

2421/91

A

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

21801

59 167

54.612/DE

K I V O N A T

Palládium katalizátor-rendszerek dién polimerek és ko-
polimerek szelektív hidrogénezésére

DSM N.V., HEERLEN, HOLLANDIA

A bejelentés napja: 1991. 07. 18.

Elsőbbsége: 1990. 07. 19. (p7/555,043),

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A találmány tárgya polimerekben vagy kopoli-
merekben lévő, olefin jellegű telítetlenség hidrogénezésé-
ben alkalmazható katalizátor prekursor.

A találmány lényege, hogy egy olyan pallá-
dium(II)-sót tartalmaz, amely organofoszfát, dialkilidén-
-aceton és trialkil-ammónium-hidroxid komplexáló ágensek
valamelyikével komplexálva van, és egy szerves cianid,
éter, poliéter, organofoszfín vagy organoarzin szerves
stabilizáló ágenssel stabilizálva van.



2420/51

A

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

59167

54.612/DE

S.B.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.
TELEFON: 153-3733

Adós CORF 8/04
Boj 31/16
Boj 22/42

Palládium katalizátor-rendszerek dién polimerek és ko-
polimerek szelektív hidrogénezésére

DSM N.V., HEERLEN, HOLLANDIA

Feltaláló: PATTERSON Robert Thomas, BATON ROUGE,
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1991. 07. 18.

Elsőbbsége: 1990. 07. 19. (07/555,043),
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A találmány tárgya dién polimerek és kopolimerek olefin jellegű telítetlenségének szelektív hidrogénezésében használható homogén katalizátor-rendszerek számára alkalmas katalizátor prekursorok. Közelebbről a találmány kolloidális palládium/O/ katalizátorok alkalmazására vonatkozik polimerek és kopolimerek olefines telítetlenségének szelektív hidrogénezése során.

Egy ilyen kopolimer, a nitrilgumi /acetonitril-butadién kopolimer/ hidrogénezése olyan terméket eredményez, ami olajokkal, ózonnal és savgázokkal szemben ellenálló, ugyanakkor megőrzi a magas, 150-175 °C nagyságú alkalmazhatósági hőmérsékletet. Ennek eredményeképp az ilyen készítmények különösen jól felhasználhatók az olyan alkalmazások során, amelyekben a kész gumi termékek kedvezőtlen körülményeknek és hosszan tartóan 150 °C vagy afölötti hőmérsékletnek vannak kitéve. Ezek a nitrilgumik az ilyen alkalmazásokban előnyösebbek az EPDM származékoknál, amelyek alkalmazhatósági hőmérséklete hasonló, azonban olajjal szembeni ellenálló képességük gyenge. A fluoroelasztomerek, amelyek elegendően magas alkalmazhatósági hőmérséklettel rendelkeznek, és olajokkal, valamint savgázokkal szemben megfelelő ellenálló képességet mutatnak, jelentősen drágábbak, mint a nitrilgumi, ugyanakkor rugalmasságuk csekélyebb.

Szükségessé vált egy olyan, hidrogénezett nitrilgumi készítmény előállítása, amely rendelkezik a fentiekben

leirt előnyös mechanikai és ellenálló tulajdonságokkal.

A szakirodalomból ismert, hogy bizonyos nemesfém-katalizátorok alkalmazhatók a nitrilgumiban, valamint más dién polimerekben és kopolimerekben jelenlévő olefin jellegű telítetlenség szelektív hidrogénezésére, s ily módon a kívánt jellemzőkkel rendelkező gumi előállítására. Az alkalmazott platina-, ruténium-, iridium- és palládium-só katalizátorok különféleképpen alkalmazhatók heterogén és homogén fázisban.

A szakirodalomban számos javasolt katalizátor-rendszert irtak már le, beleértve a fentieket és más fémeket is. Ezek a heterogén rendszerek jellemzően magukban foglalják a fémnek a megkötését egy szervetlen vagy szerves hordozón, például szilikagélen, szénen, titán-dioxidon vagy diatómaföldön. Más megoldás szerint e fémek sóinak vagy oxidjainak oldatait a hordozó részecskéibe impregnálják, majd ezt követően fémmé redukálják.

A homogén rendszereknek számos előnyük van a hasonló heterogén rendszerekkel szemben. A homogén rendszerek közé sorolhatók az olyan kolloidális rendszerek, amelyekben a szuszpendált szilárd részecskék kellőképpen kis méretűek ahhoz, hogy egyfázisú rendszerként viselkedjenek. Általában a homogén katalizátorok nagyobb szelektivitásra nyújtanak lehetőséget, mint a heterogén rendszerek, azonos katalizátorkoncentrációnál a reakciósebességek nagyobbak, mivel a tömegátalakulás nem válik

sebességkorlátozóvá. A hidrogénezési reakciókban ez alacsonyabb hőmérsékleteket és nyomásokat tesz lehetővé.

A heterogén rendszerekhez viszonyítva az ilyen homogén katalizátorok alacsonyabb koncentrációban is hatékonyan alkalmazhatók, anélkül, hogy a reakciósebességeket hátrányosan befolyásolnák. Ez csökkenti az elhasznált katalizátor visszanyerésének szükségességét. Még hatékonyabb lehet, ha a katalizátor a polimer vagy kopolimer mátrixba van belefoglalva. A homogén rendszerekben lévő katalizátor részecskék kis mérete miatt a hidrogénezett polimer vagy kopolimer mechanikai tulajdonságait a katalizátor beépülése általában nem befolyásolja hátrányosan.

A 4 816 525. és a 4 812 528. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás számos ruténium-karbo-nil-komplexet ismertet, amelyek homogén szerves oldatban alkalmazhatók konjugált diéneket tartalmazó kopolimerek szelektív hidrogénezésére. A 4 746 707. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás különböző ruténiumkomplex katalizátorokat mutat be, amelyek specifikusan a szén-szén kötések hidrogénezését célozzák, anélkül, hogy a nem olefin jellegű telítetlenséget tartalmazó csoportokat, például a nitrilcsoportokat megváltoztatnák.

Ruténiumot, ródiumpot és egyéb fémeket alkalmazó más homogén katalizátor-rendszerek leírása található

még az alábbi számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban: 3 898 208., 4 464 515., 4 581 417., 4 795 788., 4 816 525., 4 746 707 és 4 812 528. Az ezekben a szabadalmi leírásokban ismertetett rendszerek mindegyike a fém egy oldható komplexére vonatkozik, amelyet a dién polimerek és kopolimerek olefin jellegű telítetlenségének hidrogénezésére alkalmaznak.

Figyelembe véve a nyersanyagárakat, a katalizátor visszanyerésének költségeit, a katalizátor előállításának árát és a reakciókörülményeket, az ismerteknél lényegesen előnyösebbek a palládiumon vagy palládiumsókon alapuló katalizátor-rendszerek.

Egy karbonsav palládiumsójának, például a palládium-acetátnak egy homogén katalizátor-rendszerét ismerteti a 4 510 293. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás. A katalizátort és a polimert egy alkalmas oldószerben feloldják nyomás alatti hidrogénatmoszférában, így a nitrilgumiban /NBR/ lévő olefines telítetlenséget szelektíven hidrogénezik anélkül, hogy a szén-nitrogén kötések redukálódnának.

A 4 452 950. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás latex formájú telítetlen gumi homogén katalizált hidrogénezését írja le különféle fémionok vagy fémsók alkalmazásával, amelyek a reakcióelegyben jelenlévő hidrazinnal redukálhatók.

A jelen találmány palládium/II/ komplexek reduk-

ciójával előállított "homogén" kolloidális palládium/O/ katalizátor-rendszerekre vonatkozik, amelyek dién polimerekben és kopolimerekben, különösen nitrilgumiban jelenlévő olefin jellegű telítetlenség hidrogénezésére alkalmasak. A palládium/II/ komplexek palládium-kloridból vagy hidratált palládium-oxidból állíthatók elő. Közelebbről a találmány az ilyen katalizátorok prekursoraira, a palládium/II/ komplexekre vonatkozik.

A jelen találmány értelmében a katalizátor prekursor alkalmazható polimerekben és kopolimerekben jelenlévő olefin jellegű telítetlenség hidrogénezésében. A prekursor egy komplexáló ágenssel komplexált palládiumsóból áll. A komplexáló ágens a következők valamelyike lehet: szerves foszfátok, dialkilidén-acetonok és tetraalkil-ammónium-hidroxidok. A fém agglomerációjának elkerülésére a komplexet stabilizáljuk. Stabilizálószerként szerves cianidok, éterek, poliéterek, organofoszfinek és organoarzinek alkalmazhatók. Ezt követően a komplexet oldatban összekeverjük egy olefinesen telítetlen polimerrel vagy kopolimerrel, hidrogénatmoszféra alatt, megfelelő hőmérsékleten és nyomáson. A polimer vagy kopolimer hidrogénezését a kívánt mértékig végezzük.

Ily módon a találmány tárgyát képezik a "homogén" kolloidális palládium/O/ katalizátorok is, amelyek in situ képződnek, amikor a dién polimerek és kopoli-

merek hidrogénezésének ideje alatt a hidrogén a prekurzor komplexet kiredukálja. Ugyancsak a találmány részét képezi a javított jellemzőkkel rendelkező kolloidális palládium/O/ katalizátorok és a homogén katalizis együttese.

A találmány egy további tárgyát képezi az ilyen katalizátor prekurzor komplexek előállításának eljárása.

A találmány része egy folyamatos eljárás olefinesen telítetlen polimerek vagy kopolimerek hidrogénezésére a katalizátor alkalmazásával.

Ugyancsak a találmány részét alkotja hidrogénezett polimer vagy kopolimer előállítása a fentiekben említett katalizátor komplexek alkalmazásával.

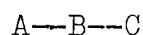
A találmány egyes részeit és előnyeit az alábbiakban ismertetjük részletesen.

A találmány szerinti katalizátorok palládiumsókból, például palládium-kloridból és hidratált palládium-oxidból nyerhető palládium/II/ komplexekből előállított kolloidális palládium/O/. A katalizátorok oldott állapotban lévő dién polimerek vagy kopolimerek olefin jellegű telítetlenségének szelektív hidrogénezésére alkalmazhatók, anélkül, hogy a nemolefines telítetlenséget tartalmazó csoportok, például a szén-nitrogén kötések párhuzamosan redukálódnának. A találmány szerinti katalizátorok egy lényegében homogén rend-

szerben a kívántnak megfelelően hatnak az oldott állapotban lévő polimerre vagy kopolimerre.

A találmány szerinti katalizátorok különösen jól alkalmazhatók az NBR hidrogénezésében. Az NBR az akrilnitril és butadién kopolimerje. A találmány szerinti katalizátorok alkalmazásával ötven-kilencven százalékos és még nagyobb fokú hidrogénezés volt elérhető, s ez olyan olajjal, savgázzal és ózonnal szembeni ellenálló képességet eredményezett, amely a nemhidrogénezett gumiban nem volt megtalálható. Ezeknek a katalizátoroknak a végtermék gumi mátrixába történő beépülése nem mutatott hátrányos hatást az NBR mechanikai tulajdonságaira.

A nitrilgumin kívül a találmány szerinti katalizátort megfelelőnek tartjuk a polibutadién, poliizoprén, sztírol-butadién gumi, butadién-izoprén kopolimer, butadién-izobutilén kopolimer és a természetes gumi hidrogénezése során történő alkalmazásra is. A találmány szerint ugyancsak hidrogénezhetők az alábbi általános képletű szerkezettel jellemezhető kopolimerek is,



amelyekben

A jelentése butadién,

B jelentése akrilnitril vagy metakrilnitril, és

C jelentése itakonsav, fumársav, maleinsav,

metakrilsav, akrilsav, krotonsav,
metil-akrilát, etil-akrilát, etil-
-hexil-akrilát, metil-metakrilát,
vinil-piridin vagy vinil-acetát.

A jelen találmány szerinti katalizátorok alkalmazásával hidrogénezhető kopolimerek harmadik csoportját a DE, DED vagy DEFED általános képletű szerkezettel rendelkező vegyületek alkotják, amelyekben

D jelentése butadién,

E jelentése sztirol vagy alfa-metil-sztirol, és

F jelentése egy kapcsoló csoport.

A palládium/O/ aktív formái a palládium/II/sókból nyerhető palládium/II/ komplexekből állíthatók elő. Ezek a katalizátor prekursorok különféle komplexálószerkezetek származékai. A komplexálószerkezetek magukban foglalják az organofoszfátokat, dialkilidén-acetonokat vagy a tetraalkil-ammónium-hidroxidokat.

Ezeknek a katalizátor prekursor komplexeknek az első képviselője egy szerves foszforsavból nyerhető palládium-organofoszfát. Ezek az organofoszfátok mono- vagy diszubsztituáltak lehetnek. Szerkezetüket az alábbi (I), illetve a (II) általános képlet mutatja be. A komplexek lehetnek különféle monosubsztituált organofoszfátok keverékei, különféle diszubsztituált organofoszfátok keverékei vagy mono- és diszubsztituált organo-

foszfátok keverékei.

A jelen találmányban alkalmazható monoszubsztituált organofoszfátok szerkezete a következő (I) általános képlettel jellemezhető,



amelyben

R_1 jelentése alkilcsoport, arilcsoport, aralkilcsoport, cikloalkilcsoport, vagy az ilyen típusú foszforsavak bármely fizikai keveréke. Az alkalmas alkilcsoportok magukban foglalják a metilcsoportot, etilcsoportot, n-propil-csoportot, izopropilcsoportot, n-butyl-csoportot, izobutylcsoportot, szek-butyl-csoportot és a hasonló csoportokat. Az arilcsoport lehet fenilcsoport, benzocsoport, naftilcsoport, indenilcsoport és hasonló csoportok. A megfelelő aralkilcsoportok közé tartozik a benzilcsoport, tolilcsoport, xililcsoport és a hasonló csoportok, míg a cikloalkilcsoportok ciklopentilcsoport, ciklohexilcsoport, cikloheptilcsoport és hasonlóak lehetnek.

A megfelelő diszubsztituált foszforsavszármazékok szerkezetét az alábbi (II) általános képlet mutatja be,



amelyben

R_1 és R_2 jelentése alkilcsoport, arilcsoport,
aralkilcsoport, cikloalkilcsoport
vagy az ilyen típusú csoportok bármely
kombinációja,

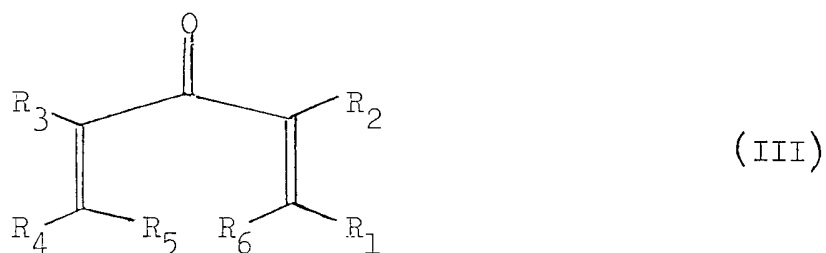
vagy az ilyen foszforsavszármazékok bármely fizikai keveréke. Az alkilcsoport magában foglalja a metilcsoportot, etilcsoportot, n-propil-csoportot, izopropilcsoportot, n-butyl-csoportot, izobutylcsoportot, szek-butyl-csoportot és a hasonló csoportokat. Az arilcsoportba tartoznak a fenilcsoport, benzocsoport, naftilcsoport, indenilcsoport és a hasonló csoportok. Megfelelő aralkilcsoport a benzilcsoport, tolilcsoport, xililcsoport és a hasonló csoportok, míg a cikloalkilcsoport magában foglalja a ciklopentilcsoportot, ciklohexilcsoportot, cikloheptilcsoportot, stb. Az R_1 és R_2 jelentése a (II) általános képletben azonos vagy különböző lehet.

Az ilyen vegyületek egyik példája a biszacetonitril-palládium-fenil-foszfát. Ez a komplex palládium-klorid sósavas oldatából állítható elő. Vizes nátrium-hidroxidot hozzáadva a hidratált palládium-oxid zselatinszerű vörösbarna csapadékát kapjuk, amelyet szűréssel kinyerünk, vízzel és acetonitrillel /MeCN/ mossuk. A szilárd csapadékot fenil-foszforsavat tartalmazó acetonitril oldattal ismételten extraháljuk, annyi szilárd anyagot oldva, amennyit lehetséges. Végül az acetonitril

feleslegét csökkentett nyomáson eltávolítjuk. Az így nyert katalizátor prekursor narancssárga olaj, amelyet a dién polimert vagy kopolimert tartalmazó oldathoz lehet adni.

Ennek a típusnak egy második, hasonló katalizátor prekursora egy alkil-foszfáttal, például mono- és di-izopropil-foszfát keverékével vagy mono- vagy di/n-butyl/-foszfáttal komplexált biszacetonitril. A prekuzort nátrium-kloridot tartalmazó palládium-klorid vizes oldatából állítjuk elő, nátrium-tetraklór-palládium/II/oldatát nyerve. Ehhez az oldathoz nátrium-karbonátot adva a hidratált palládium-oxid vörösbarna csapadékát kapjuk. A mosott szilárd anyagot acetonnitrillel keverjük össze, majd az így nyert szuszpenzióhoz hozzáadjuk a foszfátot, például mono- és diizopropil-foszforsav vagy di/n-butyl/-foszforsav keverékét, s így a katalizátor prekursor kicsapódik. A keveréket ultrahanggal kezelve a kapott hidratált palládium-oxidot feloldjuk, és az acetonnitril feleslegét eltávolítva narancssárga olaj marad vissza. Ezt az olajat hozzá lehet adni a dién polimert vagy kopolimert tartalmazó oldathoz.

Egy második katalizátor prekursor típust a palládiumnak egy (III) általános képletű dialkilidén-aceton-származékkal, azaz egy 1,4-pentadién-3-on-származékkal végzett komplexálásával állítunk elő.

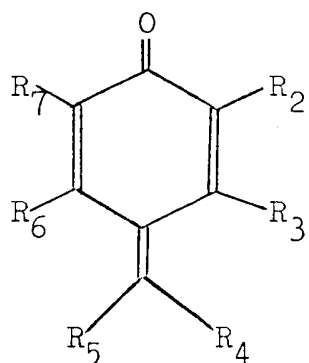


A (III) általános képletben

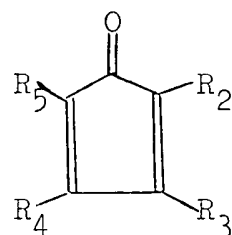
R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 jelentése lehet azonos vagy különböző, hidrogénatom, alkilcsoport, arilcsoport, aralkilcsoport vagy cikloalkilcsoport.

Megfelelő alkilcsoport a metilcsoport, etilcsoport, n-propil-csoport, izopropilcsoport, n-butil-csoport, izobutilcsoport, szek-butil-csoport és a hasonló csoportok. Az arilcsoporthoz tartozik a fenilcsoport, benzocsoport, naftilcsoport, indenilcsoport és a hasonló csoportok. Alkalmas aralkilcsoport a benzilcsoport, béta-fenetil-csoport, stb., míg a cikloalkilcsoport magában foglalja a ciklopentilcsoportot, ciklohexilcsoportot, cikloheptilcsoportot és a hasonlókat.

Pentadién-3-on szerkezetet tartalmazó egyéb ligandumok lehetnek a (IV) általános képletű 4-metilén-2,5-ciklohexadién-1-on-származékok és az (V) általános képletű ciklopentadienon-származékok.



(IV)



(V)

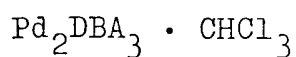
A (IV) általános képletben

R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 és R_7 ,
valamint az (V) általános képletben

R_2 , R_3 , R_4 és R_5 jelentése azonos vagy különböző
lehet, hidrogénatom, alkilcsoport,
arilcsoport, aralkilcsoport vagy
cikloalkilcsoport.

Alkalmas alkilcsoport a metilcsoport, etilcsoport, izopropilcsoport, n-butil-csoport, izobutilcsoport, szek-butil-csoport és a hasonló csoportok. Az arilcsoport magában foglalja a fenilcsoportot, naftilcsoportot, indenilcsoportot és a hasonlókat. Megfelelő aralkilcsoport a benzilcsoport, béta-fenetil-csoport, stb., és a hasonló csoportok.

Egy ilyen katalizátor komplex például a következő általános képlettel jellemezhető,



amelyben

DBA jelentése dibenzilidén-aceton.

Ezt a komplexet úgy állítjuk elő, hogy nátrium-acetátot és dibenzilidén-acetont tartalmazó metanolos oldathoz palládium/II/-kloridot adunk. A reakcióelegyet 55 °C hőmérsékleten melegítjük egy órán keresztül. Csapadék képződik. Megjegyzendő, hogy túlzott melegítés a komplexet fémpalládiummá bontja el. A csapadékot és a katalizátor prekursorát kiszűrjük a metanolból, majd kloroformban újra feloldjuk. Így sötétbíbora színű oldatot kapunk, amelyet csökkentett nyomáson bepárolva a sötét, bíborfekete szilárd $\text{Pd}_2\text{DBA}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ komplexet nyerjük. A szilárd anyagot ismét feloldjuk, majd a dién polimer vagy kopolimer oldatához adjuk.

A találmány szerinti katalizátor prekursor komplex harmadik típusa egy tetraalkil-ammónium-hidroxiddal komplexált palládiumsó. Előnyösen a komplex a tetrabutil-ammónium-hidroxid/biszacetonnitril-palládium/II/-klorid. Ezt a katalizátort elő lehet állítani kétféle reakcióút valamelyikével. Tetrabutil-ammónium-hidroxid metanolos oldatát állítjuk elő, majd a metanolt csökkentett nyomáson eltávolítjuk. A kapott tiszta olajhoz acetonnitrilt adunk, és az oldószert ismét lepároljuk. Palládium-klorid acetonnitrillel készült oldatát adva a tetrabutil-ammónium-hidroxid oldatához mélyvörös oldatot

kapunk, amelyből az acetonitrilt lehajtjuk. A kapott olajat feloldjuk acetonban, s ezt az oldatot összekeverjük a dién polimer vagy kopolimer acetonos vagy más oldószeres oldatával.

A harmadik katalizátor komplex alternatív előállítása a palládium-klorid és tetrabutil-ammónium-klorid egyidejű feloldásával történik acetonitrilben. Vörös oldatot kapunk. Elporított nátrium-hidroxidot adunk az oldathoz, és körülbelül 18 órán keresztül kevertetjük. Ezt követően az oldatot szűrjük, és az oldószer csökkentett nyomáson lepároljuk. A kapott vörös olajat acetonban feloldjuk, és az oldatot összekeverhetjük egy dién polimer vagy kopolimer acetonos vagy más oldószeres oldatával.

Tetrabutil-ammónium-hidroxidon kívül más tetraalkil-ammónium-hidroxidokat is eredményesen alkalmazhatunk. Az ilyen vegyületekben az alkilcsoport előnyösen 1-6 szénatomos.

Ezekben a komplexekben a képződött katalizátor stabilizálására acetonitrilt és tetrahidrofuránt alkalmazunk. Más stabilizálószeresek, például poliéterek, organofoszfinek vagy organoarzinek ugyancsak eredményesen alkalmazhatók a találmány megvalósítása során a katalizátor kristályosodásának vagy kicsapódásának megelőzésére.

Az előző kolloidális katalizátor prekurzorok

valamennyi képviselője hatásos a dién polimerekben és kopolimerekben lévő olefin jellegű telítetlenség hidrogénezése során. Ezt az alábbi példák mutatják be.

I. Példa

Palládium-kloridot /0.49 g/ feloldottunk 9 g desztillált vízben, amely 0.31 g hidrogén-kloridot tartalmazott. A kapott oldatot 60 °C és 80 °C közötti hőmérsékletre melegítettük, majd hagytuk lehűlni szobahőmérsékletre. Nátrium-hidroxidot /0.66 g/ oldottunk fel 9 g desztillált vízben, és az oldatot a palládium-klorid-oldathoz adtuk. Zselatinszerű csapadékot kaptunk. A csapadékot zsugorított üvegszűrőn kiszűrtük, 50-80 ml meleg vízzel, majd acetonitrillel mostuk. A hidratált palládium-oxid szilárd maradékát nyertük. A maradékot négyszer extraháltuk 50 ml, 1.12 g fenil-foszforsavat tartalmazó acetonitrillel. [További foszforsav /0.45 g/ alkalmazása eredménytelen volt a visszamaradó anyag feloldására.] Csökkentett nyomáson ledesztillálva az acetonitrilt, 2.43 g narancssárga olajat kaptunk. Az olajat feloldottuk 100 ml tetrahidrofuránban /THF/, majd a katalizátoroldatot bemértük egy nyomásálló reaktortartályba, amely 1.1-1.3 liter tetrahidrofuránban 140 g 29-31 tömeg% akrilnitril-tartalmú NBR-t tartalmazott. Hidrogénatmoszférában 75-85 °C hőmérsékleten és 2.41 MPa nyomáson végezve

a reakciót 22 óra elteltével a reakcióelegy infravörös spektruma /film/ azt jelezte, hogy az olefines NBR telítetlenség 70 százaléka már hidrogéneződött.

II. Példa

1.05 g palládium-kloridot adtunk 100 ml metanolos oldathoz, amely 3.9 g nátrium-acetátot és 4.6 g dibenzilidén-acetont tartalmazott. A reakcióelegyet 55 °C-ra melegítettük és egy órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk. Csapadék képződött, amit kiszűrtünk a metanolból, kloroformba visszaoldva sötét bíborvörös oldathoz jutottunk. Csökkentett nyomáson 25-30 °C hőmérsékleten bepároltuk az oldatot, így sötét bíborvörös vagy fekete szilárd anyag formájában nyertük a $\text{Pd}_2\text{DBA}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ komplexet. A szilárd anyag 1.5 g-ját 100 ml tetrahidrofuránban feloldottuk, és hozzáadtuk 1.1-1.2 liter tetrahidrofuránban oldott 30-5 NBR 140-150 g-jának oldatához. Hidrogén-atmoszférában 75-90 °C hőmérsékleten és 2.41 MPa nyomáson végzett 22 órás reakció után az infravörös analízis azt jelezte, hogy az olefines NBR telítetlenség 63 %-a hidrogéneződött.

III. Példa

Tetrabutyl-ammónium-hidroxid 1 M metanolos oldatának

4 ml-ét lombikba mértük, majd csökkentett nyomáson a metanolt ledesztilláltuk. A maradék tiszta olajhoz 30 ml acetonitrilt adtunk, és az oldatot ismét bepároltuk. 0.50 g palládium-kloridot feloldottunk 100 ml acetonitrilben, és az oldatot hozzáadtuk a tetrabutil-ammónium-hidroxid maradékhoz, így egy sötétvörös oldatot nyertünk. A reakcióelegyből az acetonitrilt kidesztilláltuk, és a mélyvörös olajos terméket 100 ml acetonban feloldottuk. Ezt a palládiumoldatot hozzáadtuk 1.1-1.2 liter acetonban lévő 30-5 NBR 140-150 g-jának oldatához. Hidrogénatmoszférában 66-78 °C hőmérsékleten és 2.59-2.69 MPa nyomáson végezve a reakciót, 21.5 óra elteltével a reakcióelegy infravörös elemzése az olefines NBR telítetlenség 66 %-ának hidrogénezettségét jelezte.

IV. Példa

1.11 g tetrabutil-ammónium-kloridot tartalmazó 100 ml acetonitrilben feloldottunk 0.5 g palládium-kloridot, így egy vörös oldatot kaptunk. Az oldathoz 0.16-0.2 g elporított nátrium-hidroxidot adtunk, és a reakcióelegyet körülbelül 18 órán keresztül kevertettük. Az oldatot szűrtük, majd az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítva vörös olajhoz jutottunk. A vörös olaj 1.7 g-ját acetonba visszaoldottuk, és hozzáadtuk 1.1-1.2 liter acetonban feloldott 30-5 NBR 140-150 g-jának oldatához.

Hidrogénatmoszférában 66-81 °C hőmérsékleten és 2.45-2.48 MPa nyomáson végezve a reakciót, 22.5 óra elteltével a reakcióelegy infravörös analizise azt mutatta, hogy az olefinés NBR telítetlenség 41 százaléka hidrogéneződött.

Általában azt találtuk, hogy 0.5 g palládium-kloridból előállított katalizátor komplexek és 1-1.2 liter oldószerben lévő 140 g NBR esetén 20-24 óra alatt, 50-120 °C hőmérséklet és 1.4-2.4 MPa nyomás alkalmazása mellett 60-70 %-os hidrogénezés érhető el. A hőmérséklet, a nyomás, az oldószer és az alkalmazott katalizátor mennyiségének optimalizálásával a hidrogénezett polimer vagy kopolimer hozamának még magasabb értéke érhető el.

A hidrogénezés kívánt mértékének elérése esetén a hidrogén kifúvatható, illetve a nyomás csökkenthető, így a hidrogénezési reakció leállítható. Ugyanez oly módon is elérhető, hogy a polimer/katalizátor oldat elegendően magas hőmérsékletre történő melegítésével a palládiumkatalizátor koagulálható, ami a palládium/O/részecskéinek nagyobb részekké történő agglomerizációját okozza, vagy nagyobb méretű részekké precipitálja, lecsökkentve ezáltal a katalizátor aktivitását.

A jelen találmány gyakorlatban történő megvalósítása során számos katalizátor és polimer oldószer alkalmazható; a legmegfelelőbbek azok, amelyekben a hidrogéne-

zendő polimer vagy kopolimer, mind a katalizátor oldható. Az ilyen oldószerek jellegzetes képviselői az alacsony molekulatömegű ketonok, különösen az aceton és a metil-etil-keton /MEK/. Az egyéb alkalmas oldószerek magukban foglalják a benzolt, toluolt, xilolt, hexánt, ciklohexánt, tetrahidrofuránt és az etil-acetátot. A szakember számára nyilvánvaló, hogy számos további oldószer is alkalmazható a találmány szerinti megoldás során, anélkül, hogy a fentiekben ismertetett katalizátorok hatását hátrányosan befolyásolná.

A polimerek és kopolimerek hidrogénezése során a fentiekben ismertetett katalizátorok alkalmazása mellett a reakciókörülmények széles hatások között változtathatók. Az egyedi reakciókörülmények megválasztása függ az alkalmazott konkrét katalizátortól, a hidrogénezendő polimerektől vagy kopolimerektől, a reakció kívánt sebességétől, valamint a szakember számára ismert egyéb változóktól. A katalizátorok 1-7 MPa nyomásintervallumban működőképesek. 2.8 MPa-nál magasabb nyomás esetén a katalizátor teljesítménye és a hidrogénezés hozama megnő. A reakció-hőmérséklet 20-120 °C tartományban alkalmazható, előnyösen 60-90 °C közötti értékű. A megfelelő reakcióidő 4-20 órás intervallumban változik, függően az egyéb, változtatható paraméterek megválasztásától, valamint a hidrogénezés kívánt mértékétől.

A találmány szerinti katalizátorok alkalmazásával

60-90 %-os kitermelési érték érhető el a telitetlen polimerek vagy kopolimerek olefines telitetlenségének hidrogénezése során. Esetenként a hozam még magasabb is lehet. Mivel az említett 60-90 %-os hidrogénezési kitermelés a nitrilgumikban is megvalósítható anélkül, hogy a szén-nitrogén kötések észrevehetően hidrogéneződnének, a kopolimer környezettel szembeni ellenálló képességének fokozásával egyidejűleg növelhető az alkalmazási hőmérséklet is.

Mivel a találmány szerinti katalizátorok lényegében azonos fázisban vannak jelen, mint az oldott polimer vagy kopolimer, a katalizátor eltávolításának lépése a rendszerből előnyösen elkerülhető. Ez jelentős költségmegtakarítást eredményez a heterogén katalizátor-rendszerek alkalmazásához viszonyítva. Ugyanakkor a homogén katalízis lehetővé teszi a polimer vagy kopolimer folyamatos rendszerben végzett hidrogénezését, mivel a nemkívánt katalizátorveszteség elkerülhető.

Ugyancsak azt találtuk, hogy a katalizátor lépésenkénti vagy folyamatos adagolása a kívánt hidrogénezési fok eléréséhez szükséges idő csökkenését eredményezi. Ennek megfelelően úgy találtuk, hogy az oldott polimerhez vagy kopolimerhez legalább két lépésben kívánatos hozzáadni a katalizátort. Ugyancsak hatásosnak mutatkozott a folyamatos adagolási eljárás. Ennek az a magyarázata, hogy a folyamatos adagolási eljárás lehetővé teszi

a dién kopolimer nagy mennyiségben történő folyamatos átalakítását, ugyanakkor elkerülve a szakaszos eljárások ismert nehézségeit.

A lépésenkénti és a folyamatos adagolási eljárásokat az V. és VI. Példa mutatja be.

V. Példa

0.61 g nátrium-kloridot tartalmazó 15 g desztillált vízben feloldottunk 0.8 g palládium-kloridot. A keveréket a palládium-klorid teljes feloldódásáig 60-80 °C hőmérsékletre melegítettük /hozzávetőleg fél óra időtartamig/, így a nátrium-tetraklór-palládium/II/ oldatát kaptuk. 15 g desztillált vízben feloldottunk 1.18 g nátrium-karbonátot. A nátrium-tetraklór-palládium/II/ oldatát fél órán keresztül jeges vízfürdőben hűtöttük, majd hozzáadtuk az előbbi nátrium-karbonát-oldatot. Vörösbarna, zselatinszerű csapadék képződött, amelyet centrifugálással elválasztottunk, és a vizes réteget dekantáltuk. A szilárd anyagot desztillált vízzel mostuk, majd a nedves anyagot 100 ml acetonitrillel egy Erlenmeyer-lombikba mostuk át. Szuszpenziót nyertünk. 42.4 tömeg% mono- és 53.6 tömeg% diizopropil-foszfor-savból álló keverék 1.73 g-ját adtuk az acetonitriles szuszpenzióhoz, majd a kapott keveréket egy órán át ultrahanggal kezeltük, az így nyert komplex feloldása

céljából. Az acetonitrilt csökkentett nyomás alatt ki-desztillálva 2.81 g narancssárga olaj maradt vissza, amelyet 90 g metil-etil-ketonban /MEK/ oldottunk fel. 206 g 33-NBR-t /33 tömeg% akrilnitril, 67 tömeg% butadién/ 1.1-1.3 liter metil-etil-ketonban feloldottunk egy nyomásálló edényben, majd hozzáadtuk az előbbi metil-etil-ketonos oldat /komplexoldat/ 45 g-ját. 60-62 °C hőmérsékleten és 1.4 MPa nyomáson, 145-160 ml/perc hidrogénáram alkalmazása mellett 115 perc elteltével a reakciókeverék infravörös spektruma /film/ azt jelezte, hogy az olefines NBR telítetlenség 46.6 százaléka hidrogéneződött. A maradék katalizátoroldatot hozzáadva, és azonos reakciókörülmények között folytatva a hidrogénezést további három órán keresztül, a teljes hidrogénezési hozam 88 %-os volt.

VI. Példa

0.55 g nátrium-kloridot tartalmazó 17 g desztillált vízben feloldottunk 0.8 g palládium-kloridot. A keveréket a palládium-klorid teljes feloldódásáig 60-80 °C hőmérsékletre melegítettük /hozzávetőleg fél óra időtartamig/, így a nátrium-tetraklór-palládium/II/ oldatát kaptuk. 12 g desztillált vízben feloldottunk 1.03 g nátrium-karbonátot. A nátrium-tetraklór-palládium/II/ oldatát fél órán keresztül jeges vízfürdőben hűtöttük, majd hozzá-

adtuk az előbbi nátrium-karbonát-oldatot. Vörösbarna, zselatinszerű csapadék képződött, amelyet centrifugálással elválasztottunk, és a vizes réteget dekantáltuk. A szilárd anyagot desztillált vízzel mostuk, majd a nedves anyagot 100 ml acetonitrillel egy Erlenmeyer-lombikba mostuk át. Szuszpenziót nyertünk. 42.4 tömeg% mono- és 53.6 tömeg% diizopropil-foszforsavból álló keverék 1.57 g-ját adtuk az acetonitriles szuszpenzióhoz, majd a kapott keveréket egy órán át ultrahanggal kezeltük a hidratált palládium-oxid feloldása céljából. Az acetonitrilt csökkentett nyomás alatt kidesztillálva 2.5 g narancssárga olaj maradt vissza, amelyet 250 ml metil-etil-etonban oldottunk fel. Egy 1250 g metil-etil-etonban feloldott 200 g 33-NBR-t tartalmazó nyomásálló edénybe egy kisméretű pumpa segítségével 1.1 ml/perc sebességgel adagoltuk az előbbi metil-etil-etonos oldatot. A reakcióedénybe 1.31-1.38 MPa nyomáson és 150-160 ml/perc sebességgel hidrogént vezettünk be, 43-53 °C hőmérsékleten. 120 perc elteltével a katalizátor beadagolását leállítottuk, és a reakcióelegy infravörös analízise /film/ azt jelezte, hogy az olefines telítetlenség 30-32 %-a hidrogéneződött. Három óra elteltével a hidrogénezett mennyiségben semmilyen változás nem történt. A katalizátoroldat adagolását ismét megkezdve, hat óra elteltével a teljes hidrogénezési hozam 84 %, hat és fél óra után 86.5 % volt.

A folyamatosan adagolt katalizátor további példáit az I. Táblázat foglalja össze.

I. Táblázat

A 30-NBR hidrogénezésének kísérleti körülményei
palládium-foszfát katalizátor prekursorok alkalmazása
esetén [adagolási sebesség = 1 ml/perc]

Tömeg NBR	Tömeg		Tömeg PdCl ₂ / sav /g/	H ₂ Hőm. /°C/	H ₂ Nyomás /MPa/	H ₂ áram [ml/min]	Idő /óra/	Hozam / % /
	/g/	MEK /g/						
250	1391		0.8/ 1.32 ^{1,3}	43-53	1.34- 1.45	130-170	5	89
250	1389		0.8/ 1.58 ^{2,3}	46-53	1.34- 1.38	143-158	6.25	89
235	1365		0.8/ 1.57 ^{2,3}	41-53	1.38- 1.41	135-160	6.33	91.3
255	1379		0.8/ 1.58 ^{2,4}	48-52	2.48- 2.52	150-170	6	89.1

¹/ A sav 42.4 tömeg% mono- és 53.6 tömeg% diizopropil-
-foszforsav keveréke volt.

²/ A sav 38.4 tömeg% mono- és 61.7 tömeg% di/n-butyl/-
-foszforsav keveréke volt.

- ³/ A katalizátoroldat térfogata /25 térfogat%/ MeCN/MEK-
-ben 250 ml volt.
- ⁴/ A katalizátoroldat térfogata MeCN-ben 250 ml volt.

A korábbiakban ismertetett palládium-foszfát katalizátor prekurzorok esetén a katalizátor prekurzor előállítására előnyös a hidratált palládium-oxidnak di-/n-butyl/-foszforsavval végzett komplexálása. A II. Táblázat a prekurzor alkalmazására vonatkozó adatokat mutatja be egy folyamatos adagolású rendszerben, s az adatok azt jelzik, hogy a hozamot alapvetően a rendszerben lévő aktiv katalizátor mennyisége határozza meg, szemben a kevésbé jelentős hidrogénnyomással és egyéb, változtatható paraméterek hatásával.

II. Táblázat

A 30-NBR hidrogénezése di-/n-butyl/-foszforsavból előállított palládium-foszfát katalizátor prekurzorral
/ā katalizátor adagolásának sebessége = 1 ml/perc/

Magyarázat a II. Táblázathoz:

- ¹/ A sav di-/n-butyl/-foszforsav volt.
- ²/ A katalizátoroldat térfogata MeCN-ben 250 ml volt.
- ³/ A katalizátoroldat térfogata MeCN-ben 127 ml volt.

Tömeg NBR	Tömeg		PdCl ₂ / sav /g/	Hőm. /°C/	H ₂		Idő /óra/	Hozam /%/
	/g/	MEK /g/			Nyomás /MPa/	H ₂ áram [ml/min]		
255	1385		0.8/ 1.92 ^{1,2}	41-53	1.38- 1.41	145-160	6	93.2
260	1350		0.8/ 1.88 ^{1,2}	47-58	1.34- 1.38	150-160	6.25	92.4
255	1393		0.4/ 0.955 ^{1,3}	42-50	1.38- 1.45	147-160	5.1	47.6
255	1411		0.4/ 0.955 ^{1,3}	42-50	2.48- 2.52	150-180	5.9	50.2

/II. Táblázat/

A jelen találmány fenti leírása meghatározott megvalósítási esetekre és körülményekre vonatkozóan került kifejtésre, amelyek azonban nem jelentik a találmány korlátait, s nem is magyarázhatók a találmány korlátaiként.

A szakember számára nyilvánvaló, hogy számos változtatás végezhető mind a találmány megvalósítása során, mind a fentiekben leírt körülményekben, anélkül, hogy a találmány lényegétől, illetve a mellékelt szabaddalmi igénypontosorozatban megfogalmazottaktól eltérnénk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Polimerekben vagy kopolimerekben lévő, olefin jellegű telítetlenség hidrogénezésében alkalmazható katalizátor prekursor, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy egy olyan palládium/II/-sót tartalmaz, amely organofoszfát, dialkilidén-aceton és trialkil-ammónium-hidroxid komplexáló ágensek valamelyikével komplexálva van, és egy szerves cianid, éter, poliéter, organofoszfín vagy organoarzin szerves stabilizáló ágenssel stabilizálva van.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátor prekursor, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy az organofoszfát legalább egy (I) általános képletű monoszubsztituált foszfát,



vagy legalább egy (II) általános képletű diszubsztituált foszfát,



amelyekben

R_1 és R_2 azonos vagy különböző, és jelentésük

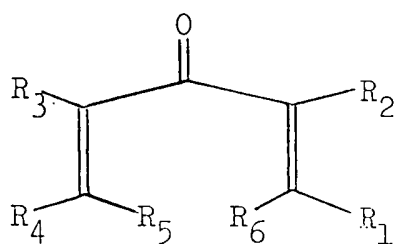
alkilcsoport, arilcsoport, aralkil-
csoport vagy cikloalkilcsoport,
vagy legalább egy monoszubsztituált organofoszfát és
legalább egy diszubsztituált organofoszfát fizikai
keveréke.

3. A 2. igénypont szerinti katalizátor prekursor,
a z z a l j e l l e m e z v e, hogy az organofoszfát
monoizopropil-foszfát, diizopropil-foszfát vagy ezek
keveréke.

4. A 2. igénypont szerinti katalizátor prekursor,
a z z a l j e l l e m e z v e, hogy az organofoszfát
fenil-foszfát.

5. A 2. igénypont szerinti katalizátor prekursor,
a z z a l j e l l e m e z v e, hogy az organofoszfát
mono/n-butyl/-foszfát, di/n-butyl/-foszfát vagy ezek
keveréke.

6. Az 1. igénypont szerinti katalizátor prekursor,
a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a dialkilidén-aceton
egy (III) általános képletű vegyület,



(III)

amelynek általános képletében

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 és R_6 jelentése azonosan vagy különbözően hidrogénatom, alkilcsoport, arilcsoport, aralkilcsoport vagy cikloalkilcsoport.

7. A 6. igénypont szerinti katalizátor prekursor, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a dialkilidén-aceton a dibenzilidén-aceton.

8. Az 1. igénypont szerinti katalizátor prekursor, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a tetraalkil-ammónium-hidroxid a tetrabutil-ammónium-hidroxid.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor prekursor, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a stabilizáló ágens acetonitril és tetrahidrofurán valamelyike.

10. Homogén kolloidális palládium/O/ katalizátor, polimerekben vagy kopolimerekben lévő olefin jellegű telítetlenség szelektív hidrogénezésére, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor prekursor hidrogénnel végzett in situ redukciójával állítjuk elő.

11. Eljárás olefinesen telítetlen polimer vagy kopolimer hidrogénezésére, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy kiválasztunk legalább egy, az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor prekursor, majd a prekursor egy oldószerben feloldva egy katalizátor prekursor oldatot állítunk elő, amelyet hozzáadunk a polimer vagy kopolimer oldószeres oldatához, az így nyert reakcióelegybe hidrogént vezetünk be, s így a reakcióelegyben hidrogén jelenlétében homogén kolloidális palládium/0/ katalizátort állítunk elő, majd a reakcióelegyet 20°C és 120°C közötti hőmérsékleten, 1-7 MPa nyomású hidrogénatmoszférában 4-20 óra időtartamig tartjuk, és a reakciót a hidrogén eltávolításával vagy a katalizátor aktivitásának csökkentésével leállítjuk.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a reakciót 60°C és 90°C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre.

13. A 11. vagy 12. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a reakció leállítását a reakcióelegy olyan magas hőmérsékletre történő felmelegítésével végezzük, ami a palládium kristályosodását okozza, vagy a hidrogén nyomásának 1 MPa-nál kisebb értékre csökkentésével hajtjuk végre.

14. A 11-13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy kopolimerként nitrilgumit alkalmazunk.

15. A 11-13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a polimert a poli-butadién és a poliizoprén közül választjuk.

16. A 11-15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a polimert vagy kopolimert tartalmazó oldathoz a katalizátor prekursor oldatát legalább két, elkülönített lépésben adjuk hozzá.

17. A 11-16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a polimert vagy kopolimert tartalmazó oldathoz a katalizátor prekursor oldatát egy előre meghatározott, állandó sebességgel adagoljuk az eljárás befejezéséig.

1. oldal
[Handwritten signature]

A meghatalmazott:

[Handwritten signature]
S.B.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DILIZSAGLÁZ U. 10.
TELEFON: 169-8733
[Handwritten signature]

2421/11

A

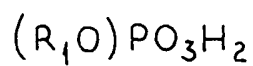
KÖZZÉTÉ
PÉLDÁNY

: 1 6 0 :

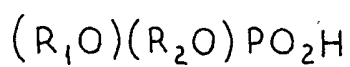
54612 / 2E

59 167

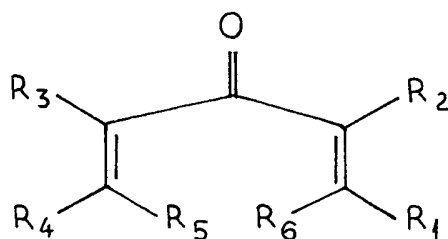
1/1



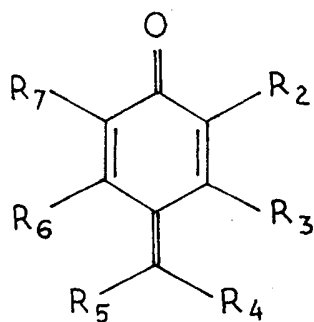
(I)



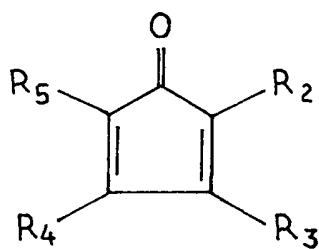
(II)



(III)



(IV)



(V)