

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 31/38

C08F 8/04 C08F 36/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01104879.4

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121274C

[22] 申请日 2001.2.28 [21] 申请号 01104879.4
[71] 专利权人 北京燕山石油化工公司研究院
地址 102550 北京市房山区燕山凤凰亭路 15 号
[72] 发明人 贺小进 徐善生 李 伟 王佰全
吴晓萍 周秀中 陈建军 王爱东
胡保利 王 郁 赵晓东 杨 柳
审查员 沙开清

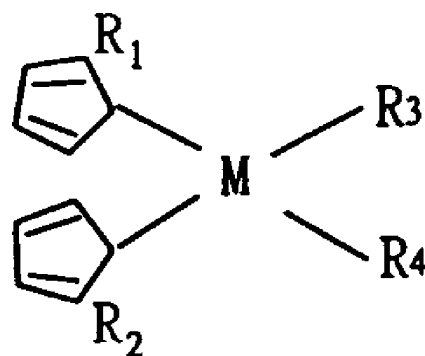
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 茂金属催化剂及其制备方法、应用
和选择加氢方法

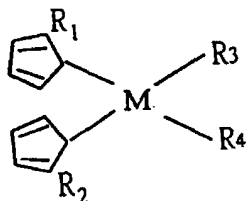
[57] 摘要

本发明涉及一种新的茂金属催化剂及用该催化剂的选择加氢方法，所述催化剂具有下式所示结构。式中 R_1 , R_2 为相同或不同含 1~8 个碳原子的直链烷基、环烷基、芳基、取代芳基， R_3 , R_4 为相同或不同含 6~12 个碳原子的烷基、烷氧基、芳基、取代芳基、芳氧基， M 为 2~4 价的过渡金属（如 Ti、Zr、Hf 等）。本发明还涉及该催化剂的制备方法。合成的催化剂可用于烯烃聚合、异构化、共轭二烯烃及其共聚物的氢化，尤其是可用作共轭二烯烃及其共聚物的高效加氢催化剂。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种茂金属催化剂，所述催化剂的结构为：



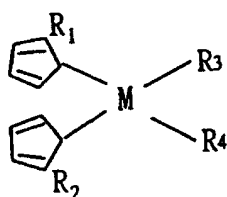
其中 R_1 , R_2 为相同或不同含 1-8 个碳原子的直链烷基、环烷基、芳基、取代芳基, R_3 , R_4 为相同或不同含 6-12 个碳原子的烷基、烷氧基、芳基、取代芳基、芳氧基, M 为 2-4 价过渡金属。

2. 权利要求 1 的茂金属催化剂, 其特征在于所述过渡金属为 Ti、Zr 或 Hf。

3. 权利要求 1 的茂金属催化剂, 其特征在于过渡金属为 Ti(IV)。

4. 权利要求 1 的茂金属催化剂, 选自下列之一或其混合物: 双(环己基-环戊二烯基)二对甲苯基钛, 双(环己基-环戊二烯基)二间甲苯基钛, 双(甲基-环戊二烯基)二对甲苯基钛, 双(甲基-环戊二烯基)二间甲苯基钛, 双(环己基-环戊二烯基)二苯基钛, 双(环戊二烯基)二对甲苯基钛, 双(环戊二烯基)二间甲苯基钛, 双(苯基-环戊二烯基)二对甲苯基钛, 双(苯基-环戊二烯基)二间甲苯基钛, 双(环戊二烯基)二苯基钛。

5. 权利要求 1-4 任一项所述茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于环戊二烯与选自含 1-8 个碳原子的直链烷烃、环烷烃、芳烃和取代芳烃中任一种进行取代反应, 得到取代环戊二烯, 并进一步与 $n\text{-BuLi}$ 反应生成取代环戊二烯基锂, 然后与过渡金属的盐酸化物反应并分离后得到其含双(取代环戊二烯基)的配合物晶体; 该晶体再与其有机部分选自含 6-12 个碳原子的烷基、烷氧基、芳基、取代芳基、芳氧基的有机锂反应得到具有下式结构的茂金属催化剂,

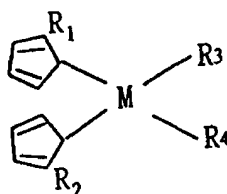


6. 权利要求 1-5 任一项所述的茂金属催化剂在烯烃聚合中作为催化剂的应用。

7. 权利要求 1-5 任一项所述的茂金属催化剂在烯烃异构化中作为催化剂的应用。

8. 权利要求 1-5 任一项所述的茂金属催化剂在共轭二烯烃或其共聚物的氢化中作为催化剂的应用。

9. 一种由含乙烯基的芳烃化合物与含 4-6 个碳原子的共轭二烯烃组成的共轭二烯烃聚合物的氢化方法，包括在溶液体系中新生成的活性聚合物用氢气终止后，在茂金属催化剂作用下进行氢化，其特征在于：该选择氢化是在具有如下结构的茂金属主催化剂存在下在另加入或不另加入碱金属氢化物的条件下进行：



该茂金属主催化剂为以上结构化合物中的一种或几种的混合物，其中 R_1 , R_2 为相同或不同含 1-8 个碳原子的直链烷基、环烷基、芳基或取代芳基， R_3 , R_4 为相同或不同含 6-12 碳原子的芳基、取代芳基、烷基、烷氧基、芳氧基， M 为 2-4 价过渡金属，加氢反应温度 20-80℃，压力 0.2-3.0MPa，反应时间 0.5-2.0 小时，所述茂金属主催化剂用量为 0.05-0.6mmol/100g 聚合物。

10. 权利要求 9 的氢化方法，其特征在于所述过渡金属为 Ti、Zr 或 Hf。

11. 权利要求 9 的氢化方法，其特征在于过渡金属为 Ti(IV)。

12. 权利要求 9 的氢化方法，其中所述共轭二烯烃聚合物为苯乙

烯-丁二烯-苯乙烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物。

13. 权利要求9的氢化方法，其中所述碱金属氢化物为氢化锂。

14. 权利要求9的氢化方法，其中所述碱金属氢化物与茂金属的摩尔比为2-60。

15. 权利要求9的氢化方法，其中所述碱金属氢化物与茂金属的摩尔比为4-20。

16. 权利要求9的氢化方法，其中所述茂金属催化剂选自：双(环己基-环戊二烯基)二对甲苯基钛，双(环己基-环戊二烯基)二间甲苯基钛，双(甲基-环戊二烯基)二对甲苯基钛，双(甲基-环戊二烯基)二间甲苯基钛，双(环己基-环戊二烯基)二苯基钛，双(环戊二烯基)二对甲苯基钛，双(环戊二烯基)二间甲苯基钛，双(苯基-环戊二烯基)二对甲苯基钛，双(苯基-环戊二烯基)二间甲苯基钛，双(环戊二烯基)二苯基钛。

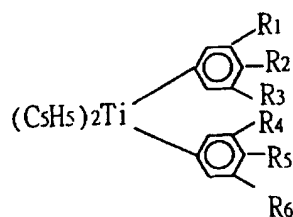
17. 权利要求9的氢化方法，其特征在于所述加氢反应温度为50-80℃，压力为1.0-2.5MPa，反应时间为1.0-2.0小时。

18. 权利要求9的氢化方法，其特征在于所述LiH与主催化剂的摩尔比为4-20，主催化剂用量为0.1-0.4mmol/100g聚合物。

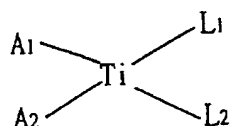
茂金属催化剂及其制备方法、 应用和选择加氢方法

本发明涉及一种茂金属催化剂及其制备方法，并涉及使用该催化剂的含共轭二烯烃的聚合物的选择氢化方法。

茂金属催化剂如茂钛催化剂的种类很多，可用于烯烃聚合、异构化、共轭二烯烃及其共聚物的氢化。此处涉及茂金属催化剂制备的现有技术可提及的文献有 EP 0, 601, 953 A1; GB 2, 159, 819A; CN 1, 163, 275A; USP 4, 501, 857 等。EP 0, 601, 953 A1 合成了结构为 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhOR})_2$ 和 $\text{Cp}_2\text{TiR}'_2$ 的催化剂，Cp 为环戊二烯基，Ph 为苯基，OR₁ 为 C₁ - C₄ 的烷氧化合物基团，R' 为二苯基亚甲基膦基 (-CH₂PPh₂)，例如催化剂双环戊二烯基二 (4 - 甲基苯氧基) 钛的制备是在氢气保护下，用 4 - 碘甲氧基苯在 - 78℃ 加入 Cp_2TiCl_2 而制得，双环戊二烯基二 (二苯基亚甲基膦基) 钛的制备是在氢气气氛下，在 - 78℃ 用 $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2\text{XTMEDA}$ 和 CpTiCl_2 反应而制得。该催化剂虽能对共轭二烯烃及其共聚物有效加氢，但制备复杂，尤其是在 - 78℃ 温度下配制，实用上受到一定限制。GB 2, 159, 819A 制备了结构式如下的催化剂，该催化剂用烷基取代的溴苯反应而制得：



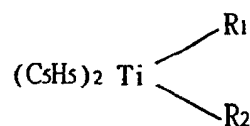
CN 1, 163, 275A 合成了结构式为



的催化剂并用

于共轭二烯烃及其共聚物的加氢，A₁，A₂ 为相同或不同的任意取代的茚基，L₁，L₂ 为相同或不同的氢、卤素、烷基、芳基取代芳基、烷氧

基、芳氧基。USP 4, 501, 857 制备了结构式如下的催化剂：

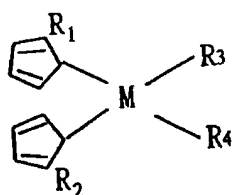


其中 R_1 , R_2 为相同或不同 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ 的烷基或烷氧基, $\text{C}_6 - \text{C}_8$ 的芳基、芳氧基, 环烷基、卤素和羧基等。

茂金属催化剂自问世以来, 在烯烃聚合、异构化反应、及不饱和聚合物选择氢化等工业领域得到广泛应用。例如, 选用茂金属催化剂如茂钛催化剂用于进行共轭二烯聚合物选择氢化是本领域已知的。如见于 USP 4, 980, 421; USP 4, 501, 857; CN 1, 067, 898A; US 5, 132, 372; EP 0, 601, 953 A1; USP 4, 673, 714 等。上述专利虽各有特点, 但亦有不足之处。如 USP 4, 980, 421 用于丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物加氢时, 用二茂钛类化合物作主催化剂, 同时加入至少一种烷氧基锂化合物 $\text{RO}-\text{Li}$ (如烷氧基锂或苯氧基锂) 和至少一种有机金属化合物 (如有机铝, 有机镁, 有机锌等), $\text{Li}/\text{Ti} = 0.5 - 20:1$, Ti 与有机金属化合物的摩尔比为 $1:0.5 - 20$ 。EP 0601953A1 用 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhOR}_1)_2$ 或 $\text{Cp}_2\text{TiR}'_2$ 作为加氢主催化剂, Cp 为环戊二烯基, Ph 为苯基, OR_1 为 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 的烷氧化合物基团, R' 为二苯基亚甲基膦基 ($-\text{CH}_2\text{PPh}_2$), 该专利虽然催化剂消耗量较少 ($<0.2\text{mmol}/100\text{g}$ 聚合物), 但反应温度较高 (-90°C), 需加 2, 6-2 叔丁基-4 甲基酚到活性聚合物中去活, 且催化剂制备工艺复杂 (制备温度 -78°C), 因此实用上有一定局限性。USP 4, 673, 714 所用加氢催化剂为 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3-\text{Ph})(\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6-\text{Ph})$, 该专利的催化剂制备虽不是很复杂, 且不需额外加入有机碱金属或有机金属氧化物, 有一定的技术进步, 但在低催化剂用量 ($0.1\text{mmol}/100\text{g}$ 聚合物) 时加氢反应温度较高 (-100°C), 易使聚合物产生交联, 且耗能较高。USP 4, 501, 875 强调以二茂钛类化合物为主催化剂, 同时需加烷氧基锂为助催化剂, Li/Ti 比至少为 $1:1$, 但需达到高加氢度 ($>98\%$) 时催化剂用量较大 ($>0.2\text{mmol}/100\text{g}$ 聚合物)。CN 1, 067, 898A 和 CN 1, 166, 498A 不需向聚合物胶液中补加还

原剂, 直接利用共轭二烯聚合过程中尚未被终止的活性 Li 来还原二茂钛催化剂, 然后引入极性或带极性基团的物质如醇类、酯类、羧酸类、醛类、带两个或两个以上酯基或羟基官能团的芳香族化合物作助催化剂。此工艺显然较为复杂而不利于工业化生产

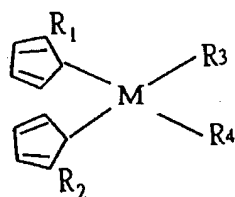
因此, 本发明的目的在于提供一种新的茂钛催化剂及其合成方法, 本发明催化剂的结构式如下:



其中 R_1 , R_2 为相同或不同的含 1-8 个碳原子的直链烷基、环烷基、芳基、取代芳基, R_3 , R_4 为相同或不同的含 6-12 个碳原子的芳基、取代芳基、烷基、烷氧基、芳氧基, M 为 2-4 价的过渡金属 (如 Ti、Zr、Hf 等)。

本发明催化剂可用于烯烃的共聚、异构化、共轭二烯烃及其共聚物加氢用的催化剂, 尤其是可用于苯乙烯-共轭二烯烃共聚物 (如 SBS, SIS 等) 的加氢。

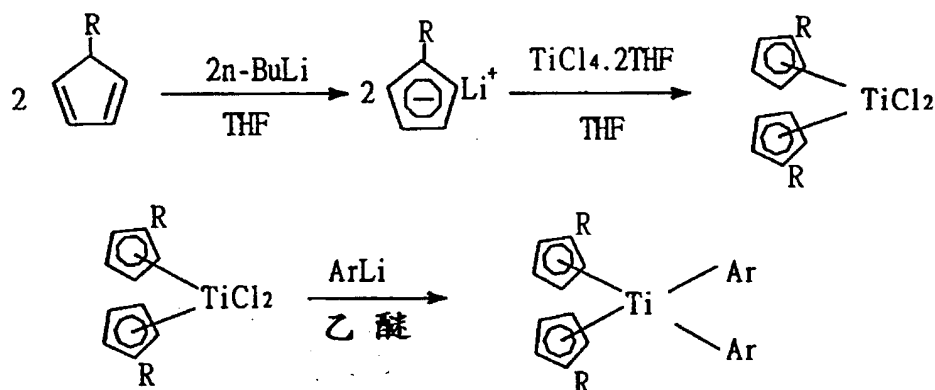
本发明的催化剂为新型茂金属催化剂, 提供一种制备该茂金属催化剂的方法也是本发明的目的, 该制备方法一般包括环戊二烯与选自含 1-8 个碳原子的直链烷烃、环烷烃、芳烃和取代芳烃中任一种进行取代反应, 得到取代环戊二烯, 并进一步与 $n\text{-BuLi}$ 反应生成取代环戊二烯基锂, 然后与过渡金属的盐酸化物反应并分离后得到其含双 (取代环戊二烯基) 的配合物晶体; 该晶体再与其有机部分选自含 1-12 个碳原子的烷基、烷氧基、芳基、取代芳基、芳氧基的有机锂反应得到具有下式结构的茂金属催化剂,



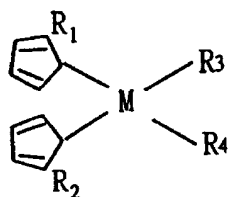
在一实施方案中, 其合成路线如下:

环戊二烯首先与含一定取代基的酮类化合物反应生成(取代)环戊二烯, (取代)环戊二烯与 $n\text{-BuLi}$ 作用生成(取代)环戊二烯基锂, 再与 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 反应生成化合物双(环戊二烯基)二氧化钛, 分离得到它们的晶体;

将得到的晶体与两当量的 ArLi 反应, 得到本发明所需的加氢催化剂, 其中 Ar 代表芳基或取代芳基,



本发明的另一目的在于提供一种新的加氢催化剂及选择加氢方法。该方法是一种由含乙烯基的芳烃化合物与含4-6个碳原子的共轭二烯烃组成的共轭二烯烃聚合物的氢化方法, 包括在溶液体系, 如以环己烷、己烷、甲苯等一种或它们中两种或多种的混合物为溶剂的溶液体系中新生成的活性聚合物用氢气终止后, 在茂金属催化剂, 如钛催化剂作用下进行氢化, 其特征在于: 该选择氢化是在具有如下结构的茂金属催化剂存在下在另加入或不另加入碱金属氢化物的条件下进行:



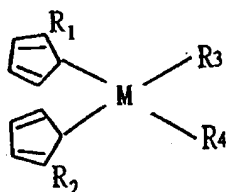
该茂金属主催化剂为以上结构化合物中的一种或几种的混合物, 其中 R_1 , R_2 为相同或不同含1-8个碳原子的直链烷基、环烷基、芳基或取代芳基, R_3 , R_4 为相同或不同含6-12碳原子的芳基、取代芳基、烷基、烷氧基、芳氧基, 加氢反应温度 $20-80^\circ\text{C}$, 压力 $0.2-3.0\text{MPa}$, 反应时间 $1.0-2.0$ 小时, 所述茂金属主催化剂用量为 $0.05-$

0.6mmol/100g 聚合物, 优选 0.1 - 0.4mmol/100g 聚合物; LiH 与主催化剂的摩尔比一般为 2 - 60, 优选 4 - 20. 本发明通过向活性聚合物胶液中通入氢气生成氢化锂作为助催化剂, 不用另外加入有机金属化合物及有机金属氧化物, 助催化剂与钛化合物一起组成高效的共轭二烯烃类聚合物的加氢催化剂, 从而使二烯烃类聚合物中的双键被充分饱和, 且可使加氢反应时间小于 2 小时. 得到的聚合物用极性溶剂 (如甲醇、乙醇等) 凝聚或用水蒸气凝聚后得到白色固体产品, 可以省去脱加氢催化剂工序或用已知的方法可除去加氢催化剂. 加氢可用连续法、间歇法和半连续法.

一般用于共轭二烯烃共聚物加氢时选择的条件是, 首先将用碱金属化合物引发的活性聚合物在一定温度下用氢气终止生成 LiH 后, 然后在一定压力下加入本发明的催化剂, 加氢反应温度为 20 - 80℃, 优选 50 - 80℃, 压力为 0.2 - 3.0MPa, 优选 1.0 - 2.5MPa, 反应时间 0.5 - 4.0 小时, 优选 1.0 - 2.0 小时, 共轭二烯烃段的加氢度可达 98%, 苯环的加氢度小于 2%.

用于加氢的共轭二烯共聚物为同时具有乙烯基取代的芳香族及共轭二烯烃的共聚物, 提供工业上有价值的氢化共聚物的具体例子有丁二烯/苯乙烯共聚物, 异戊二烯/苯乙烯共聚物和丁二烯/ α -甲基苯乙烯共聚物, 这些共聚物中单体分布可以是无规的、渐进形的、嵌段的. 乙烯基芳香族的量优选在 15 - 45% 之间, 聚合物浓度为 8 - 20%, 分子量在 5,000 - 500,000 范围内.

本发明的加氢主催化剂为具有如下结构化合物中的一种或多种的混合物:



其中 R_1 , R_2 为相同或不同的含 1 - 8 个碳原子的直链烷基、环烷基、芳基、取代芳基, R_3 , R_4 为相同或不同含 1 - 12 个碳原子的芳基、取代芳基、烷基、烷氧基、芳氧基. 此类典型的化合物有: 双 (环己

基-环戊二烯基)二对甲苯基钛,双(环己基-环戊二烯基)二间甲苯基钛,双(甲基-环戊二烯基)二对甲苯基钛,双(甲基-环戊二烯基)二间甲苯基钛,双(环己基-环戊二烯基)二苯基钛,双(环戊二烯基)二对甲苯基钛,双(环戊二烯基)二间甲苯基钛,双(苯基-环戊二烯基)二对甲苯基钛,双(苯基-环戊二烯基)二间甲苯基钛,双(环戊二烯基)二苯基钛,双(甲基-环戊二烯基)二对苯基钛。

本发明较好的技术方案是在选择氢化过程中,每100克聚合物使用主催化剂为0.05-0.6mmol。LiH与主催化剂的摩尔比为2.0-60,优选4-20。加氢反应温度为50-80℃。反应压力为1.0-2.5MPa。加氢时间为1.0-2.0小时。

与现有技术相比,本发明选择了一种新型加氢催化剂。该催化剂的稳定性好,有益于运输和贮存;加氢选择性好,活性高,加氢时间短,用氢气终止活性聚合物即可生成加氢助催化剂。而不需要额外加入有机金属化合物及烷氧基金属化合物。加氢产品不用脱除或用很简单的方法即可除去加氢催化剂。防止含氯加氢催化剂对设备的腐蚀及对产品产生的不良效果。降低了产品的生产成本,有效提高装置的生产能力。

以下通过具体实施例,对本发明进行更为详细的叙述。但这些实施例不得认为是对本发明范围的限制。

实施例1. 双-(环己基环戊二烯基)二对甲苯基钛

1. 配体环己基环戊二烯的制备

250ml 三颈瓶中加入新蒸的环戊二烯 56ml (0.68mol) 和环己酮 70ml (0.68mol), 室温下, 由恒压滴液漏斗滴加 25ml (0.2mol) 甲胺水溶液, 搅拌 5-12 小时, 得橙黄色溶液。以 100ml 饱和 NH_4Cl 水溶液水解, 水相用 50ml 乙醚萃取, 合并有机相, 水洗至中性, 无水 Na_2SO_4 干燥 12 小时。旋转蒸发除掉溶剂, 减压蒸馏收集 60-64℃/0.4mmHg 的馏分 77.5 克。黄色油状物, 产率 78.1%。

1000ml 的三颈瓶加电动搅拌、球型冷凝管、恒压滴液漏斗, 氢气

保护下加入 10.8g (0.29mol) LiAlH_4 , 750ml 乙醚。0℃下滴加 40g (0.27mol) 上述产物的 50ml 乙醚溶液。0.5 小时滴加完毕, 室温下搅拌 1-5 小时。冰水浴下, 滴加 70ml 水, 然后滴加 50ml 10% 的稀盐酸。分液, 水相用乙醚萃取, 合并有机相, 水洗至中性, 无水 MgSO_4 干燥 12 小时。旋转蒸发除掉溶剂, 减压蒸馏收集 60-62℃/12mmHg 的馏分 33g。浅黄色油状物, 产率 82.5%。

2. 双(环己基-环戊二烯基)二氯化钛的制备

250ml 的三颈瓶加球型冷凝管、恒压滴液漏斗, 氩气保护下加入 3.32g (22.4mmol) 环己基环戊二烯, 70ml THF, 冰水浴下, 滴加 10.8ml (22.4mmol) $n\text{-BuLi}$ /己烷溶液, 反应液由浅黄变为棕色。室温下搅拌 4 小时。将 3.74g (11.2mmol) $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 溶解在 20ml THF 中, 冰水浴下, 由钢管导入反应体系, 反应液变为红棕色。室温下搅拌 12 小时。回流 2-6 小时, 真空抽干溶剂, CH_2Cl_2 提取, 砂板过滤, 浓缩, 加入适量己烷, 放入冰箱冷冻, 得到化合物双(环己基-环戊二烯基)二氯化钛, 为红色晶体 1.29g, 产率 27.9%。

3. 双(环己基-环戊二烯基)二对甲苯基钛的制备

50ml Schlenk 瓶, 氩气保护下加入 0.62g (1.5mmol) 化合物双(环己基-环戊二烯基)二氯化钛, 10ml 乙醚, 冰水浴下, 由钢管将制得的对甲基苯基锂导入反应体系, 室温下搅拌 12 小时。砂板过滤, 滤液浓缩即得到橙黄色晶体, 重结晶, 得到 0.242g 化合物双(环己基-环戊二烯基)二对甲苯基钛, 产率 30.8%。

实施例 2. 其它几种加氢催化剂的合成

双(环己基-环戊二烯基)二间甲苯基钛, 双(甲基-环戊二烯基)二对甲苯基钛, 双(甲基-环戊二烯基)二间甲苯基钛, 双(环己基-环戊二烯基)二苯基钛, 双(环戊二烯基)二对甲苯基钛, 双(环戊二烯基)二间甲苯基钛, 双(苯基-环戊二烯基)二对甲苯基

钛，双（苯基-环戊二烯基）二间甲基钛，双（环戊二烯基）二苯基钛等催化剂的制备方法同例1，只是对相应的取代基改变即可。

实施例3. 茂金属催化剂在苯乙烯-丁二烯共聚物加氢上的应用

1. 活性聚合物胶液的制备

在10升聚合釜中，以正丁基锂为引发剂，环己烷为溶剂合成活性聚合物。聚合物的反应温度为50℃，胶液中SBS浓度为10%。分子量为60000，S/B=3/7。丁二烯中乙烯基含量为40%。（S-苯乙烯，B-丁二烯）。

2. 苯乙烯-丁二烯共聚物的加氢

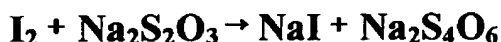
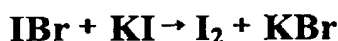
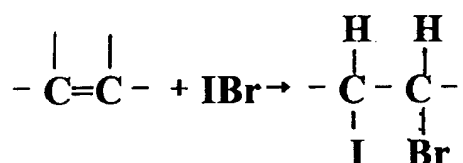
取上述活性聚合物胶液200g加到0.5升带搅拌的加氢反应釜中，釜内预先用氢气置换，恒温水浴加热，然后边加热边搅拌，且不停用氢气鼓泡，釜内压力为1.5MPa，氢气流量为0.8l/min，氢气鼓泡1小时。在釜温70℃下加入预先用干燥甲苯配制的0.04mmol茂钛催化剂溶液，边搅拌边用氢气鼓泡，反应过程中釜压维持在1.5MPa，反应时间2.0小时，每隔一定时间取样分析聚合物中丁二烯及苯环的加氢度。各种不同催化剂种类的加氢结果见表1。

表1. 各种类型茂钛催化剂的加氢效果

序号	催化剂种类	共轭二烯段加氢度 (%)	苯环加氢度 (%)
1(对比)	双（环戊二烯基）二对甲基钛	98.1	<2
2(对比)	双（环戊二烯基）二间甲基钛	97.3	<2
3	双（甲基-环戊二烯基）二对甲基钛	98.9	<2
4	双（环己基-环戊二烯基）二对甲基钛	99.5	<2
5	双（甲基-环戊二烯基）二苯基钛	96.4	<2
6	双（环己基-环戊二烯基）二苯基钛	94.5	<2
7	双（苯基-环戊二烯基）二对甲基钛	98.5	<2
8	双（苯基-环戊二烯基）二间甲基钛	99.1	<2
9	双（苯基-环戊二烯基）二苯基钛	93.1	<2
10(对比)	双（环戊二烯基）二苯基钛	93.3	<2

注：加氢催化剂用量为 0.2mmol/100g 聚合物，活性 $\text{Li/Ti} = 8.2$ ，共轭二烯的加氢度通过碘量法测聚合物中加氢前后的不饱和度来确定，以下同。

有关聚合物加氢度分析使用的碘值法（碘量法）是利用溴化碘对双键的加成作用，过量的溴化碘用碘化钾还原析出碘，用硫代硫酸钠反滴定。1kg 聚合物所加成的碘的克分子数称碘值，即橡胶中的不饱和度。反应式：



碘值计算公式为： $I = (V_0 - V) N / 2W$

V_0 - 空白滴定时，硫代硫酸钠溶液的消耗量 (ml)

V - 样品滴定时，硫代硫酸钠溶液的消耗量 (ml)

N - 硫代硫酸钠溶液的当量浓度。

W - 样品重量 (g)

样品加氢度的计算公式： $H\% = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 10\%$

由表 1 可知：本发明的加氢催化剂可对苯乙烯 - 共轭二烯烃共聚物有效加氢。同时由表 1 可看出：1. 苯环上带取代基茂钛催化剂的活性明显高于不带取代基的活性；2. 当苯环上取代基相同时，环戊二烯基上取代基越大，空间位阻越大。在理论上而言，催化剂与氢气接触的机会相对减少，形成催化活性中心 TiH 化合物的速率应较低。但事实上催化剂的活性不但不降低，还有所提高，且产品的加氢度也有所提高，因此可认为是环戊二烯基上的取代基稳定了催化剂活性中心，从而提高了产品的加氢度。

实施例 4-17

活性聚合物胶液合成条件同实施例 3。

将所得活性聚合物胶液 200g 在隔绝空气条件下转入 0.5 升加氢反应釜中，釜内预先用氢气置换，边升温边搅拌，且不停用氢气鼓泡，氢气流量为 0.8l/min，釜内压力为 1.5MPa，60℃ 氢气鼓泡 1 小时。升温 70℃ 下加入计算量预先用干燥甲苯配制的茂钛催化剂溶液，边搅拌边用氢气鼓泡，反应过程中釜压维持在 1.5MPa，反应时间 2.0 小时，每隔一定时间取样分析聚合物中丁二烯及苯环的加氢度。表 2 列出了不同催化剂种类、用量及不同 Li/Ti 比对加氢度的影响。

表 2. 不同条件下各种催化剂的加氢效果

实施例	催化剂种类	催化剂用量 (mmolTi/100g 聚合物)	Li/Ti	共轭二烯烃段 加氢度 (%)	苯环加氢度 (%)
4(对比)	双(环戊二烯基)二 对甲苯基钛	0.1	16.4	96.1	<2
5(对比)		0.2	8.2	98.1	<2
6(对比)		0.3	5.5	98.5	<2
7(对比)		0.48	3.4	99.6	<2
8(对比)	双(环戊二烯基)二	0.2	8.2	97.3	<2
9(对比)	间甲苯基钛	0.4	4.1	98.0	<2
10	双(环己基-环戊二 烯基)二对甲苯基钛	0.1	16.4	96.5	<2
11		0.2	8.2	99.5	<2
12		0.2	30*	95.7	<2
13	双(甲基-环戊二烯 基)二对甲苯基钛	0.1	40*	82.1	<2
14		0.2	8.8	98.9	<2
15		0.3	5.5	99.8	<2
16	双(苯基-环戊二烯 基)二对甲苯基钛	0.1	16.4	85.6	<2
17		0.2	8.2	98.5	<2

*另外在胶液中加入正丁基锂，其余均未额外加入正丁基锂。

由表 2 可以看出：选择合适的催化剂用量，可对苯乙烯共轭二烯烃共聚物有效加氢。同时可看出，活性胶中额外加入丁基锂对聚合物的加氢未起到促进作用，甚至起到副作用。因此加氢反应前可不必额外加入丁基锂。

实施例 18-26

活性聚合物胶液合成条件同实施例 3。将所得活性聚合物胶液 200g 在隔绝空气条件下转入 0.5 升加氢反应釜中，釜内预先用氢气置换，边升温边搅拌，且不停用氢气鼓泡，氢气流量为 0.8l/min，釜内压力为 1.5MPa，60℃ 氢气鼓泡 1 小时。在一定温度下加入计算量预先用干燥甲苯配制的茂钛催化剂溶液，边搅拌边用氢气鼓泡，反应过程中釜压维持在一定压力下，反应时间 2.0 小时，每隔一定时间取样分析聚合物中丁二烯及苯环的加氢度。表 3 列出了各种催化剂不同反应温度、压力对加氢度的影响。

表 3. 不同反应温度、压力对加氢反应的影响

实施例	催化剂种类	反应温度	反应压力 (MPa)	共轭二烯段加氢度(%)			苯环加氢度 (%)
				1.0hr	1.5hr	2.0hr	
18(对比)	双(环戊二烯基)二 对甲基钛*	67	1.5	96.0	98.6	99.2	<2
19(对比)		67	2.0	99.0	99.4	99.6	<2
20(对比)		67	3.0	99.1	99.5	99.8	<2
21(对比)		75	1.5	98.2	99.6	99.8	<2
22(对比)	双(环戊二烯基)二 对甲基钛**	67	1.5	92.5	96.2	98.1	<2
23	双(环己基-环戊二烯 基)二对甲基钛**	67	1.5	92.2	97.5	99.5	<2
24		67	3.0	94.5	98.2	99.6	<2
25	双(苯基-环戊二烯 基)二对甲基钛**	67	1.5	90.1	96.5	99.1	<2
26		67	3.0	90.4	96.8	99.4	<2

注：*催化剂用量为 0.4mmol/100g 聚合物，**催化剂用量为 0.2mmol/100g 聚合物

由表 3 可看出，适当提高加氢反应温度、压力，有利于加氢反应的进行。同时由表 3 可看出，当用双环戊二烯基取代的钛化合物作加氢催化剂时，在同样催化剂用量下，1.0 小时内，聚合物中共轭二烯烃段的加氢度小于不带取代基时的加氢度。但当反应时间超过 1.0 小时后，双环戊二烯基取代的钛化合物作催化剂的产品加氢度更高。说明环己基和苯基能稳定催化剂活性。

实施例 27-29, SIS 加氢

在 10 升聚合釜中，以正丁基锂为引发剂，环己烷为溶剂合成 SIS 活性聚合物。聚合物的反应温度为 50℃，胶液中 SIS 浓度为 10%，S/I = 3/7。（S-苯乙烯，I-异戊二烯）。

取上述活性聚合物胶液 200g 加到 0.5 升带搅拌的加氢反应釜中，釜内预先用氢气置换，恒温水浴加热，然后边加热边搅拌，且不停用氢气鼓泡，釜内压力为 1.5MPa，氢气流量为 0.8l/min，氢气鼓泡 1 小时。在釜温 70℃下加入预先用干燥甲苯配制的 0.04mmol 茂钛催化剂溶液，边搅拌边用氢气鼓泡，反应过程中釜压维持在 1.5MPa，反应时间 2.0 小时，每隔一定时间取样分析聚合物中丁二烯及苯环的加氢度。各种催化剂加氢结果见表 4。

表 4. 各种催化剂对 SIS 的加氢效果

实施例	催化剂种类	Li/Ti	二烯烃加氢度(%)	苯环加氢度(%)
27(对比)	双(环戊二烯基)二对甲苯基钛	8.2	90.3	<2
28	双(环己基-环戊二烯基)二对甲苯基钛	8.2	91.7	<2
29	双(苯基-环戊二烯基)二对甲苯基钛	8.2	90.2	<2

注：催化剂用量为：0.2mmol/100g 聚合物

由表 4 可以看出：本发明的催化剂可对 SIS 进行有效加氢。