



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 311 505**

(51) Int. Cl.:

C08F 6/02 (2006.01)

C08C 2/04 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01903746 .4**

(96) Fecha de presentación : **09.02.2001**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1263799**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.12.2002**

(54) Título: **Procedimiento para la eliminación del residuo generado por la hidrogenación catalítica de los polímeros hidrogenados.**

(30) Prioridad: **11.02.2000 EP 00301081**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

(73) Titular/es: **KRATON Polymers Research B.V.**
P.O. Box 37666
1030 BH Amsterdam, NL

(72) Inventor/es: **Hofman, Adrianus, Hendrik;**
De Smet, Heleen, Johanna, Augusta;
Villena, Alan y
Wirtz, Anne, Genevieve, Charlotte

(74) Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

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

Procedimiento para la eliminación del residuo generado por la hidrogenación catalítica de los polímeros hidrogenados.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a los procedimientos de eliminación del residuo generado por la hidrogenación catalítica de los polímeros hidrogenados.

Antecedentes de la invención

Los polímeros insaturados se hidrogenan por diversas razones y frecuentemente mediante catálisis con níquel. La presencia de dobles enlaces olefínicos en los polímeros determina su susceptibilidad al ataque por el oxígeno y al deterioro por radiación actínica; la saturación de los dobles enlaces olefínicos aumenta de manera importante su estabilidad y puede intensificar su color. Por ejemplo, en la patente americana U.S. 3.130.237 se sugiere la hidrogenación de compuestos insaturados con ciertos complejos de cobalto. En la patente americana U.S. 3.205.218 se demuestra la hidrogenación de compuestos hidrogenados por un complejo de níquel o cobalto con algunos reactivos de aluminio. En la patente americana U.S. 3.113.986 se sugiere la hidrogenación en presencia de productos de reacción de ciertos metales alcaloides con triálquilos de aluminio. La patente americana U.S. 3.595.942 muestra la hidrogenación selectiva de copolímeros en bloque con productos de reacción triálquilos de aluminio y metales alcaloides o carboxilados. Finalmente, existe un gran número de referencias sobre otros catalizadores de la hidrogenación.

Un problema compartido por todos los tipos de polímeros hidrogenados es el efecto deletéreo de los residuos de catálisis que permanecen después de la hidrogenación. La cantidad de residuos de metal para eliminar puede llegar al 5% del peso. El níquel por ejemplo, decolora el producto y puede causar deterioro del polímero. Por tanto es necesaria su eliminación casi completamente.

Un procedimiento típico empleado en la proceso de eliminación de los residuos catalíticos consiste en mezclar una solución o emulsión del polímero (también denominado polímero de cemento) con una solución acuosa de un ácido, normalmente un ácido mineral. Por ejemplo, en la patente americana U.S. 4.396.761 se describe un procedimiento de eliminación del residuo catalítico por el tratamiento del polímero de cemento con ácido sulfúrico diluido, separando la fase acuosa, y poniendo en contacto la fase que contiene el polímero con una corriente para sacar el solvente y transformarlo en fragmentos del polímero. Se describe también el procedimiento donde se utiliza el ácido alfa-hidroxisulfónico en vez de ácido sulfúrico diluido, y en donde los fragmentos producidos de polímero se someten seguidamente a un tratamiento con calor que elimina los residuos de ácido alfa-hidroxisulfónico.

En la patente americana U.S. 3.634.549 se describe el uso de ácido hidrocórico diluido.

En la patente americana U.S. 4.028.485 se describe un procedimiento para eliminar el residuo generado por hidrogenación catalítica de soluciones de polímeros hidrogenados por tratamiento con un ácido no acuoso seguido por la neutralización de una base anhidra y filtración.

En la patente americana U.S. 3.756.977 se describe la eliminación del solvente y los catalizadores de polímeros hidrogenados por contacto de la mezcla de reacción con un solvente polar que contiene una pequeña cantidad de ácido seguida del vertido de la mezcla sobre agua caliente y eliminación del solvente por destilación azeotrópica.

Las patentes americanas U.S. 4.403.074, 3.987.006 y 3.801.520 describen un tratamiento con dióxido de carbono/agua para polímeros hidrogenados.

Desgraciadamente, se ha encontrado que los polímeros hidrogenados preparados de esta manera son ligeramente amarillentos o se vuelven amarillos después de su uso. Se cree que la causa es la interacción del ácido remanente con los antioxidantes añadidos posteriormente. Sin embargo, la mera adición de bicarbonato o amoníaco, para neutralizar el ácido, es inefectiva o incluso agrava el problema, ya que las uniones de ésteres antioxidantes pueden hidrolizarse a bajo o alto pH, dando formas coloreadas.

Resumen de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar polímeros hidrogenados que no sufran decoloración.

Hemos encontrado que los polímeros hidrogenados pueden obtenerse esencialmente incoloros (con un índice de no más del 15 de amarillez, cuantificada según el código ASTM E313-73). En este sentido, proporcionamos un procedimiento para eliminar de los polímeros hidrogenados, los residuos generados en la hidrogenación catalítica que incluye:

- (I) tratamiento de un cemento polimérico que comprende un polímero insaturado en un líquido inmiscible inerte al agua con una fuente de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación;

(II) poner en contacto el cemento polimérico del paso (I) con uno o más soluciones acuosas de un ácido débil con un pKa mayor que 1,5 (determinado en agua a 25°C).

(III) poner en contacto el cemento polimérico del paso (II) con una o más soluciones acuosas de una base débil con un pKa menor que 10,5; y

(IV) separación del polímero hidrogenado.

10 Descripción detallada de la invención

Hemos descubierto que se pueden producir polímeros hidrogenados esencialmente incoloros cuando el residuo de hidrogenación catalítica se separa del cemento polimérico por tratamiento de éste último con una solución acuosa de un ácido inorgánico que tenga un pKa (respecto al agua) en el intervalo de 1,5 a 7, como el SO₂ o el CO₂, preferentemente en el intervalo de 4 a 7 como NaH₂PO₄, seguido por el tratamiento con una solución acuosa de una base débil que tenga un pKa en el intervalo de alrededor de 7 a 10,5 como NaHCO₃.

Existen dos aplicaciones del procedimiento de la presente invención. En una aplicación, las fases acuosas resultantes del tratamiento con solución acuosa ácida y solución acuosa básica se dejan con la fase orgánica hasta su separación final. La aplicación es ideal si el coste es al menos tan importante como la calidad del producto. En esta aplicación, el ácido y la base se usan a una concentración relativa alta. En la otra aplicación, el cemento polimérico tratado se deja sedimentar y separar de la fase acuosa. Esto se puede hacer en un sedimentador convencional, un coalescedor o por otros medios. La invención se describe con más detalle en relación con esta realización preferida.

La solución acuosa ácida puede tener un pH de al menos 4 o 7, mientras que la solución acuosa básica puede tener un pH de al menos 9 o 7.

La cantidad de ácido debe estar en exceso, en cantidad molar, en relación con los metales que se quieren eliminar. La concentración no es crítica pero en general, son aceptables las soluciones molares de 0,01 a 1. Preferentemente se utilizan las soluciones ácidas que tienen concentraciones en el intervalo de 0,1 a 0,5 N.

El cemento polimérico que entra en contacto con la solución acuosa ácida, preferentemente también entra en contacto con un agente oxidante. El agente oxidante puede ser una corriente de oxígeno en nitrógeno. Es preferible aproximadamente porcentaje molar del 3% de oxígeno en nitrógeno. Otros agentes de oxidación que se utilizan son los peróxidos.

La mezcla del cemento polimérico con la solución acuosa ácida también es importante. Cuando se utiliza para la mezcla un impulsor con velocidad punta superior a 5 m/s resulta un contacto suficiente entre la solución acuosa y el cemento para la liberación efectiva de los metales. Pueden utilizarse otros tipos de mezcladores además del impulsor. Por ejemplo una unidad dispensadora rotatoria con una estructura ensamblada ("CAVITRON" o "SUPRATRON") tal como en describe en la patente japonesa 95.064.889, o alguno de los agitadores que cuentan con agitación por medio de rotores con aspas como contenedores tipo mezcladores, mezcladores estáticos, homomezcladores y otros mezcladores similares descritos en el capítulo 19 del Manual de Ingeniería Química Perry.

El cemento polimérico puede ponerse en contacto con la solución acuosa ácida en una proporción volumétrica de 0,001 a 1,0. Este tratamiento puede realizarse una sola vez o un cierto número de veces si así resulta más efectivo. El propósito es eliminar los residuos de la hidrogenación catalítica hasta un nivel no objetivable desde el punto de vista toxicológico o de estabilidad del polímero. Por tanto el procedimiento dependerá de la naturaleza del catalizador utilizado en la hidrogenación.

A continuación, el cemento polimérico se trata con una solución acuosa o base débil. Las bases débiles en la presente invención, son las bases conjugadas de los ácidos inorgánicos antes mencionados. Un ejemplo de base débil es NaHCO₃, aunque también pueden utilizarse NaHSO₃ y/o Na₂HPO₄.

En general, es suficiente un tratamiento único con la solución acuosa básica, aunque pueden también realizarse dos o más tratamientos. La cantidad de base a utilizar depende de la cantidad de ácido remanente en el polímero. Preferentemente la cantidad está en el intervalo de 0,5 a 1,5 moles, mejor entre 0,8 a 1,1 moles por mol de ácido. La concentración de la solución acuosa básica no es crítica, se acepta una solución normal de 0,01 a 10, mejor de 0,1 a 0,5.

Además de los tratamientos con soluciones acuosas ácidas y con soluciones acuosas básicas, se pueden introducir uno o más lavados con agua. Cada una de las fases acuosas producidas se elimina de la forma descrita anteriormente.

Se hipotetiza que pequeñas gotas de soluciones acuosas ácidas y/o soluciones acuosas básicas permanecen atrapadas en el cemento polimérico, y causan el amarillamiento del polímero recuperado. Aunque en el presente procedimiento, estas gotas todavía persisten, ni el ácido débil ni la base débil son suficientemente fuertes para reaccionar o causar la reacción de los antioxidantes añadidos.

ES 2 311 505 T3

Una ventaja adicional al usar una combinación de un ácido débil y una base débil es que no se requieren vasos de reacción de acero especiales y/o la relajación de las restricciones de temperatura cuando efectivamente se usa este acero de grado especial. Se pueden procesar cementos poliméricos más concentrados (que normalmente son más viscosos) con lo que se facilitaría una reducción importante de los costes del producto.

El procedimiento de la invención puede utilizarse con respecto a la hidrogenación de cualquier polímero insaturado. El polímero de la presente invención es preferentemente un polímero derivado de la polimerización aniónica de un dieno, una mezcla de dienos o una mezcla de uno o más dienos con monómeros copolimerizables como el estireno y otros aromáticos de vinilo. De particular interés comercial son los copolímeros en bloque basados en estireno y butadieno y/o isopreno. Estos copolímeros en bloque exhiben propiedades termoplásticas elastoméricas.

Los polímeros que se preparan por polimerización aniónica y después se hidrogenan, normalmente se hidrogenan en la solución o suspensión (también denominado cementos poliméricos) en la que se polimerizan. Estos cementos poliméricos, por tanto, contienen los iones de metal utilizados en la polimerización aniónica y frecuentemente a altas concentraciones. Sin embargo, el procedimiento de la presente invención también elimina de manera satisfactoria los residuos de metal mencionados.

Los catalizadores para la hidrogenación de polímeros útiles en la presente invención se han mencionado más arriba. Por ejemplo, incluyen al alcóxido de níquel o carboxilatos, como el 2-etil-hexanoato reducido con compuestos alquilados de aluminio. Estos catalizadores de la hidrogenación se describen por ejemplo en las patentes americanas U.S. 3.700.633 y 3.700.748.

La hidrogenación puede realizarse con una presión parcial de hidrógeno de entre 0,1 a 10 Mpa. En general la presión parcial de hidrógeno se encuentra entre 0,7 y 8,3 Mpa. La cantidad de catalizador para la hidrogenación puede variar entre 0,001 a 10 g por kg de polímero. La hidrogenación puede realizarse a temperaturas entre 25°C y 100°C. El tiempo de hidrogenación en general está entre 0,1 a 4 horas, consiguiéndose más del 90% de hidrogenación de la insaturación olefínica inicial.

La hidrogenación del polímero se estabiliza en general por la adición de una mezcla de un antioxidante o una mezcla de antioxidantes. Frecuentemente, un estabilizante basado en el fósforo en combinación con un estabilizante fenólico estéricamente impedido, como el descrito en la patente Japonesa Número. 94.055.772; o la combinación de estabilizantes fenólicos, como la descrita en la patente Japonesa Número 94.078.376.

Finalmente, el polímero puede aislarse y recuperarse mediante diversas técnicas. El polímero puede aislarse en forma de fragmentos, con la tecnología descrita en la patente americana U.S. 3.202.647 o descrita en la aplicación de la patente europea EP 731.111; mediante un separador ciclón tal como se describe en las patentes americanas U.S. 3.804.15 y 3.969.003; o mediante la utilización de un volatizador de extrusión tal como se describe por ejemplo en la patente japonesa 91.049.281.

Ejemplo de realización

Se realizaron experimentos con un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno que tenía un contenido del 68 por ciento en peso de monómero de butadieno y un 32 por ciento de contenido en peso de monómero de estireno, con un peso molecular equivalente al poliestireno de 280.000. El copolímero se preparó en una solución de ciclohexano, mediante sec-butil litio como iniciador y una adición secuencial de monómeros de estireno y butadieno para conseguir la polimerización de tribloques. Una vez completada la polimerización, se añadió metanol para finalizar los polímeros.

El cemento polimérico final contenía un 9 por ciento del peso del polímero, y 44 ppm en peso de litio.

La hidrogenación se consiguió con un catalizador preparado mediante adición cemento polimérico de níquel 2-etil-1-hexanoate reaccionado con trietil-aluminio en una relación molar de 2:2:1 de aluminio respecto al níquel y 250-450 ppm en peso del níquel. La presión parcial de hidrógeno se aplicó al cemento durante un periodo de 3,5 horas. El cemento se mantuvo bajo una capa de nitrógeno después de completar la hidrogenación y se extrajeron muestras de 1,5-2,5 kg del cemento polimérico según diversas condiciones para demostrar la presente invención.

La extracción se realizó en un vaso de extracción de cristal de cinco litros. El vaso contenía dos discos mezcladores equipados con 6 aspas planas de 6,25 cm de diámetro cada una, y cuatro deflectores de 1,27 cm cada uno localizados a 90 grados alrededor de la parte interior de la circunferencia del vaso. La presión durante la extracción se mantuvo al menos en 0,2 MPa a diferentes temperaturas. Se añadió al cemento una solución ácida en proporción volumétrica 0,8:1 de solución ácida respecto al cemento polimérico. El mezclador se activó inmediatamente y los componentes se mezclaron durante 30 minutos a 820 rpm. Un 3 por ciento en volumen de la mezcla de oxígeno en nitrógeno se hizo burbujear a través del cemento a una velocidad de 2-4 l/hr. A los 80 minutos, el mezclador y la adición de oxígeno/nitrógeno se detuvieron y se dejó que se formara la fase durante 20 minutos. La fase acuosa se vació completamente del vaso de extracción. Se recogió entonces una muestra del cemento polimérico.

En el procedimiento de acuerdo con la invención este proceso se repitió con la adición de una pequeña cantidad de una solución acuosa básica.

ES 2 311 505 T3

La cantidad de níquel en el polímero se determinó por espectroscopía de masas de plasma inductivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma*, ICP/MS). En la TABLA, más abajo, se enumeran los ácidos y bases utilizados en la eliminación del residuo de la catálisis y la concentración de níquel antes y después del lavado ácido. Todos los valores en ppm se basan en el peso del polímero seco. El índice de amarillez se determinó después de la adición del antioxidante adecuado y la recuperación de los fragmentos de polímero mediante arrastre por vapor.

TABLA

Ciclo No.	ACIDO	Base	Temp °G	Ni antes del lavado, ppm	Ni Después del lavado, ppm	Y.I
A	H ₂ SO ₄ (0,5%)	NH ₃	74	259	12	17
B	H ₂ SO ₄ (0,5%)	NaHCO ₃	90	462	10	18
C	NaH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	74	329	44	11
D	NaH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	90	262	16	11
E	NaH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	110	340	13	11
F	SO ₂ (acuoso)	NaHCO ₃	90	461	33	15
G	CO ₂ (acuoso)		74	—	—	16

Los ejemplos A, B y G son ejemplos comparativos, usando tanto un ácido fuerte (A,B) o sin el tratamiento con una base débil (G).

Pueden verse en la Tabla, ejemplos de la presente invención, que las muestras C, D, E, y F, y en particular las muestras C, D, y E, presentaron una eliminación aceptable del residuo catalítico y un índice de amarillez aceptable.

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la conveniencia del lector. No forman parte del documento de la patente europea. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación de las referencias, no pueden excluirse errores de los que la EPO no se hace responsable.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 3130237 A [0002]
- US 3205218 A [0002]
- US 3113986 A [0002]
- US 3595942 A [0002]
- US 4396761 A [0002]
- US 3634549 A [0002]
- US 4028485 A [0002]
- US 3756977 A [0002]
- US 4403074 A [0002]
- US 3987006 A [0002]
- US 3801520 A [0002]
- JP 95064889 B [0017]
- US 3700633 A [0026]
- US 3700748 A [0026]
- JP 94055772 B [0028]
- JP 94078376 B [0028]
- US 3202647 A [0029]
- EP 731111 A [0029]
- US 380415 A [0029]
- US 3968003 A [0029]
- JP 91049281 B [0029]

Literatura citada que no corresponde a patentes

- Manual de Ingeniería Química *PERRY* [0017]

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para eliminar el residuo de hidrogenación catalítica del polímero hidrogenado que comprende:

- (I) tratamiento del cemento polimérico que comprende un polímero insaturado en un líquido inmiscible en agua e inerte con una fuente de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación;
- (II) contacto del cemento polimérico del paso (I) con una o más soluciones acuosas de un ácido débil con un pKa mayor que 1,5 (determinado en agua a 25°C).
- (III) contacto del cemento polimérico del paso (II) con una o más soluciones acuosas de base débil con un pKa menor que 10,5; y
- (IV) separación del polímero hidrogenado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el ácido débil se selecciona a partir de ácidos inorgánicos con un pKa (relativo al agua) en el intervalo de 1,5 a 6,5, preferentemente seleccionado entre NaH_2PO_4 , SO_2 y/o CO_2 , y en donde la base débil es la base conjugada de un ácido inorgánico con un pKa (relativo al agua) en el intervalo de 7,5 a 10,5, preferentemente seleccionado entre NaHCO_3 , NaHSO_3 , y/o NaH_2PO_4 .

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la cantidad de ácido es una cantidad en exceso en relación a la cantidad molar del metal(es) a eliminar.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la solución acuosa ácida se usa a una concentración de 0,01 a 1,0 N.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el cemento polimérico que se contacta con la solución acuosa ácida también contacta con un agente oxidante, preferentemente una corriente de oxígeno en nitrógeno.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la base débil se usa en una cantidad relativa a la cantidad del ácido en el cemento polimérico en un intervalo de 0,5 a 1,5 mol/mol, preferentemente en el intervalo de 0,8 a 1,2 mol/mol.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la concentración de la solución acuosa básica se halla en el intervalo de 0,01 a 10 N.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que además comprende uno o más pasos de lavado con agua.

9. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero insaturado se prepara por polimerización aniónica de un dieno, una mezcla de dienos o una mezcla de uno o más dienos con un monómero copolimerizable como el estireno u otros vinilos aromáticos, preferentemente un polímero en bloque basado en estireno y butadieno y/o isopreno.

10. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la hidrogenación catalítica se realiza con un catalizador de níquel o cobalto.

11. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la hidrogenación se realiza con una presión parcial de hidrógeno entre 0,1 y 10 Mpa, una cantidad de catalizador de hidrogenación entre 0,001 a 10 g por kg de polímero y a unas temperaturas entre 25°C y 100°C.

12. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero hidrogenado se estabiliza por la adición de un antioxidante o una mezcla de antioxidantes.