (I) como componente catalítico y el compuesto de silano (II), la temperatura de reacción y la presión del gas de hidrógeno, en general se prefiere que esté en el intervalo de 10 minutos a 24 horas cuando el momento en que se completa el suministro del compuesto organometálico (I) como componente del catalizador en el sistema de reacción se define como 0 minutos del comienzo de la reacción.

En cuanto al líquido de reacción después de completar la reacción de hidrogenación, si se desea, después de diluir más con un disolvente o concentración, el producto resultante se lava con una solución acuosa básica o una solución acuosa ácida mediante la cual se pueden eliminar el compuesto organometálico (I) como componente catalizador y el compuesto de silano (II), etc. En el caso de que la cantidad de uso del compuesto organometálico (I) sea pequeña, el líquido de reacción puede concentrarse sin lavarse y suministrarse a una extrusora, si se desea, y así aislar el polímero hidrogenado; el líquido de reacción puede ponerse en contacto con vapor sin lavar para eliminar el disolvente, etc., y así aislar el polímero hidrogenado; o el líquido de reacción puede ponerse en contacto con un gas inerte en un estado calentado para eliminar el disolvente, etc. y así aislar el polímero hidrogenado.

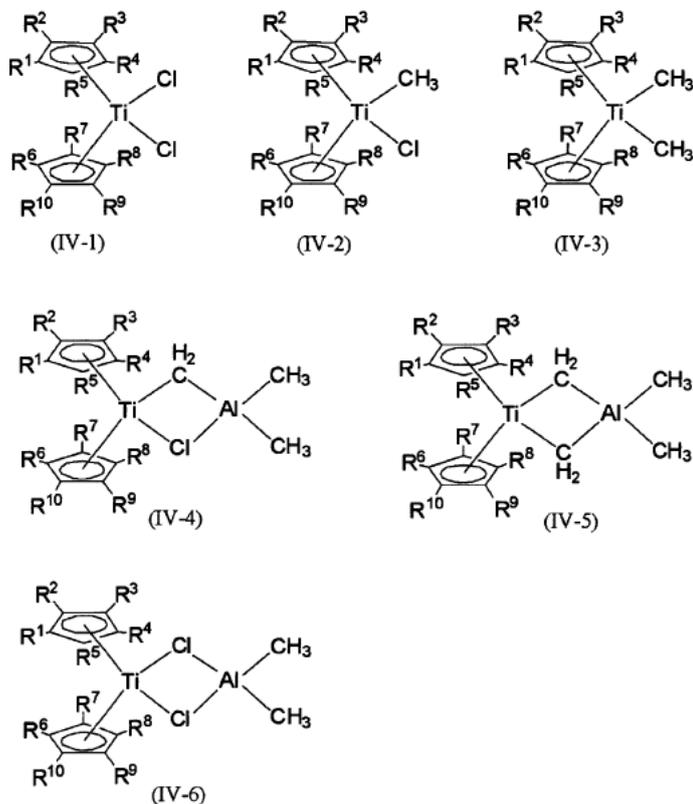
En los Ejemplos de Referencia, se describen en detalle la producción y el análisis del compuesto organometálico (I) utilizado en los ejemplos y los ejemplos comparativos. La producción del compuesto organometálico (I) se llevó a cabo a temperatura ambiente a presión atmosférica en una atmósfera de argón, a menos que se indique lo contrario. Además, como tolueno y hexano, se utilizaron los obtenidos por destilación mediante hidruro de sodio como agente de secado en una atmósfera de argón.

Se determinó cuantitativamente una concentración molar de un átomo de titanio en un líquido catalizador que contiene el compuesto organometálico (I) mediante el análisis de un producto de descomposición húmeda a través de un espectrofotómetro de absorción atómica Zeeman polarizado (modelo Z-2000, fabricado por Hitachi, Ltd.). Se calculó una cantidad molar total del átomo de titanio en el líquido catalizador adquirido a partir de la masa del líquido catalizador y se determinó la concentración molar de un átomo de titanio en el líquido catalizador a partir del análisis de absorción atómica. Es decir, una proporción de la cantidad molar total del átomo de titanio en el líquido catalizador adquirido en relación con la cantidad molar cargada del átomo de titanio con el fin de producir un líquido catalizador fue definida como rendimiento (%) y se calculó de acuerdo con la siguiente expresión numérica 1. Cada cantidad en la expresión es mol.

[Mat. 1]

Rendimiento (%) = $100 \times \text{Cantidad molar total de átomo de titanio en el líquido catalizador adquirido según el análisis de absorción atómica} / \text{Cantidad molar cargada de átomo de titanio}$

El compuesto de titanio existente en el líquido catalizador adquirido en cada uno de los Ejemplos de Referencia puede tener la estructura de las siguientes fórmulas generales IV-1 a IV-6.



En las fórmulas, R¹ a R¹⁰ son los que se definieron anteriormente.

Se midió una solución de 0,3 g de un líquido catalizador diluido con 0,3 g de benceno-d₆ de deuterio deshidratado mediante la espectrometría de resonancia magnética nuclear ¹H (en adelante, "Análisis por ¹H-NMR") [aparato de resonancia magnética nuclear: JNM-ECS400, fabricado por JEOL Ltd.]; cada uno de los Compuestos de Titanio IV-1 a IV-5 se sometió a una asignación de estructura de un desplazamiento químico, y se calculó una cantidad molar de cada uno de los compuestos IV-1 a IV-5 contenida en 1 g del líquido catalizador a partir de un valor de área pico relativo a benceno.

En cuanto al Compuesto de Titanio IV-6, dado que es difícil realizar una determinación cuantitativa precisa a partir de un valor de área pico de ¹H-NMR con nucleído paramagnético, se definió como una cantidad molar del Compuesto de Titanio IV-6 un valor obtenido al restar la cantidad molar de cada uno de los Compuestos de Titanio IV-1 a IV-5 calculado mediante el análisis de ¹H-NMR de la cantidad molar del átomo de titanio contenido en 1 g del líquido catalizador basado en el análisis de absorción atómica. Además, al usar la cantidad molar de cada uno de los Compuestos de Titanio IV-1 a IV-6 contenidos en 1 g del líquido catalizador, se calculó una relación Al/Ti (átomo de aluminio/átomo de titanio).

Una proporción de la cantidad molar total del átomo de titanio que tiene la estructura IV-4 como compuesto organometálico (I) relativa a la cantidad molar cargada del átomo de titanio en el líquido catalizador fue definida como pureza (%) y se calculó de acuerdo con la siguiente expresión numérica 2. Cada cantidad en la expresión es mol.

[Mat. 2]

Pureza (%) = 100 × Cantidad molar de átomo de titanio con estructura IV - 4 / (Cantidad molar total de titanio en líquido catalizador)

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

En un matraz de tres bocas de 200 ml de volumen equipado con un termómetro y un rotador, en el que después de secar a presión reducida, el interior del mismo se purgó con argón, se añadieron 25,0 g (100,40 mmol) de bis(ciclopentadienil) titanio dicloruro (Cp₂TiCl₂, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 30 g de tolueno y se agitó a 25 ± 2°C durante 30 minutos; posteriormente, se añadieron 112,0 ml de una solución de tolueno de trimetilaluminio (201,6 mmol como trimetilaluminio, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) durante 10 minutos y los contenidos se dejaron reaccionar entre sí a 25 ± 3°C durante 60 horas. El líquido de reacción resultante se concentró a 10 mmHg (1,33 kPa) a 30°C durante una hora; se separaron por destilación aproximadamente 134 ml de una mezcla que contenía trimetilaluminio sin reaccionar, clorodimetilaluminio producido de forma secundaria y

tolueno; la presión volvió a ser presión atmosférica con argón; se añadieron aproximadamente 50 ml de tolueno al líquido residual; la temperatura se elevó a 30°C y los contenidos se disolvieron durante 30 minutos. La solución resultante se enfrió a 0°C y se agitó durante una hora. Como resultado, se depositó un cristal marrón. Se eliminó un sobrenadante mediante decantación; se añadieron 46 g de tolueno a 8,5 g del cristal marrón resultante; la temperatura se elevó a 30°C y el producto resultante se agitó para su disolución durante 30 minutos; así se obtuvo un líquido catalizador (en adelante denominado "Líquido Catalizador A"). El tiempo total requerido desde el comienzo de la reacción hasta que se finalizó la preparación del Líquido Catalizador A fue de aproximadamente 64 horas.

Como resultado del análisis de absorción atómica, el Líquido Catalizador A contenía el 2,57% en masa de un átomo de titanio (concentración: 0,537 mmol/g), y una masa total del Líquido Catalizador A fue de 54,5 g. Así, el rendimiento basado en la expresión numérica 1 fue del 29,1%.

El Líquido Catalizador A se sometió a análisis por ¹H-NMR dentro de una hora después de finalizar la preparación. Como resultado, no se pudieron observar picos capaces de asignarse a IV-1, IV-3 y IV-6. En cuanto a IV-2, se pudo observar un pico capaz de asignarse al grupo metilo a δ1,13 ppm (3H, s), y un pico capaz de asignarse al anillo de ciclopentadienilo a δ5,97 ppm (10H, s), y la concentración fue de 0,017 mmol/g. En cuanto a IV-4, se pudo observar un pico capaz de asignarse al grupo metileno a δ8,49 ppm (2H, s), un pico capaz de asignarse al anillo de ciclopentadienilo a δ5,85 ppm (10H, s) y un pico capaz de asignarse al grupo de dimetilaluminio a δ-0,11 ppm (6H, s), y la concentración fue de 0,496 mmol/g. En cuanto a IV-5, se pudo observar un pico capaz de asignarse al grupo metileno a δ7,88 ppm (2H, s), un pico capaz de asignarse al anillo de ciclopentadienilo a δ5,85 ppm (10H, s) y un pico capaz de asignarse al grupo de dimetilaluminio a δ-0,03 ppm (6H, s), y la concentración fue de 0,019 mmol/g. La concentración de IV-6 obtenida de los resultados del análisis de ¹H-NMR y del análisis de absorción atómica fue de 0,005 mmol/g. A partir de las concentraciones de los Compuestos de Titanio IV-1 a IV-6, la pureza fue del 92,4% y la relación Al/Ti fue de 0,97.

En el presente Ejemplo de Referencia 1, todos los R¹ a R¹⁰ en IV-1 a IV-6 representan un átomo de hidrógeno.

EJEMPLO DE REFERENCIA 2

En un matraz de tres bocas de 100 ml de volumen equipado con un termómetro y un rotador, en el que después de secar a presión reducida, el interior del mismo se purgó con argón, se añadieron 7,9 g (31,7 mmol) de bis (ciclopentadienil) titanio dicloruro (Cp₂TiCl₂, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 21,5 g de tolueno y se agitó a 25 ± 2°C durante 30 minutos; posteriormente, se añadieron 35,0 ml de una solución de tolueno de trimetilaluminio (63,5 mmol como trimetilaluminio, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) durante 10 minutos y los contenidos se dejaron reaccionar entre sí a 25 ± 3°C durante 60 horas y así se obtuvo un líquido catalizador (en adelante, el "Líquido Catalizador B"). El tiempo total requerido desde el comienzo de la reacción hasta que se finalizó la preparación fue de aproximadamente 60 horas.

Como resultado del análisis de absorción atómica, el Líquido Catalizador B contenía el 2,60% en masa de un átomo de titanio (concentración: 0,543 mmol/g), y una masa total del Líquido Catalizador B fue de 57,2 g. Así, el rendimiento basado en la expresión numérica 1 fue del 98,0%.

El Líquido Catalizador B se sometió a análisis por ¹H-NMR dentro de una hora después de finalizar la reacción. Como resultado, no se pudieron observar picos capaces de asignarse a IV-1, IV-5 y IV-6. En cuanto a IV-2, se pudo observar un pico capaz de asignarse al grupo metilo a δ1,13 ppm (3H, s), y un pico capaz de asignarse al anillo de ciclopentadienilo a δ5,97 ppm (10H, s), y la concentración fue de 0,064 mmol/g. En cuanto a IV-3, se pudo observar un pico capaz de asignarse al grupo metilo a δ3,26 ppm (6H, s), y un pico capaz de asignarse al anillo de ciclopentadienilo a δ5,85 ppm (10H, s), y la concentración fue de 0,012 mmol/g. En cuanto a IV-4, se pudo observar un pico capaz de asignarse al grupo metileno a δ8,49 ppm (2H, s), un pico capaz de asignarse al anillo de ciclopentadienilo a δ5,85 ppm (10H, s) y un pico capaz de asignarse al grupo de dimetilaluminio a δ-0,11 ppm (6H, s), y la concentración fue de 0,304 mmol/g. La concentración de IV-6 obtenida de los resultados del análisis de ¹H-NMR y del análisis de absorción atómica fue de 0,163 mmol/g. A partir de las concentraciones de los Compuestos de Titanio IV-1 a IV-6, la pureza fue del 56,0% y de la cantidad de líquido químico cargado la relación Al/Ti fue de 2,00.

En el presente Ejemplo de Referencia 2, todos los R¹ a R¹⁰ en IV-1 a IV-6 representan un átomo de hidrógeno.

Ejemplos

La presente invención se describe en mayor detalle mediante referencia a los Ejemplos, etc., pero debe interpretarse que la presente invención no está limitada de ningún modo por tales Ejemplos, etc. El término "MPaG" significa presión manométrica. Además, los productos químicos utilizados son los siguientes. La producción de un polímero en cada uno de los Ejemplos de Producción se realizó en una atmósfera de gas nitrógeno a menos que se indique lo contrario.

Ciclohexano: Se usó uno que se obtuvo por deshidratación mediante Tamices Moleculares 3A y borboteo con un gas nitrógeno.

Sec-butillitio: Se utilizó una solución de ciclohexano de 1,32 mmol/g de sec-butillitio.

N, N, N', N'-Tetrametiletilendiamina: Se usó uno que se obtuvo por deshidratación mediante alúmina activada neutra y borboteo con gas nitrógeno, seguido de dilución con ciclohexano para usar en la polimerización.

Tetrahidrofurano: Se usó uno que se obtuvo por deshidratación mediante alúmina activada neutra y borboteo con gas nitrógeno, seguido de dilución con ciclohexano para usar en la polimerización.

- 5 Butadieno, isopreno y una mezcla de butadieno e isopreno: Cada uno se obtuvo por eliminación de la humedad y un inhibidor de la polimerización mediante Tamices Moleculares 3A y se usó alúmina activada neutra en una atmósfera de nitrógeno.

Estireno: Se usó uno que se obtuvo por eliminación de la humedad y un inhibidor de la polimerización con alúmina activada neutra y borboteo con gas nitrógeno.

- 10 Compuesto de silano (II):

Polimetilhidrosiloxano 1 (fabricado por Sigma-Aldrich, peso molecular promedio en número: 1,700 a 3.200)

Polimetilhidrosiloxano 2 (fabricado por Sigma-Aldrich, peso molecular promedio en número: 390)

Cada uno se obtuvo por borboteo con gas nitrógeno, seguido de dilución con ciclohexano para usar en la polimerización.

- 15 Compuesto organometálico (I):

En cuanto al Líquido Catalizador A producido en el Ejemplo de Referencia 1, se usó para la reacción uno que se obtuvo tras haber ingresado en un recipiente blindado y almacenarse en una atmósfera de nitrógeno a $8 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 5 a 30 días; el momento en el que finalizó la preparación del Líquido Catalizador A se definió como día 0 de almacenamiento.

- 20 En cuanto al Líquido Catalizador B producido en el Ejemplo de Referencia 2, se usó para la reacción uno que se obtuvo tras haber ingresado en un recipiente blindado y almacenarse en una atmósfera de nitrógeno a $8 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 2 días; el momento en el que finalizó la preparación del Líquido Catalizador B se definió como día 0 de almacenamiento.

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 1

- 25 Después de purgar el interior de un autoclave de 10l de volumen hecho de HASTELLOY (marca registrada), equipado con un termómetro, un calentador eléctrico, un agitador de inducción electromagnética y un puerto de muestreo, con gas nitrógeno, se agregaron 5.291,0 g de ciclohexano y 2,529 g de una solución de ciclohexano de 1,33 mmol/g de sec-butillitio (3,364 mmol como sec-butillitio), y la temperatura se elevó a 50°C durante 30 minutos mientras se agitaba a 500 rpm. Posteriormente, se agregaron colectivamente 99,1 g (951,33 mmol) de estireno al autoclave, la presión se incrementó a 0,3 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de $53 \pm 3^\circ\text{C}$ durante una hora. Posteriormente, se agregaron 5,248 g de una solución de ciclohexano de 0,29 mmol/g de N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina (1,535 mmol como N, N', N'-tetrametiletilendiamina) en el autoclave y adicionalmente se agregaron 389,4 g (7.198,1 mmol) de butadieno en el autoclave durante 10 minutos. La presión se incrementó a 0,4 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de $53 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 3 horas.
- 30 Posteriormente, se agregaron colectivamente 99,1 g (951,33 mmol) de estireno al autoclave, la presión se incrementó a 0,5 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de $53 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 1,5 horas, lo que permitió obtener un líquido mezclado de reacción que contenía un polímero vivo.

- Después de disminuir la presión del gas nitrógeno en el líquido mezclado de reacción a 0,1 MPaG, la presión se incrementó a 1,0 MPaG mediante gas hidrógeno, y los contenidos se trataron a una temperatura del líquido de $53 \pm 3^\circ\text{C}$ durante una hora, lo que permitió obtener 5.886,3 g de una solución que contiene el Polímero A (en adelante "Solución de Polímero A"). En vista del hecho de que el contenido del Polímero A fue 587,5 g, la concentración del Polímero A en la Solución de Polímero A fue 9,98% en masa, la concentración del átomo de litio fue 0,5256 mmol/kg de la cantidad utilizada de sec-butillitio, y el contenido de unidades de butadieno en el Polímero A fue 66,3% en masa a partir de las cantidades utilizadas de butadieno y estireno.
- 40

- 45 Se agregaron 5 g de acetona a 5 g de la Solución de Polímero A, y se agregó más metanol para depositar y recuperar el Polímero A, y posteriormente se secó a 60°C durante una hora para adquirir el Polímero A. El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de peso molecular Mw/Mn del Polímero A expresados en términos de poliestireno estándar medido se determinaron mediante cromatografía por permeación en gel (en adelante, "GPC"), y las proporciones de contenido de los modos de enlace del dieno conjugado (unidad de enlace 1,2 y unidad de enlace 1,4 en la unidad de butadieno; y unidad de enlace 1,2, unidad de enlace 3,4 y unidad de enlace 1,4 en la unidad de isopreno en los Ejemplos de Producción mencionados posteriormente, según corresponda) se determinaron mediante análisis por $^1\text{H-NMR}$. Las condiciones de medición son las siguientes.
- 50

[Análisis GPC]

Aparato: Sistema HLC-8320GPC EcoSEC, fabricado por Tosoh Corporation

Muestra: Una solución de 5 mg de un polímero disuelto en 10 ml de tetrahidrofurano.

Cantidad de muestra en inyección: 1 μ L

5 Columna: TSKgel SuperHZ4000, fabricado por Tosoh Corporation (diámetro interior: 4,6 mm, longitud: 150 mm)

Temperatura de columna: 40°C

Eluyente: Tetrahidrofurano

Caudal de eluyente: 1,0 mL/mi

Detector: Detector UV (longitud de onda de detección: 254 nm)

10 Curva de calibración: Preparado mediante el uso de poliestireno estándar

Como resultado del análisis GPC, el peso molecular promedio en peso M_w fue 303.100, y la distribución de peso molecular M_w/M_n fue 1,06.

[Análisis $^1\text{H-NMR}$]

Aparato: AVANCE III 600 USPlus, fabricado por Bruker BioSpin

15 Muestra: Una solución de 50 mg de un polímero disuelto en 1,0 g de cloroformo de deuterio.

Sustancia estándar: Tetrametilsilano

Temperatura de medición: 32°C (305K)

Número acumulado: 256 veces

20 Se calculó una proporción [grado de vinilación (%)] de las unidades de enlace ramificado (unidad de enlace 1,2 y unidad de enlace 3,4) con respecto a una cantidad molar total de los dienos conjugados contenidos en el polímero de acuerdo con la siguiente expresión numérica 3. Grado de vinilación% = $100 \times \text{Cantidad molar de unidades de enlace ramificado} / \text{Cantidad molar total de dienos conjugados}$

Imagen disponible en "Documento original"

25 Desde los valores de área de pico de δ 4,8 a 5,1 ppm (2H) que pueden asignarse a la unidad de enlace 1,2-butadieno y un pico de δ 5,2 a 5,5 ppm (2H) que puede asignarse a la unidad de enlace 1,4-butadieno, el grado de vinilación del Polímero A fue 38,5%.

EJEMPLO 1

30 El interior de un autoclave de 3l de volumen hecho de SUS316, equipado con un termómetro, un calentador eléctrico, un agitador de inducción electromagnética, un puerto de suministro de hidrógeno, un puerto de suministro de Solución de Polímero A, una botella de presión de vidrio de 10 ml y un puerto de muestreo se purgó con gas hidrógeno, 750 g de la Solución de Polímero A (que contiene 73,866 g del Polímero A) se puso bajo presión mediante gas hidrógeno, y la temperatura se elevó a 75°C durante aproximadamente 20 minutos mientras se agitaba a 500 rpm. Se agregaron 15.684 g de una solución obtenida al diluir polimetilhidrosiloxano 1 con ciclohexano en una cantidad de 0,0742 mmol/g como contenido de átomo de silicio (1,164 mmol como átomo de silicio); la presión se incrementó a 0,8 MPaG mediante gas hidrógeno; posteriormente, 15,950 g de una solución obtenida mediante la dilución del Líquido Catalizador A con ciclohexano en una proporción de 2.89×10^{-4} mmol/g como un átomo de titanio (4.61×10^{-3} mmol como átomo de titanio) se puso bajo presión mediante gas hidrógeno suministrado desde una botella de presión de vidrio de 10 ml; y la temperatura del líquido se controló a un rango de $75 \pm 2^\circ\text{C}$ mientras se suministraba hidrógeno para mantener la presión interna del autoclave a 1,0 MPaG, para realizar así la reacción de hidrogenación.

40 En el sistema de reacción inmediatamente posterior al suministro del Líquido Catalizador A, había 73,866 g del Polímero A y 890.0 mmol del enlace doble carbono-carbono basado en la unidad de butadieno, 0,420 mmol del átomo de litio, $4,61 \times 10^{-3}$ mmol del átomo de titanio, $4,47 \times 10^{-3}$ mmol del átomo de aluminio y 1,164 mmol del átomo de silicio. Es decir, la cantidad de uso del átomo de titanio por 1 mol del enlace doble carbono-carbono basado en la unidad de butadieno fue $5,18 \times 10^{-3}$ mmol; la cantidad de uso del átomo de titanio en relación con el Polímero A fue 3,0 ppm; la relación átomo de litio/átomo de titanio (en adelante, "relación Li/Ti") fue 91,1; la relación Al/Ti fue 0,97; y la relación átomo de silicio/ átomo de titanio (en adelante, "relación Si/Ti") fue 252,5.

El grado de avance de la reacción de hidrogenación se analizó de la siguiente manera. Es decir, el momento en que

se completó el suministro del Líquido Catalizador A al sistema de reacción se definió como el minuto 0 del comienzo de la reacción, y después de 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas, 7 horas y 9 horas, respectivamente, se tomaron muestras de 5 g del líquido de reacción; se agregaron 5 g de acetona y metanol adecuadamente para depositar y recuperar el Polímero A durante la reacción de hidrogenación; el espectro de $^1\text{H-NMR}$ de una solución obtenida al disolver 50 mg del Polímero A recuperado en 1 g de cloroformo de deuterio se midió de la misma manera que el Polímero A; y el contenido de un enlace doble carbono-carbono no hidrogenado se determinó cuantitativamente a partir de un valor integrado de picos de $\delta 4,8$ a $5,1$ ppm que pueden asignarse a la unidad de enlace basada en 1,2-butadieno y $\delta 5,2$ a $5,5$ ppm que pueden asignarse a la unidad de enlace basada en 1,4-butadieno. La Tabla 1 muestra un cambio en el tiempo de la tasa de hidrogenación.

10 Se observó simultáneamente un cambio del valor integrado de los picos a aproximadamente $\delta 6,2$ a $7,5$ ppm que puede asignarse al átomo de hidrógeno unido al anillo aromático de estireno. Sin embargo, no se detectó ningún cambio.

EJEMPLO 2

15 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, la cantidad de uso de la solución obtenida al diluir el Líquido Catalizador A con ciclohexano en una cantidad de $2,89 \times 10^{-4}$ mmol/g como átomo de titanio (en adelante, "Líquido Diluido del Líquido Catalizador A") se cambió de 15,950 g a 5,137 g ($1,48 \times 10^{-3}$ mmol como átomo de titanio); y la cantidad de uso de la solución obtenida al diluir polimetilhidrosiloxano 1 con ciclohexano en una cantidad de 0,0742 mmol/g como contenido de átomo de silicio (en adelante, "Líquido Diluido del Compuesto de Silano") se cambió de 15,684 g a 5,051 g (0,375 mmol como átomo de silicio).

20 En el sistema de reacción inmediatamente posterior al inicio de la reacción de hidrogenación, había 73,866 g del Polímero A y 890.0 mmol del enlace doble carbono-carbono basado en la unidad de butadieno, 0,420 mmol del átomo de litio, $1,48 \times 10^{-3}$ mmol del átomo de titanio, $1,43 \times 10^{-3}$ mmol del átomo de aluminio y 0,375 mmol del átomo de silicio. Es decir, la cantidad de uso del átomo de titanio por 1 mol del enlace doble carbono-carbono basado en la unidad de butadieno fue $1,67 \times 10^{-3}$ mmol, y la cantidad de uso del átomo de titanio en relación con el Polímero A fue 1,0 ppm. La relación Li/Ti, la relación Al/Ti, la relación Si/Ti y la tasa de hidrogenación se muestran en la Tabla 1.

25 EJEMPLO 3

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, la cantidad de uso del Líquido Diluido del Líquido Catalizador A se cambió de 15,950 g a 39,878 g ($1,15 \times 10^{-2}$ mmol como átomo de titanio); y la cantidad de uso del Líquido Diluido del Compuesto de Silano 1 se cambió de 15,684 g a 39,210 g (2,909 mmol como átomo de silicio).

30 En el sistema de reacción inmediatamente posterior al inicio de la reacción de hidrogenación, había 73,866 g del Polímero A y 890.0 mmol del enlace doble carbono-carbono basado en la unidad de butadieno, 0,420 mmol del átomo de litio, $1,15 \times 10^{-2}$ mmol del átomo de titanio, $1,11 \times 10^{-2}$ mmol del átomo de aluminio y 2,909 mmol del átomo de silicio. Es decir, la cantidad de uso del átomo de titanio por 1 mol del enlace doble carbono-carbono basado en la unidad de butadieno fue $1,29 \times 10^{-2}$ mmol, y la cantidad de uso del átomo de titanio en relación con el Polímero A fue 7,5 ppm. La relación Li/Ti, la relación Al/Ti, la relación Si/Ti y la tasa de hidrogenación se muestran en la Tabla 1.

35 EJEMPLO 4

40 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 3, excepto que en el Ejemplo 3, el Líquido Diluido del Compuesto de Silano 1 se agregó no antes de suministrar el Líquido Diluido del Líquido Catalizador A 2 horas después del comienzo de la reacción. Es decir, el átomo de silicio no existía en el sistema de reacción en un intervalo de 0 a 2 horas de la reacción y, una vez transcurridas 2 horas desde el comienzo de la reacción, había 2,909 mmol del átomo de silicio. La relación Li/Ti, la relación Al/Ti, la relación Si/Ti y la tasa de hidrogenación se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

45 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 3, excepto que en el Ejemplo 3, no se agregó el Líquido Diluido del Compuesto de Silano 1. La relación Li/Ti, la relación Al/Ti, la relación Si/Ti y la tasa de hidrogenación se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

50 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, la cantidad de uso del Líquido Diluido del Líquido Catalizador A se cambió de 15,950 g a 79,986 g ($2,31 \times 10^{-2}$ mmol como átomo de titanio); y no se agregó el Líquido Diluido del Compuesto de Silano 1. La relación Li/Ti, la relación Al/Ti, la relación Si/Ti y la tasa de hidrogenación se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, la cantidad de uso del Líquido Diluido del Líquido Catalizador A se cambió de 15,950 g a 39,878 g ($1,15 \times 10^{-2}$ mmol como átomo de titanio); 2 horas después del comienzo de la reacción, 39,878 g ($1,15 \times 10^{-2}$ mmol como átomo de titanio) del Líquido Diluido del Líquido

Catalizador A se suministraron adicionalmente en el sistema de reacción; y el Líquido Diluido del Compuesto de Silano 1 no fue agregado. La relación Li/Ti, la relación Al/Ti, la relación Si/Ti y la tasa de hidrogenación se muestran en la

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Contenido de Ti (ppm)		3,0	1,0	7,5	7,5	7,5	15,0	0 a 2 hs: 7.5 2 a 4 hs: 15,0
Relación Li/Ti		91,1	282,9	36,4	36,4	36,4	18,2	0 a 2 hs: 36.4 2 a 4 hs: 18,2
Relación Al/Ti		0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
Relación Si/Ti		252,5	252,4	252,4	2 a 4 hs: 2 a 4 hs: 252	-	-	
Tasa de hidrogenación (%)	15 min.	8,3	3,8	17,4	13,6	13,4	45,9	15,7
	30 min.	17,7	5,6	45,6	25,2	25,6	86,5	27,8
	1 h	40,9	10,9	97,6	52,1	52,1	88,0	53,3
	2 h	97,0	22,2	99,7	88,9	88,7	88,7	90,0
	4 h	99,3	54,5	99,7	91,6	89,5	89,3	90,5
	6 h		94,5	-	-	-	-	-
	9 h		98,6	-	-	-	-	-

5 Temperatura de reacción de hidrogenación: 75°C, presión de gas hidrógeno: 1,0 MPaG

Se observa en los Ejemplos 1 a 3 que al hacer que el compuesto de silano (II) coexista en el compuesto organometálico (I) y realizar la reacción de hidrogenación, incluso cuando la concentración de titanio es extremadamente baja, es posible impulsar la reacción con una actividad alta hasta un grado cercano al 100%. En el Ejemplo 1, la tasa de hidrogenación alcanzó el 99,3% durante un tiempo de reacción de 4 horas, y en el Ejemplo 2, la tasa de hidrogenación alcanzó el 98,6% durante un tiempo de reacción de 9 horas.

Por otro lado, en los Ejemplos Comparativos en los que el compuesto de silano (II) no fue coexistente, no solo la actividad de la reacción de hidrogenación es pobre, sino que la reacción no se puede impulsar. En el Ejemplo Comparativo 1, transcurridas 2 horas desde el inicio de la reacción, el avance de la reacción de hidrogenación alcanza un límite, y la tasa de hidrogenación se limita al 89,5% durante un tiempo de reacción de 4 horas. En el Ejemplo Comparativo 2, sin embargo, la concentración de titanio es 15 veces mayor que la del Ejemplo 2, el avance de la reacción de hidrogenación alcanza un límite y la tasa de hidrogenación se limita a 89,3% durante un tiempo de reacción de 4 horas. En el Ejemplo Comparativo 3, 2 horas después del comienzo de la reacción, se suministró adicionalmente el compuesto organometálico (I) para realizar la reacción de hidrogenación, pero la tasa de hidrogenación no mejora sustancialmente.

Se observa que en el Ejemplo 4, 2 horas después del comienzo de la reacción, se agrega el compuesto de silano (II), la tasa de hidrogenación se mejora un 2,7% durante un periodo de reacción de 2 a 4 horas en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, y el compuesto de silano acelera la reacción de hidrogenación.

EJEMPLO 5

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1 se utilizó una solución obtenida al diluir el Líquido Catalizador B con ciclohexano en una cantidad de $2,89 \times 10^{-4}$ mmol/g como un átomo de titanio en una cantidad de 15,95 g ($4,61 \times 10^{-3}$ mmol como átomo de titanio) en lugar de 15,95 g ($4,62 \times 10^{-3}$ mmol como átomo de titanio) del Líquido Diluido del Líquido Catalizador A. La relación Al/Ti fue 2,00. La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 2.

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 2

En el Ejemplo de Producción 1, después de disminuir la presión del gas nitrógeno en el líquido mixto de reacción que contenía el polímero vivo a 0,1 MPaG, se agregaron 7,748 g de una solución de ciclohexano que contenía un 1% en masa de etanol (1,682 mmol como etanol), la presión luego se aumentó a 1,0 MPaG mediante gas hidrógeno, y los contenidos se trataron a una temperatura del líquido de $53 \pm 3^\circ\text{C}$ durante una hora, lo que permitió obtener 5.886,3 g de una solución que contiene el Polímero B (en adelante "Solución de Polímero B"). Una relación molar del átomo de

litio derivado de sec-butillitio (3,364 mmol) utilizado para la polimerización a etanol (1,682 mmol) fue 0,50.

EJEMPLO 6

5 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, se utilizaron 750 g de la Solución de Polímero B (que contiene 73,866 g del Polímero B) en lugar de 750 g de la Solución de Polímero A (que contiene 73,866 g del Polímero A). La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 2.

EJEMPLO 7

10 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1 se utilizó una solución obtenida al diluir polimetilhidrosiloxano 2 con ciclohexano en una cantidad de 0,0742 mmol/g en forma de un átomo de silicio en una cantidad de 15,684 g (1,164 mmol como átomo de silicio) en lugar de 15,684 g (1,164 mmol como átomo de silicio) del Líquido Diluido del Compuesto de Silano 1. La relación Si/Ti fue 1. La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 2.

EJEMPLO 8

15 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, la cantidad de uso del Líquido Diluido del Compuesto de Silano se cambió de 15,684 g a 7,960 g (0,591 mmol como átomo de silicio). La relación Si/Ti fue 128,1. La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 2.

EJEMPLO 9

20 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, la cantidad de uso del Líquido Diluido del Compuesto de Silano se cambió de 15,684 g a 31,368 g (2,328 mmol como átomo de silicio). La relación Si/Ti fue 504,9. La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 2.

EJEMPLO 10

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, la reacción de hidrogenación se realizó mientras se suministra hidrógeno para mantener la presión interna del autoclave a 3,0 MPaG. La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 2.

EJEMPLO 11

25 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, la reacción de hidrogenación se realizó para mantener la temperatura del líquido a $82 \pm 2^\circ\text{C}$. La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 2.

EJEMPLO 12

30 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, la reacción de hidrogenación se realizó para mantener la temperatura del líquido a $65 \pm 2^\circ\text{C}$. La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	
Temperatura (°C)	75	75	75	75	75	75	75	85	65	
Presión (MPaG)	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	1,0	3,0	1,0	1,0	
Solución de polímero	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
Contenido de Ti (ppm)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	
Relación Li/Ti	90,9	90,9	90,9	90,9	90,9	90,9	90,9	90,9	90,9	
Relación Al/Ti	0,97	2,00	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	
Relación Si/Ti	252,5	252,5	252,5	252,5	128,1	504,9	252,5	252,5	252,5	
Tasa de hidrogenación (%)	15 min.	8,3	5,3	8,9	5,4	6,6	7,9	14,9	14,2	-
	30 min.	17,7	10,7	12,8	10,9	15,2	16,9	27,5	26,4	5,3
	1 h	40,9	22,5	26,1	21,4	32,1	39,7	61,0	86,1	12,6
	2 h	97,0	58,3	87,5	45,1	95,3	97,4	93,8	95,2	28,7
	4 h	99,3	96,1	99,4	93,4	99,3	99,4	97,4	99,1	94,0
	5 h	-	98,1	-	95,4	-	-	-	-	-
	6 h	-	-	-	97,0	-	-	99,1	-	99,0
	7 h	-	-	-	98,3	-	-	-	-	-

5 Se observa a partir de los resultados del Ejemplo 5 que incluso si se usa el líquido catalizador en el método de producción de la presente invención sin aislar el compuesto organometálico (I), la reacción de hidrogenación deseada transcurre sin ningún problema.

Se observa a partir de los resultados del Ejemplo 6 que el método de producción de la presente invención también se puede aplicar al polímero en el que al menos una parte del polímero vivo está terminado por una molécula de hidrógeno.

10 Se observa a partir de los resultados de los Ejemplos 7 a 9 que el método de producción de la presente invención se puede aplicar a la clase de compuesto de silano (II) en una amplia relación Si/Ti.

Se observa a partir de los resultados de los Ejemplos 10 a 12 que el método de producción de la presente invención permite lograr una alta tasa de hidrogenación en un amplio intervalo de presión de hidrógeno y un intervalo de temperatura de reacción.

15 EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 3

Después de purgar el interior de un autoclave de 3l de volumen hecho de SUS316, equipado con un termómetro, un calentador eléctrico, un agitador de inducción electromagnética y un puerto de muestreo, con gas nitrógeno, se agregaron 2.070,0 g de ciclohexano y 0,774 g de una solución de ciclohexano de 1,33 mmol/g de sec-butillitio (1,030 mmol como sec-butillitio), y la temperatura se elevó a 50°C durante 30 minutos mientras se agitaba a 500 rpm. Posteriormente, se agregaron colectivamente 30,5 g (292,89 mmol) de estireno al autoclave, la presión se incrementó a 0,3 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante una hora. Posteriormente, se agregaron 2,375 g de una solución de ciclohexano de 13,87 mmol/g de tetrahidrofurano (32,936 mmol como tetrahidrofurano) en el autoclave y adicionalmente se agregaron 117,8 g (2.177,8 mmol) de butadieno en el autoclave durante 10 minutos. La presión se incrementó a 0,4 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante 3 horas. Posteriormente, se agregaron colectivamente 30,5 g (292,89 mmol) de estireno al autoclave, la presión se incrementó a 0,5 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante 1,5 horas, lo que permitió obtener un líquido mezclado de reacción que contenía un polímero vivo.

Después de disminuir la presión del gas nitrógeno en el líquido mezclado de reacción a 0,1 MPaG, la presión se incrementó a 1,0 MPaG mediante gas hidrógeno, y los contenidos se trataron a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante una hora, lo que permitió obtener 1.794,5 g de una solución que contiene el Polímero C (en adelante "Solución de Polímero C"). En vista del hecho de que el contenido del Polímero C fue 178,8 g, la concentración del Polímero C en la Solución de Polímero C fue 9,97% en masa, la concentración del átomo de litio fue 0,5741 mmol/kg de la cantidad utilizada de sec-butillitio, y el contenido de unidades de butadieno en el Polímero C fue 65,9% en masa a partir de las cantidades utilizadas de butadieno y estireno.

El análisis de GPC y el análisis de ¹H-NMR del Polímero C se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1. Como resultado, el peso molecular promedio en peso fue de 268.500; la distribución del peso molecular fue de 1,059; y de los valores de área de pico de δ84,8 a 5,1 ppm que pueden asignarse a la unidad de enlace 1,2-butadieno y un pico de δ5,2 a 5,5 ppm que puede asignarse a la unidad de enlace de butadieno, el grado de vinilación del Polímero C fue 35,2%.

EJEMPLO 13

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, se utilizaron 750 g de la Solución de Polímero C (que contiene 74,775 g del Polímero C) en lugar de 750 g de la Solución de Polímero A (que contiene 73,866 g del Polímero A). La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 3.

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 4

Después de purgar el interior de un autoclave de 3l de volumen hecho de SUS316, equipado con un termómetro, un calentador eléctrico, un agitador de inducción electromagnética y un puerto de muestreo, con gas nitrógeno, se agregaron 2.070,0 g de ciclohexano y 0,762 g de una solución de ciclohexano de 1,33 mmol/g de sec-butillitio (1,014 mmol como sec-butillitio), y la temperatura se elevó a 50°C durante 30 minutos mientras se agitaba a 500 rpm. Posteriormente, se agregaron colectivamente 60,42 g (580,16 mmol) de estireno al autoclave, la presión se incrementó a 0,3 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante 2 horas. Posteriormente, se agregaron 1,531 g de una solución de ciclohexano de 0,29 mmol/g de N, N, N', N'-tetrametiletildiamina (0,444 mmol como N, N', N'-tetrametiletildiamina) en el autoclave y adicionalmente se agregaron 117,8 g (2.177,8 mmol) de butadieno en el autoclave durante 10 minutos. La presión se incrementó a 0,4 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante 3 horas. La presión se incrementó a 0,5 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante 1,5 horas, lo que permitió obtener un líquido mezclado de reacción que contenía un polímero vivo.

Después de disminuir la presión del gas nitrógeno en el líquido mezclado de reacción a 0,1 MPaG, la presión se incrementó a 1,0 MPaG mediante gas hidrógeno, y los contenidos se trataron a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante una hora, lo que permitió obtener 1.793,1 g de una solución que contiene el Polímero D (en adelante "Solución de Polímero D"). En vista del hecho de que el contenido del Polímero D fue 178,2 g, la concentración del Polímero D en la Solución de Polímero D fue 9,94% en masa, la concentración del átomo de litio fue 0,5654 mmol/kg de la cantidad utilizada de sec-butillitio, y el contenido de unidades de butadieno en el Polímero D fue 66,1% en masa a partir de las cantidades utilizadas de butadieno y estireno.

El análisis de GPC y el análisis de ¹H-NMR del Polímero D se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1. Como resultado, el peso molecular promedio en peso fue de 298.300; la distribución del peso molecular fue de 1,057; y de los valores de área de pico de δ84,8 a 5,1 ppm que pueden asignarse a la unidad de enlace 1,2-butadieno y un pico de δ5,2 a 5,5 ppm que puede asignarse a la unidad de enlace de butadieno, el grado de vinilación del Polímero D fue 37,4%.

EJEMPLO 14

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, se utilizaron 750 g de la Solución de Polímero D (que contiene 74,550 g del Polímero D) en lugar de 750 g de la Solución de Polímero A (que contiene 73,866 g del Polímero A). La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 3.

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 5

Después de purgar el interior de un autoclave de 3l de volumen hecho de SUS316, equipado con un termómetro, un calentador eléctrico, un agitador de inducción electromagnética y un puerto de muestreo, con gas nitrógeno, se agregaron 2.070,0 g de ciclohexano y 3,005 g de una solución de ciclohexano de 1,33 mmol/g de sec-butillitio (3,996 mmol como sec-butillitio), y la temperatura se elevó a 50°C durante 30 minutos mientras se agitaba a 500 rpm. Posteriormente, se agregaron colectivamente 30,5 g (292,89 mmol) de estireno al autoclave, la presión se incrementó a 0,3 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante una hora. Se añadieron 117,8 g (2.177,8 mmol) de butadieno en el autoclave durante 10 minutos. La presión se incrementó a 0,4 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante 3 horas. Posteriormente, se agregaron colectivamente 30,5 g (292,89 mmol) de estireno al autoclave, la presión se incrementó a 0,5 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante 1,5 horas, lo que permitió obtener un líquido mezclado de reacción que contenía un polímero vivo.

Después de disminuir la presión del gas nitrógeno en el líquido mezclado de reacción a 0,1 MPaG, la presión se incrementó a 1,0 MPaG mediante gas hidrógeno, y los contenidos se trataron a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante una hora, lo que permitió obtener 1.794,3 g de una solución que contiene el Polímero E (en adelante "Solución de Polímero E"). En vista del hecho de que el contenido del Polímero E fue 178,8 g, la concentración del Polímero E en la Solución de Polímero E fue 9,96% en masa, la concentración del átomo de litio fue 2,227 mmol/kg de la cantidad utilizada de sec-butillitio, y el contenido de unidades de butadieno en el Polímero E fue 65,9% en masa a partir de las cantidades utilizadas de butadieno y estireno.

El análisis de GPC y el análisis de ¹H-NMR del Polímero E se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1. Como resultado, el peso molecular promedio en peso fue de 75.700; la distribución del peso molecular fue de 1,027; y de los valores de área de pico de δ84,8 a 5,1 ppm que pueden asignarse a la unidad de enlace 1,2-butadieno y un pico de δ5,2 a 5,5 ppm que puede asignarse a la unidad de enlace de butadieno, el grado de vinilación del Polímero E fue 7,7%.

EJEMPLO 15

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo 1, se utilizaron 750 g de la Solución de Polímero E (que contiene 74,700 g del Polímero E) en lugar de 750 g de la Solución de Polímero A (que contiene 73,866 g del Polímero A). La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 3.

EJEMPLO DE PRODUCCIÓN 6

Después de purgar el interior de un autoclave de 3l de volumen hecho de SUS316, equipado con un termómetro, un calentador eléctrico, un agitador de inducción electromagnética y un puerto de muestreo, con gas nitrógeno, se agregaron 2.070,0 g de ciclohexano y 0,784 g de una solución de ciclohexano de 1,33 mmol/g de sec-butillitio (1,043 mmol como sec-butillitio), y la temperatura se elevó a 50°C durante 30 minutos mientras se agitaba a 500 rpm. Posteriormente, se agregaron colectivamente 30,1 g (297,53 mmol) de estireno al autoclave, la presión se incrementó a 0,3 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 53 ± 3°C durante una hora. Posteriormente, la temperatura del líquido se elevó a 80 ± 3°C durante 10 minutos y, posteriormente, se añadió una mezcla de 80,7 g (1.491,6 mmol) de butadieno y 39,5 g (580,0 mmol) de isopreno en el autoclave durante 10 minutos. La presión se incrementó a 0,4 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 80 ± 3°C durante 2 horas. Posteriormente, se agregaron colectivamente 31,0 g (297,05 mmol) de estireno al autoclave, la presión se incrementó a 0,5 MPaG mediante gas nitrógeno y la reacción se realizó a una temperatura del líquido de 80 ± 3°C durante 1,5 horas, lo que permitió obtener un líquido mezclado de reacción que contenía un polímero vivo.

Después de disminuir la presión del gas nitrógeno en el líquido mezclado de reacción a 0,1 MPaG, la presión se incrementó a 1,0 MPaG mediante gas hidrógeno, y los contenidos se trataron a una temperatura del líquido de 80 ± 3°C durante una hora, lo que permitió obtener 1.818,8 g de una solución que contiene el Polímero F (en adelante "Solución de Polímero F"). En vista del hecho de que el contenido del Polímero F fue 182,1 g, la concentración del Polímero F en la Solución de Polímero F fue 10,91% en masa, la concentración del átomo de litio fue 0,5372 mmol/kg de la cantidad utilizada de sec-butillitio, y el contenido de unidades de butadieno en el Polímero F fue 40,91% en masa y el contenido de isopreno del Polímero F fue 24,35% en masa.

El análisis de GPC y el análisis de ¹H-NMR del Polímero F se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1. Como resultado, el peso molecular promedio en peso fue 338,900; la distribución de peso molecular fue 1,085; y de los valores de área de pico δ55,5 a 5,4 ppm que pueden asignarse a la unidad de enlace 1,2-butadieno, un pico de δ5,2 a 5,5 ppm que puede asignarse a la unidad de enlace de butadieno, un pico de δ5,7 a 6,0 ppm que puede asignarse a la unidad de enlace 1,2-isopreno, un pico de δ54,5 a 4,8 ppm que puede asignarse a la unidad de enlace de 3,4-isopreno, y un pico δ5,0 a 5,2 ppm que puede asignarse a la unidad de enlace 1,4-isopreno, el grado de vinilación del Polímero F fue 8,1%.

EJEMPLO 16

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 750 g de la Solución de Polímero F (que contiene 75,075 g del Polímero F) en lugar de 750 g de la Solución de Polímero A (que contiene 73,866 g del Polímero A); se utilizaron 8,019 g de una solución obtenida al diluir el Líquido Catalizador A con ciclohexano en una cantidad de 0,0139 mmol/g como átomo de titanio (0,11111 mmol como átomo de titanio) en lugar de 15,950 g del Líquido Diluido del Líquido Catalizador A; se utilizó una solución obtenida al diluir polimetilhidrosiloxano 1 con ciclohexano en una cantidad de 16,631 mmol/g como un contenido de átomos de silicio en una cantidad de 1,676 g (que contenía 27,874 mmol como átomo de silicio) en lugar de 15,684 g del Líquido Diluido del Compuesto de Silano 1; la temperatura se cambió a 10 ± 5°C; y la presión se cambió a 3,0 MPaG.

En el sistema de reacción inmediatamente posterior al suministro del Líquido Catalizador A, había 75,075 g del Polímero F y 825.4 mmol del enlace doble carbono-carbono basado en las unidades de butadieno y de isopreno, 0,424 mmol del átomo de litio, 0,0139 mmol del átomo de titanio, 0,0135 mmol del átomo de aluminio y 16,631 mmol del átomo de silicio. La cantidad de uso del átomo de titanio por 1 mol del enlace doble carbono-carbono basado en las unidades de dieno conjugado (una cantidad total de la unidad de butadieno y la unidad de isopreno) fue 0,1347 mmol; la cantidad de uso del átomo de titanio con respecto al Polímero F fue de 71,8 ppm; la relación Li/Ti fue de 3,82; la relación Al/Ti fue 0,97; y la relación Si/Ti fue 250,8. La tasa de hidrogenación se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	
Solución de polímero	A	C	D	E	F	
Mw	303.100	268.500	298.300	75.700	338.900	
Mw/Mn	1,06	1,06	1,06	1,03	1,09	
Contenido St (%p)	33,7	34,1	33,9	34,1	34,7	
Contenido BD (%p)	66,3	65,9	66,1	65,9	40,9	
Contenido IP (%p)	-	-	-	-	24,4	
Grado de vinilación (%)	38,5	35,2	37,4	7,7	8,07	
Temperatura (°C)	75	75	75	75	100	
Presión (MPaG)	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	
Contenido de Ti (ppm)	3,0	3,0	3,0	3,0	71,8	
Relación Li/Ti	90,9	91,7	91,0	358,1	3,82	
Relación AIM	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	
Relación Si/Ti	252,5	252,5	252,5	252,5	250,8	
Tasa de hidrogenación (%)	15 min.	8,3	9,26	4,6	80,5	71,2
	30 min.	17,7	17,2	10,0	88,7	79,1
	1 h	40,9	35,1	21,7	96,7	90,7
	2 h	97,0	95,5	52,9	99,0	95,7
	4 h	99,3	98,8	96,2	-	97,0
	6 h	-	-	98,1	-	-

St: Estireno, DB: butadieno, IP: isopreno

5 De los resultados de los Ejemplos 1, 13 y 15 se observa que se puede lograr una alta tasa de hidrogenación al producir un polímero, para controlar el modo de enlace del dieno conjugado, en el caso de hacer o no hacer que una base de Lewis coexista y además en varias soluciones de polímeros en las que se cambia el tipo de base de Lewis.

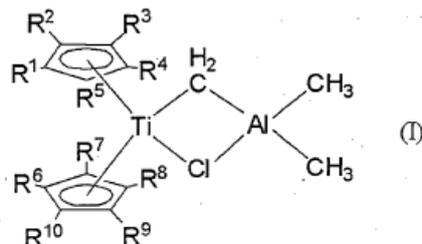
Se observa a partir de los resultados de los Ejemplos 14 a 16 que incluso en el caso de usar un polímero de cualquier tipo que contenga una unidad de dieno conjugado, se puede lograr un alto grado de hidrogenación.

10 De conformidad con la presente invención, en vista del hecho de que en la ocasión de usar el compuesto de metalociclo de tipo Tebbe como catalizador de hidrogenación e hidrogenar selectivamente el doble enlace carbono-carbono en base a la unidad estructural de dieno conjugado del polímero conjugado de base de dieno para producir un polímero hidrogenado, se puede lograr una alta tasa de hidrogenación mediante una pequeña cantidad de uso a un nivel que no requiera un proceso de descalcificación del catalizador, un polímero hidrogenado puede producirse ventajosamente a nivel industrial. El sistema catalítico de hidrogenación que se usa en el método de producción de la presente invención tiene una actividad extremadamente alta.

15

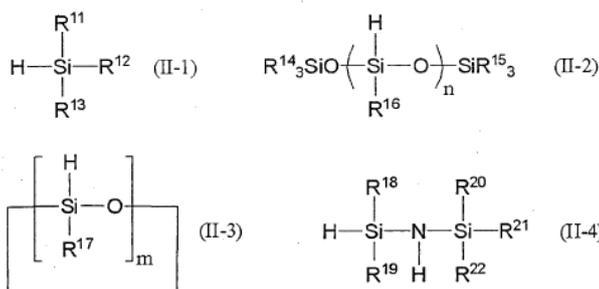
REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un polímero hidrogenado, que comprende la hidrogenación, con una molécula de hidrógeno, un doble enlace carbono-carbono basado en una unidad estructural de dieno conjugado de un polímero en el que al menos una parte de un polímero vivo se obtiene al polimerizar un monómero que contiene uno o más dienos conjugados que utilizan un compuesto organometálico alcalino como iniciador de la polimerización se termina con una molécula de hidrógeno, en presencia de un compuesto de silano que tiene al menos un enlace de hidruro de sililo y un compuesto organometálico representado por la siguiente fórmula general (I):



donde R¹ a R¹⁰ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo trialquilsililo que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, siempre que dos adyacentes arbitrarios entre R⁶ y R¹⁰ puedan formar un anillo; y uno entre R¹ y R⁵ y uno entre R⁶ a R¹⁰ pueden tener una estructura mutuamente reticulada directamente o por medio de un grupo orgánico divalente.

2. El método para producir un polímero hidrogenado de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto de silano que tiene al menos un enlace de hidruro de sililo es al menos uno seleccionado de un compuesto de hidruro de sililo representado por la siguiente fórmula general (II-1), un compuesto de polímero de hidruro de sililo representado por la siguiente fórmula general (II-2), un compuesto de hidruro de sililo cíclico representado por la siguiente fórmula general (II-3) y un compuesto de silazano representado por la siguiente fórmula general (II-4):

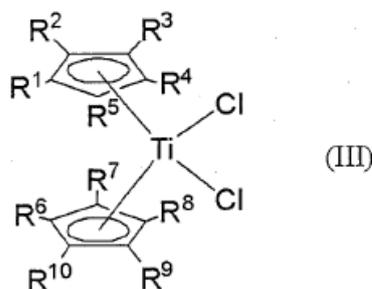


donde R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹ y R²² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquilo, un grupo aciloxi o un grupo carboxilo; n representa un número entero positivo de 0 o más y m representa un número entero de 2 a 5.

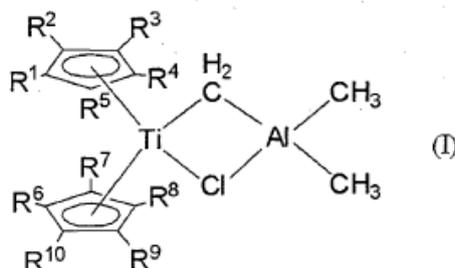
3. El método para producir un polímero hidrogenado de conformidad con la reivindicación 2, donde el compuesto de silano incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metildiclorosilano, etildiclorosilano, propildiclorosilano, butildiclorosilano, pentildiclorosilano, hexildiclorosilano, heptildiclorosilano, octildiclorosilano, nonildiclorosilano, decildiclorosilano, fenildiclorosilano, dimetildiclorosilano, dietildiclorosilano, dipropildiclorosilano, dibutildiclorosilano, dipentildiclorosilano, dihexildiclorosilano, diheptildiclorosilano, dioctildiclorosilano, dinonildiclorosilano, didecildiclorosilano, metilpropildiclorosilano, metilhexildiclorosilano, metilfenildiclorosilano, polimetilhidrosiloxano, polietilhidrosiloxano, polipropilhidrosiloxano, polibutilhidrosiloxano, polipentilhidrosiloxano, polihexilhidrosiloxano, poliheptilhidrosiloxano, polioctilhidrosiloxano, polinonilhidrosiloxano, polidecilhidrosiloxano, polifenilhidrosiloxano, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,1,3,3-tetrametildisilazano, 1,1,3,3-tetraetildisilazano, 1,1,3,3-tetrapropildisilazano, 1,1,3,3-tetrabutildisilazano y 1,1,3,3-tetrafenildisilazano.

4. El método para producir un polímero hidrogenado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el polímero vivo es uno de los siguientes: SB-Li, SBS-Li, SBSB-Li, BS-Li, BSB-Li, y BSBS-Li, y cada uno con un bloque de dieno conjugado B constituido por uno o más dienos conjugados y un bloque de compuesto aromático de vinilo S constituido por uno o más compuestos de vinilo aromático; un copolímero de bloque en el que al menos una parte del polímero vivo está terminado por una molécula de hidrógeno, tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 1.000.000 y una distribución de peso molecular de 1,00 a 3,00, expresada en términos de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación de gel y un contenido de la unidad estructural derivado del dieno conjugado en el polímero del 10 al 90% en masa.

5. El método para producir un polímero hidrogenado de conformidad con la reivindicación 4, donde el bloque de dieno conjugado B del polímero vivo contiene al menos butadieno o isopreno y el bloque de compuesto aromático de vinilo S contiene al menos estireno; un polímero en el que al menos una parte del polímero vivo está terminado por una molécula de hidrógeno que tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 500.000 y una distribución de peso molecular de 1,00 a 1,25, expresada en términos de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación de gel y un contenido de la unidad estructural derivado del dieno conjugado en el polímero del 30 al 70% en masa.
6. El método para producir un polímero hidrogenado de conformidad con la reivindicación 4 o 5, donde el bloque de dieno conjugado B está constituido por butadieno, isopreno o una mezcla de estos y el bloque de compuesto aromático de vinilo S está constituido por estireno.
7. El método para producir un polímero hidrogenado de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la cantidad de uso del compuesto organometálico (I) está en el intervalo de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ mmol en términos de un átomo de titanio del compuesto metálico orgánico (I) por 1 mol del doble enlace carbono-carbono basado en la unidad estructural de dieno conjugado contenida en el polímero; y la cantidad de uso del compuesto de silano es 1 mol o más en términos de un número molar del átomo de silicio que constituye el enlace de hidruro de sililo por 1 mol de un átomo de titanio del compuesto organometálico (I).
8. El método para producir un polímero hidrogenado de conformidad con la reivindicación 7, donde la cantidad de uso del compuesto organometálico (I) está en el intervalo de $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mmol en términos de un átomo de titanio del compuesto organometálico (I) por 1 mol del doble enlace carbono-carbono basado en la unidad estructural de dieno conjugado contenida en el polímero; y la cantidad de uso del compuesto de silano está en el intervalo de 1 a 500 moles en términos de un número molar del átomo de silicio que constituye el enlace de hidruro de sililo por 1 mol de un átomo de titanio del compuesto organometálico (I).
9. Un método para producir un polímero hidrogenado de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende permitir un dicloruro de titanoceno representado por la siguiente fórmula general (III):



- donde R^1 a R^{10} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo trialquil-sililo que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, siempre que dos adyacentes arbitrarios entre R^6 y R^{10} puedan formar un anillo; y uno entre R^1 y R^5 y uno entre R^6 a R^{10} pueden tener una estructura mutuamente reticulada directamente o por medio de un grupo orgánico divalente reaccionante con trimetilaluminio en un disolvente orgánico para producir el compuesto organometálico (I) y usar el compuesto organometálico (I).



donde R^1 a R^{10} son los que se definieron anteriormente,
y usar el compuesto organometálico.

10. El método para producir un polímero hidrogenado de conformidad con la reivindicación 9, donde el dicloruro de titanoceno (III) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(etilciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(terc-ciclopentadienil)titanio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)titanio, diclorobis(fluorenil)titanio y diclorobis(indenil)titanio.