

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4306836号
(P4306836)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.

F I

BO1J 31/22 (2006.01)

CO8F 8/04 (2006.01)

BO1J 31/22

CO8F 8/04

Z

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平10-282715	(73) 特許権者	592174844
(22) 出願日	平成10年10月5日(1998.10.5)		シンディアル、ソシエタ、ペル、アチオニ
(65) 公開番号	特開平11-192433		Syndial S.p.A.
(43) 公開日	平成11年7月21日(1999.7.21)		イタリア国ミラノ、ピアザ、ボルディー
審査請求日	平成17年9月22日(2005.9.22)		ニ、1、サン、ドナート、ミラネーゼ
(31) 優先権主張番号	M197A002249	(74) 代理人	100064285
(32) 優先日	平成9年10月3日(1997.10.3)		弁理士 佐藤 一雄
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)	(74) 代理人	100067079
			弁理士 小野寺 捷洋
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(72) 発明者	フランチェスコ、マシ
			イタリア国ロディ、サントンジェロ、ロデ
			イジアーノ、ピア、ガルバーニ、7/O

最終頁に続く

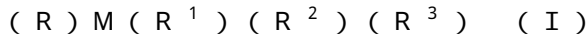
(54) 【発明の名称】 オレフィン性不飽和化合物の水素化用の方法および触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記(A)および(B)の反応生成物を含む、オレフィン性二重結合の選択的水素化のための触媒組成物：

(A) 少なくとも一種の、下記一般式(I)を有する遷移金属シクロペンタジエニル錯体：



[式中、Mはチタンであり、

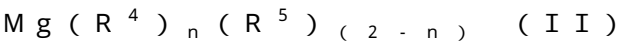
RはMに配位した⁵-シクロペンタジエニル環を含むアニオンであり、かつ

R¹、R²もしくはR³のそれぞれは独立にMに結合したアニオン性の有機もしくは無機基であって、水素、ハロゲン、C₁-C₈アルキル基、C₃-C₁₂アルキルシリル基、C₅-C₈シクロアルキル基、C₆-C₁₀アリール基、C₁-C₈アルコキシ基、C₁-C₈カルボキシ基、C₂-C₁₀ジアルキルアミド基およびC₄-C₂₀アルキルシリルアミド基からなる群から選択されるものである]

(ここで、前記化合物(I)は、固形状態、担持状態、または不活性媒体中に分散された状態である)、

および、

(B) 少なくとも1種の、下記一般式(II)を有する、マグネシウムの有機金属化合物：



10

20

[式中、 R^4 および R^5 がそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 の脂肪族および芳香族炭化水素から選択され、かつ、
 n は 0.5 ~ 2.0 の小数である]。

【請求項 2】

式 (II) の化合物において、 R^4 および R^5 がそれぞれ独立に、炭素数 2 ~ 10 の、直鎖もしくは分岐の、脂肪族炭化水素基である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の式 (II) の指数 n が 2 である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

式 (I) を有する化合物における基 R^1 、 R^2 、および R^3 が互いに同じであり、かつ脂肪族カルボン酸塩およびフルオロカルボン酸塩から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

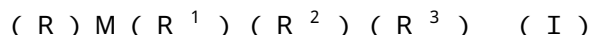
上記化合物 (A) が、請求項 1 に記載の式 (I) を有する錯体 [式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、全てアルキルもしくはアリールとは異なる] をリチウムアルキルまたはリチウムアリールと、 Li/M 原子比が 1 ~ 8 になるような比率で、5 ~ 30 分間にわたって 100 を超えない温度で接触させることにより得られる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

式 (I) の化合物における金属 M がチタンであり、モル比 (Mg/Ti) が 2 : 1 ~ 10 : 1 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

次の (A) および (B) を互いに接触させ、かつ不活性液体媒体中で 0 ~ 100 で反応させる工程を包含する、請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の触媒組成物の調製方法：
 (A) 少なくとも 1 種の、一般式 (I) を有する遷移金属シクロペンタジエニル錯体：



[式中、M はチタンであり、

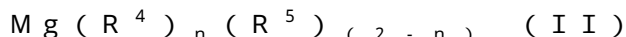
R は M に配位した η^5 -シクロペンタジエニル環を含むアニオンであり、かつ

R^1 、 R^2 もしくは R^3 のそれぞれは独立に M に σ -結合したアニオン性の有機もしくは無機基であって、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_8$ アルキル基、 $C_3 - C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_5 - C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ アリール基、 $C_1 - C_8$ アルコキシ基、 $C_1 - C_8$ カルボキシ基、 $C_2 - C_{10}$ ジアルキルアミド基および $C_4 - C_{20}$ アルキルシリルアミド基からなる群から選択されるものである]

(ここで、前記化合物 (I) は、固形状態、担持状態、または不活性媒体中に分散された状態である)、

および、

(B) 少なくとも 1 種の、下記一般式 (II) のマグネシウム有機金属化合物：



[式中、 R^4 および R^5 がそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 の脂肪族および芳香族炭化水素から選択され、かつ、

n は 0.5 ~ 2.0 の小数である]。

【請求項 8】

成分 (A) および (B) 間の比率が、 Mg および M の間の比率 1 ~ 20 になるような比率である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

炭素数 20 ~ 30 を有する有機エーテルおよびポリエーテルから選択される、極性非プロトン性有機化合物からなる変性剤 (C) の存在下に上記成分 (A) および (B) を反応させる、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

成分(A)との混合物として変性剤(C)を添加し、かつ成分(B)と混合物[(A)+(C)]の間の反応を20~70 で生起させる、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

成分(A)、(B)、および(C)を接触させ、オレフィン性不飽和基質の存在下に反応させる、請求項9または10に記載の方法。

【請求項12】

単量体状または重合体状オレフィン性不飽和基質のオレフィン性二重結合の選択的水素化方法であって、前記基質を不活性溶剤中で適正な温度と圧力の下、請求項1~6のいずれか一項に記載の触媒組成物の存在下に、オレフィン性二重結合の少なくとも50%が選択的に水素化されるに十分な時間帯にわたって水素と接触および反応させる工程を包含する方法。

10

【請求項13】

前記基質が、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体からなる、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

水素化を、水素圧0.5~10MPaおよび温度範囲40~110 で非重合体状基質について実施し、ならびに水素圧0.1~10MPaおよび温度範囲20~150 で重合体状基質について実施する、請求項12または13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

本発明は、オレフィン性不飽和化合物を選択的に水素化する方法および触媒に関するものである。

【0002】

一層詳細には、本発明は少なくとも一つのオレフィン性二重結合を含む単量体状もしくは重合体状不飽和化合物の選択的水素化方法、および上記方法に使用することができる、周期律表第4族金属のシクロペンタジエニル誘導体に基づいた触媒に関するものである。

【0003】

不飽和基質の水素化は、食品産業からプラスチック材料およびその他の分野に至る各種の分野で利用できる製品を得るために広く使用される技術である。オレフィン性二重結合の水素化(化学的には水素を用いた還元)には各種の方法が知られており、その大半は適切な触媒の存在下に水素ガスを用いる。通常、後者は周期律表第10族金属、すなわちNi、Pd、またはPtからなる遷移金属、を含んでなる。もし水素化された基質中にこれらが不純物として存在すると、食物の場合には老化現象または毒性問題が起きる。

30

【0004】

上記金属よりも欠点が少ない他の遷移金属に基づく水素化触媒も知られているが、これらはより低い触媒活性をも示す。

【0005】

特別な態様は、共役ジエンの重合や共重合により得られるような重合体状不飽和基質の水素化に関する。これらのポリマーは重合体状鎖中に、考えられる加硫に使用することができるオレフィン性二重結合を有しているが、もしこれを放置すると物質が特に酸化に対して不安定になる。加えて、これらポリマーを水素化すると通常のラバーとは違った材料が得られ、これらの物質は各種工業分野に使用できる。

40

【0006】

特に、共役ジエンおよびビニル置換芳香族炭化水素(特にスチレン)から出発して得られるブロック共重合体(ブロック共重合体)は熱可塑性エラストマー、または耐衝撃性透明樹脂、もしくはスチレン樹脂やオレフィン樹脂の改質剤として非加硫形態で使用できる。重合体状鎖中に不飽和二重結合が存在するので、上記ブロック共重合体は、酸化、オゾン老化および環境老化に対する抵抗性に乏しい。この点はこれらを応用する場合の重大な欠点である。上記共重合体のオレフィン性二重結合を選択的に水素化すれば安定性が不足する欠点は著しく軽減される。

50

【 0 0 0 7 】

オレフィン性二重結合を有するポリマーの周知の水素化方法は(1)その上にニッケル、白金、パラジウム等の金属が析出された不活性物質(例えばシリカ、アルミナ、カーボン)からなる不均一担持触媒および(2)ニッケル、コバルト、チタン、およびその他の有機金属化合物を有機アルミニウムまたは有機リチウム、およびその他の還元性化合物を用いて還元することにより得られる非担持触媒に基づいている。

【 0 0 0 8 】

不均一担持触媒(1)の見地からは、非担持触媒(2)は活性が高いという利点がある。このことは一層少ない触媒で、一層穏やかな水素化条件が使用できるので著しく有利である。

10

【 0 0 0 9 】

US - A - 4,501,857号明細書には、(A)ビス-(シクロペンタジエニル)チタン誘導体および(B)少なくとも一種の有機リチウム誘導体を、リチウム原子対チタン原子のモル比0.1~100で存在させて実施する非リビングポリマーの水素化方法が記載が記載されている。

【 0 0 1 0 】

EP - A - 434,469号明細書には、(a)少なくとも一種のチタンのビス-シクロペンタジエニル誘導体および(b)一般式(i) $M^1(A_1R^1R^2R^3R^4)$ 、および(ii) $M^1(MgR^5R^6R^7)$ [式中、 M^1 はリチウム、ナトリウムおよびカリウムから選択される]を有する化合物から選択される少なくとも一種の化合物を含んでなる触媒組成物が記載されている。化合物(i)はアルカリ金属の有機化合物とアルミニウムの有機金属誘導体との反応により得られ、一方の化合物(ii)は有機アルカリ化合物と有機マグネシウム誘導体との反応により得られる。

20

【 0 0 1 1 】

EP - A - 601,953号明細書には、一般式 $Cp_2Ti(PhO)_2$ 、または $Cp_2Ti(CH_2PPH_2)_2$ [式中、 Cp は C_5H_5] を有する触媒の存在下を実施される水素化方法が記載されている。

【 0 0 1 2 】

周知の上記メタロセン触媒は、チタン原子に配位したシクロペンタジエニルタイプの二つの基の存在により特徴付けられる。これによると、この活性触媒種は低減した酸化状態にある安定化チタン錯体からなると一般的には考えられる。しかしこれらの触媒は通常の工業的プロセスに対しては依然として不満足な触媒活性とハードネス(水素化中の触媒の平均寿命)を示し、多くの場合に高い金属量の使用を必要とし、結果的に水素化された製品の重大な汚染を引き起こす。この問題は、その中で水素化プロセスを実施する溶剤が脂肪族炭化水素、例えばシクロヘキサンまたはヘプタン、の場合に特に起きるが、これらの脂肪族溶剤は他方では、芳香族溶剤に比べて揮発性が高く、毒性が低いので溶剤としては好ましい。

30

【 0 0 1 3 】

その上、上記ビス-シクロペンタジエニル錯体を水素化触媒として使用すると、特に分岐している場合には、ポリマーを包含する不飽和炭化水素の異性化反応が並行して起こり、時には所望の製品とは異なった生成物が高い百分率で得られる。この現象は選択率の低下および所望製品の分離の困難性という二重の不利益につながる。

40

【 0 0 1 4 】

ここに本発明者らは、上記欠点を克服する、オレフィン性二重結合の選択的水素化に使用することができる触媒組成物を見出した。この組成物は調製が簡単で、従来業界で達成された活性よりも著しく高い触媒活性の達成が可能である。

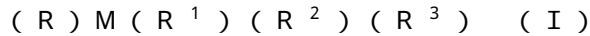
【 0 0 1 5 】

これに関して、本発明は、下記(A)および(B)の間の反応生成物を含む、オレフィン性二重結合の選択的水素化に有効な触媒組成物に関するものである。

(A) 少なくとも一種の、下記一般式(I)を有する遷移金属シクロペンタジエニル錯体

50

:



[式中、Mはチタンであり、

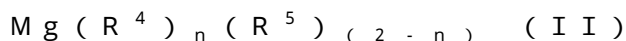
RはMに配位した ⁵ - シクロペンタジエニル環を含むアニオンであり、かつ

R¹、R²もしくはR³のそれぞれは独立にMに結合したアニオン性の有機もしくは無機基であって、水素、ハロゲン、C₁ - C₈ アルキル基、C₃ - C₁₂ アルキルシリル基、C₅ - C₈ シクロアルキル基、C₆ - C₁₀ アリール基、C₁ - C₈ アルコキシ基、C₁ - C₈ カルボキシ基、C₂ - C₁₀ ジアルキルアミド基およびC₄ - C₂₀ アルキルシリルアミド基からなる群から選択されるものである]

(ここで、前記化合物(I)は、固形状態、担持状態、または不活性媒体中に分散された状態である)、

および、

(B) 少なくとも1種の、下記一般式(II)を有する、マグネシウムの有機金属化合物:



[式中、R⁴およびR⁵がそれぞれ独立に炭素数1~20の脂肪族および芳香族炭化水素から選択され、かつ、

"n"は0.5~2.0の小数である]

【0016】

本発明の第2の態様は、上記触媒の調製方法に関するものであり、この方法には、特に式(I)および(II)の上記化合物を互いに接触させ、かつ好ましくは希釈剤として液体媒体の存在下に、反応させる工程が包含される。

【0017】

本発明のさらなる態様は、単量体状もしくは重合体状オレフィン性不飽和基質のオレフィン性二重結合を選択的に水素化する方法に関するもので、この方法には上記基質を水素と接触させ、上記触媒の存在下、好ましくは水素化されるべき基質の普通の溶剤である不活性希釈剤の存在下、適正な温度および圧力条件で水素と反応させる工程が包含される。

【0018】

上記のように、本発明触媒組成物の形成における化合物(I)は固形状、できれば粉末状、であってもよく、または不活性固体、例えばシリカ、アルミナもしくはアルミノケイ酸塩、の上に通常は粒状もしくは粉末状で担持されていてもよく、または、好ましくは化合物(I)が不活性液体媒体に不溶の場合には多相系で、もしくは不活性液体媒体が式(I)の化合物の溶剤である場合には均一系でのいずれかで不活性液体媒体中に分散されていてもよい。

【0019】

この希釈剤は 反応物の仕込みに先立って反応器中に導入してもよい。このものは式(I)および(II)の化合物に対して不活性でなければならない。この希釈剤は、炭素数3~15の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素およびこれらの混合物から選択されることが好ましい。これら希釈剤の典型例には、プロパン、ブタン、n-ヘキサン、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘプタン、オクタン類、デカン類、シクロペンタン、各種アルキル化シクロペンタン、シクロヘキサン、各種アルキル化シクロヘキサンが包含される。

【0020】

本発明触媒の成分(A)を形成させる式(I)の化合物はチタンのモノシクロペンタジエニル錯体類、すなわちこれら金属類の一つの原子に配位した唯一の ⁵ - シクロペンタジエニルアニオンを含む化合物である。このタイプの化合物ならびにそれらの調製方法は周知であり、一層具体的には金属MがR誘導体アニオン性基により配位された化合物、正式には分子骨格の一つまたはそれより多い炭素原子(シクロペンタジエニル環中に含まれ、または含まれない)上に置換基を有する、もしくはそのままのシクロペンタジエニル分子、インデン分子またはフルオレン分子のシクロペンタジエニル基から一つのH⁺イオンを引き抜くことにより金属Mが配位された化合物として定義される。通常の置換基として

10

20

30

40

50

は、ハロゲン特に塩素もしくはフッ素、 C_{1-8} アルキルもしくはシリルアルキル基、または C_{6-10} アリールもしくはアリールオキシ基、または C_{1-8} アルコキシ基、任意にこれらがハロゲン化されたもの、または例えば4、5-ベンゾインデニルの場合のように一つもしくはそれより多い他の芳香族もしくは脂肪族環とこれらが縮合したものが挙げられる。このR基の例には、シクロペンタジエニル、インデニル、4、5、6、7-テトラヒドロインデニル基および対応するメチル置換された基、特にペンタメチルシクロペンタジエニル基、が含まれる。

【0021】

式Iの錯体における置換基 R^1 、 R^2 および R^3 は、遷移金属の専門家にはすでに周知のように” ”タイプの少なくとも部分的共有結合で金属Mに結合している、無機もしくは有機アニオンであると正式には認定されている。これらの基は互いに独立に、入手性および安定性に応じて、ハロゲン化物、カルボン酸塩、アミド、アルコラートおよびジケト酸塩から選択されるのが好ましい。一層好ましくは、これらの三つの基 R^1 、 R^2 および R^3 は同一であり、かつ例えばクロライド、プロマイド、アセテート、トリフルオロアセテート、パーサテート、ブチレートおよびプロピオネート、ジメチルアミド、ジエチルアミドから選択される。加えて、本発明によれば、 R^1 、 R^2 および R^3 から選択された二つの基または全ての三つの基は互いに結び付いて、金属Mに結合した単一のジ-もしくはトリ-アニオンを形成し、これを含む少なくとも一つの環状構造を形成することができる。最後に、式(I)の範囲には、 R^1 、 R^2 および R^3 の一つがO、S、N、Pから選択されたヘテロ原子の手段で金属Mに結合すると同時に、アルキレン、アリーレンもしくはシリレンタイプの2価基も含み得る共有ブリッジの手段でシクロペンタジエニル基Rに結合した基である場合の錯体が包含される。これらのブリッジ錯体の典型例および合成法の例は、欧州特許出願第416.815号中に開示されている。式(I)の錯体の他の合成法はこの分野の専門文献に記載がある。

【0022】

基 R^1 、 R^2 、および R^3 の性質に応じて、反応希釈剤中の錯体の溶解性は著しく変わる。アルコラートまたはカルボン酸塩のような有機基は脂肪族炭化水素中のこれら錯体の溶解性を増加させる。しかし、ある場合には成分(A)と(B)の反応末期、またはいずれの場合にも触媒が水素と接触後、形成される活性成分は不活性希釈剤中に懸濁した微細な粒子状固体の性質のものであることが観察されており、この場合の希釈剤はその中で水素化プロセスが好ましく生起する液体媒体も形成する。

【0023】

本発明触媒組成物の形成に使用できる式(I)の化合物の典型的で非限定的な例を次に示すと下記の通りである。

(⁵-C₅H₅)TiCl₃、
 (⁵-THInd)TiCl₃、
 (⁵-Ind)Ti(NMe₂)₃、
 [Me₂Si(⁵-Ind)(CH₂CH₂O)TiCl₂、
 (⁵-Flu)TiCl₃、
 [Me₂Si(⁵-C₅Me₄)(NBu^t)TiCl₂、
 (⁵-C₅Me₅)TiCl₃、
 (⁵-C₅Me₅)TiMeCl₂、
 (⁵-C₅H₅)TiCl₂Me、
 (⁵-THInd)Ti(OMe)₃、
 (⁵-Ind)Ti(OMe)₃、
 (⁵-Ind)TiCl₃、
 (⁵-C₅H₅)TiCl₂Ph、
 [Ph₂Si(⁵-Ind)(CH₂COO)]TiCl₂、
 (⁵-C₅Me₄)TiCl₂Ph、
 [⁵-(1,2-(Me)₂THInd)]TiCl₃、

10

20

30

40

50

$(^5 - \text{Flu})\text{Ti}(\text{Bu})_3$ 、
 $[^5 - 1, 2 - (\text{Me})_2 \text{Ind}]\text{TiCl}_3$ 、
 $[^5 - \text{THInd})\text{Ti}(\text{OBu})_3$ 、
 $[\text{o-xen}(^5 - \text{Ind})(\text{CH}_2\text{O})\text{TiCl}_2$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OBu})_3$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}(\text{OCOPh})_2$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{Me}_4)\text{TiPh}(\text{Cl})_2$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{Me}_4)\text{Ti}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{Me}]_3$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{Me}_4)\text{Ti}(\text{OPh})_3$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{Me}]_3$ 、
 $(^5 - \text{Ind})\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$ 、
 $(^5 - \text{Ind})\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{Oxalix-3-arene})$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$ 、
 $(^5 - \text{Flu})\text{Ti}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{Me}]_3$ 、
 $(^5 - \text{THInd})\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_{1.5}(\text{OCOCHEt}(\text{CH}_2)_3\text{Me}]_{1.5}$ 、
 $(^5 - \text{THInd})\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OCOCHEt}(\text{CH}_2)_3\text{Me}]_3$ 、
 $(^5 - (1 - \text{Me}_3\text{Si})\text{Ind})\text{TiCl}_3$ 、
 $(^5 - (1, 3 - (\text{CF}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3))\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$ 、
 $(^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ 。

【0024】

上記式中には次の略号を用いた。Me = メチル、Bu = ブチル、Ind = インデニル、THInd = 4、5、6、7 - テトラヒドロインデニル、Flu = フルオレニル、Ph = フェニル、Et = エチル。この式中に下付添字 "m" は 1 ~ 16 の整数を示す。

【0025】

本発明によれば、式(I)の上記錯体は純粋な形態、または多孔性無機固形物、例えばシリカ、アルミナ、シリカアルミン酸塩、からなる不活性固体媒体上に支持されて周知方法で脱水および活性化された形態、または調製末期に担持触媒組成物が得られるように重合体状有機固形物、例えばポリスチレン、からなる不活性固体媒体上に担持された形態で使用される。

【0026】

本発明の特定の態様によれば、本発明触媒組成物の成分(A)は、式(I)[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は全てアルキルまたはアリールとは異なる]の錯体を有機リチウム化合物、好ましくはリチウムアルキルまたはリチウムアリール、と接触させて得られる。好ましい有機リチウム化合物はリチウムメチル、リチウムフェニルおよびリチウムベンジル、特にリチウムフェニルである。フェニル環が C^{1-6} 脂肪族基で置換された他のリチウムアリール類もまた成分(A)の取得に有利に使用できる。この特定の態様における式(I)の好ましい錯体は、 R^1 、 R^2 および R^3 がクロライドの場合である。有機リチウム化合物および式(I)の錯体はLi/M原子比が1~8、好ましくは1.5~4、の割合で接触させる。反応は好ましくは例えば脂肪族炭化水素等の不活性液体媒体中で100以下、好ましくは10~40、で5~30分の間に生起する。

【0027】

式(II)の有機マグネシウム誘導体は通常グリニャール化合物として周知のアルキルマグネシウムハロゲン化物、およびマグネシウムジアルキルから選択される。両化合物群は周知であり、これらの多くの調製法が開示されている。マグネシウム化合物の多くは市販され、通常は不活性脂肪族炭化水素溶液の形態をなす。本発明触媒組成物の調製に好適な有機マグネシウム化合物のなかでは、マグネシウムジアルキルすなわち式(II)の化合

10

20

30

40

50

物〔式中、 R^4 および R^5 の両方は直鎖もしくは分岐 C_{1-16} 、好ましくは C_{1-10} アルキルから選択される〕が好ましい。マグネシウムジアルキルの典型例としては、マグネシウムジ- n -ブチル、マグネシウムジ-イソブチル、マグネシウムジ-イソオプトル、マグネシウムブチル-イソブチル、マグネシウムジ-シクロヘキシル、マグネシウムジブチル-オクチルおよびこれらの混合物が挙げられる。

【0028】

本発明触媒組成物の成分(B)を形成する、式(II)のマグネシウム化合物に関しては、例えば脂肪族もしくは脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、の溶液の形態でこれを反応系に添加するのが好ましい。

【0029】

本発明の好ましい実施態様によれば、触媒組成物形成の場合の成分(A)および(B)間の反応は、好ましくは炭素数2~30の極性非プロトン性有機化合物からなる変性剤(C)の存在下に生じ、この変性剤は触媒サイトの活性化と安定化機能を有する。このタイプの化合物はルイス塩基として周知であり、N、P、O、S、AsおよびSeから選択されたヘテロ原子の少なくとも一つを含む脂肪族もしくは芳香族有機化合物の異なる群を構成する。

【0030】

好ましい変性剤(C)としては例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ- n -プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ- n -ブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-tert-ブチルエーテル、ジフェニルエーテル、メチルエチルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチリビニルエーテル、アニソール、エチルフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、 α -メトキシテトラロフラン、2-ヒドロキシメチル-テトラクロフランのエーテル類、ピラン、ジオキサン、ジ(テトラドロフラン)プロパンが挙げられる。上記エーテルにおいて、“ブチル”なる用語は全ての可能な異性体すなわち n -ブチル、iso-ブチルおよびtert-ブチルを指す。特に好ましくは環状エーテル、例えばテトラヒドロフランまたはピラン、およびジ-もしくはポリエーテル、例えばエチレングリコールおよびジエチレングリコールの C_{1-20} エーテル、であり、一層好ましくはグリコールおよびエチレンジグリコールの C_{1-4} エーテルである。

【0031】

好ましい実施態様では、式(II)のマグネシウム化合物とモノシクロペンタジエニル誘導体(I)との間のモル比は1:1~20:1、一層好ましくは2:1~10:1、である。

【0032】

金属Mと変性剤(C)との間のモル比は後者が存在する場合、好ましくは0.001よりも高い。この比は0.003~100であるのが一層好ましい。比の値が100よりも高いと配位化合物の有利な効果は最早有意ではないからである。特に好ましい比は0.01~10.0である。

【0033】

変性剤(C)はそのまま、または好ましくは脂肪族もしくは脂環式炭化水素溶液として、一層好ましくは成分(A)との混合物の形態で添加することができる。後者の場合、好ましくは $M=Ti$ である場合の式(I)の化合物とリチウムアルキルもしくはリチウムアリールとの間の反応により成分(A)が得られるのであれば、変性剤(C)はこのリチウム化合物と共に触媒組成物府中に導入するのが好ましい。別法として、変性剤(C)は式(II)の化合物と共に反応系へ導入してもよく、または水素化工程で使用する溶剤中に別途希釈して導入してもよい。

【0034】

本発明の特定の態様によると、上記成分(A)、(B)、および任意に(C)を芳香族炭化水素の存在下、通常は反応希釈剤と混合して互いに反応させる。

芳香族炭化水素は金属Mに対する成分(A)のモル比が10~1000の範囲で存在させるのが好ましく、炭素数6~20の化合物、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、6-ドデシルベンゼン、ナフタレン、テトラリン、ピフェニル、インダンおよびこれらの混合物等、から選択される。

【0035】

上記条件下では、好ましい場合には反応剤間の接触末期に微細に再分割された茶色から紫系茶色の暗色の懸濁物が形成される。成分の性質および反応条件次第では、最初は均一溶液が形成され、このものは引き続いて懸濁物になる。

10

【0036】

(A)、(B)、および任意に(C)間の温度と反応時間とに関する限り、特に臨界的ではなく、かつ広い限界値以内で本発明の触媒が得られる。しかし、温度に関しては0~100、一層好ましくは20~70、が好ましい。

反応剤間の接触時間は数分~数時間、通常は3分を超え、一層好ましくは2時間までである。

【0037】

触媒調製は不活性雰囲気中で実施する。「不活性雰囲気」なる用語は反応系中に存在するいずれの種とも反応しない気体雰囲気を指す。これら気体の典型例は、ヘリウム、ネオン、アルゴンおよびこれらの混合気体である。これに代えて水素も使用することができる。空気および酸素は水素化触媒を酸化または分解するので不適當である。窒素も触媒の活性化形態と反応してこれを分解するので不適當である。

20

【0038】

本発明の他の実施態様によると、目的触媒組成物は水素化されるべき不飽和化合物の存在下に調製してもよい。後者はその中で触媒の調製が行われる希釈剤自体を形成することができ、または上記タイプの不活性希釈剤と混合してもよい。非重合体状不飽和化合物の場合には特にそうであるが、水素化されるべき化合物は成分(B)および任意成分(C)との反応に先立って全部もしくは一部を成分(A)に添加してもよい。別法として不飽和化合物は水素導入に先立って(A)と(B)の接触後に添加される。

【0039】

本発明はまた、低分子量化合物中に存在する、および好ましくは共役ジエンの(共)重合により得られる不飽和オリゴマーもしくはポリマーおよび共重合体中の両方に存在するオレフィン性二重結合の水素化方法に関するものであり、この方法は、請求項1に記載の触媒組成物の存在下、水素化すべき基質を不活性溶剤中でオレフィン性二重結合の少なくとも50%、好ましくは90%、の選択的水素化が達成されるのに十分な時間にわたって水素と接触させる工程を包含する。

30

【0040】

本発明の方法に従って水素化できる非重合体状基質は、炭素数2~30、好ましくは4~25、の通常の脂肪族および芳香族オレフィン、例えば(イ)エチレン、プロピレン、ブテン、オクテン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、ウンデセン、シロドデカテトラエン、ノルボルネン、スチレン(エチルベンゼンへの選択的水素化)、ジビニルベンゼン、(ロ)共役ジエン、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン、(ハ)非共役ジエン、例えばエチリデンノルボルナジエン、1,4-ヘキサジエン、およびその他、(ニ)アセチレン誘導体、例えばアセチレン、2-ブチン、1-ヘキシン、である。同じく基質として好適なものには、ヘテロ原子、例えばハロゲン(特に塩素およびフッ素)、ケイ素、ホウ素、硫黄、酸素、を含むオレフィンおよびスチレン誘導体が包含される。他の非重合体状不飽和基質は、(イ)不飽和脂肪酸エステル、例えばリノレン酸、またはリシノレン酸、(ロ)短鎖不飽和酸のエステル、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸、(ハ)脂肪族もしくは芳香族酸のビニルエステル、(ニ)有機イミン(通常 Schiff 塩基と呼ばれる)が挙げられる。

40

50

【 0 0 4 1 】

これら基質の水素化は不活性希釈媒体中で実施されるか、または水素化される化合物それ自体について行なってもよい。この方法は、水素化される基質および所望の水素化程度に応じて、通常は水素圧 0.5 ~ 10 MPa、好ましくは 40 ~ 100 、で、反応時間 10 分 ~ 数時間の条件下に、適正な反応器中で実施できる。例えば共役ジエン中の二次二重結合を残したままで一次二重結合を水素化する必要がある場合には温和な条件も採用できる。

【 0 0 4 2 】

(共)重合体の水素化反応に関しては、業界周知の通常条件(温度、水素圧、溶剤)下を実施される。例えば温度範囲 40 ~ 150 、好ましくは 70 ~ 130 、圧力 0.1 ~ 10、好ましくは 0.2 ~ 5 MPa、炭素数 6 ~ 15 の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素およびこれらの混合物からなる(共)重合体溶剤を使用できる。より高い温度および圧力は水素化速度を促進することは明瞭である。

10

【 0 0 4 3 】

実施態様では、水素化するポリマーの溶液を水素雰囲気中で水素化反応器中に仕込み、次いで触媒分散物を仕込む。全混合物を水素で加圧して所望の温度にする。水素化完了時点で、水素化されたポリマーを周知手段により回収する。この手段には、例えば溶剤の直接蒸留、または非溶剤によるポリマーの凝固、その回収および乾燥工程が包含される。

【 0 0 4 4 】

本発明方法により得られる触媒組成物は、極めて少量でも水素化プロセスにおいて活性であり、例えば水素化すべき基質基準で金属 M 10 ppm まで、金属 M およびオレフィン性二重結合のモル比 1 : 60000 が例示できる。この活性値は周知触媒に比べ決定的に有利である。

20

【 0 0 4 5 】

上記共役ジエンの(共)重合体には、共役ジエンの単重合体、異なった共役ジエン類のインターポリマー、および少なくとも一種の共役ジエンを、これと共重合し得る少なくとも一種のオレフィンと共重合させて得られる共重合体が包含される。

【 0 0 4 6 】

共役ジエンの典型例には、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエンおよび3-ブチル-1,3-オクタジエンが包含される。イソプレンおよび1,3-ブタジエン、より好ましくはブタジエンが優れた物理化学的性質を示すエラストマーの製造用中間体として有用である。したがって、典型例としてはポリブタジエン、ポリイソプレンおよびブタジエン/イソプレン共重合体が挙げられる。

30

【 0 0 4 7 】

上記ジエンと共に共重合に使用できるオレフィン性単量体は、上記共役ジエンと共重合し得る全ての不飽和単量体、特にビニル置換芳香族炭化水素である。これらの中では、スチレン、t-ブチルスチレン、i-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレンが特に適当である。とりわけ有用なビニル芳香族化合物はスチレンである。

40

【 0 0 4 8 】

上記水素化方法に基質として使用できるブロック共重合体の典型例には、一般式 $(B-T-A-B)_m X$ および $(A-T-B)_m X$ [式中、Bは互いに同種または異種のポリジエンブロック、Aはポリビニル芳香族ブロック、Tはジエンおよびビニル芳香族単量体単位からなる統計的共重合体セグメント、Xは"m"価の結合基、"m"は1~20の整数]にて表される基質である。セグメントTの含有量は好ましくは40重量%までである。"m"が1に等しい場合、Xはクエンチング剤の残基であり(例えばモノクロロトリメチルシラン使用の場合には-Si-(CH₃)₃)、"m"が2に等しいか、または2を超える場合のXは結合剤の残基である(例えばジメチルジクロロシラン使用の場合には=Si

50

(CH_3)₂、メチルトリクロロシラン使用の場合には $\text{Si}(\text{CH}_3)$ 、シリコンテトラクロライド使用の場合には Si)。

【0049】

上記ブロック共重合体では、ビニル置換芳香族炭化水素の含有量は5～95%、好ましくは10～60%、である。上記共重合体では、出発不飽和ポリマーの合成に用いたビニル促進剤の量およびタイプに応じて、ポリジエン相の1, 2もしくは3, 4ユニットは10～80%、好ましくは30～60%、の範囲で変わり得る。

【0050】

上記スチレン-ジエンブロック共重合体と同様に、統計的にポリマー鎖中に分散された単量体および10～80重量%の範囲で変動する1, 2もしくは3, 4単位を含む直鎖もしくは分岐構造のランダム共重合体も本発明の方法を用いて水素化することができる。

10

【0051】

本発明の水素化方法に使用される(共)重合体の分子量は特に限定されない。しかし、一般的には1000～約百万の数平均分子量を有する。

【0052】

本発明の水素化方法に使用できる(共)重合体は、広範な業界専門文献中に記載されている周知の(共)重合法に準拠して製造できる。

【0053】

本発明触媒組成物を用いると、従来触媒によっては均一相で通常の水素化を遂行し得ない脂肪族炭化水素からなる希釈剤中での重合体状基質の水素化を、基質質量に関して意外な程少量の金属(特にTi)を用いて実施することができる。

20

【0054】

次の諸例により本発明をさらに説明するが、これら諸例は本発明自体の全般的範囲をなんら制限するものではない。

【0055】

例 1

$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ を用いた1-オクテンの水素化
(⁵-ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタントリス(トリフルオロ酢酸) [$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$] 0.12 mmol (イタリア特許出願第MI 97 A 00432号明細書に記載の方法に従って得られる)、無水シクロヘキサン20 ml、n-ジブチルグリマ(glima) 0.45 Mの無水シクロヘキサン溶液0.03 mlおよびn-ヘプタン中の1モルMg(ブチル)₂ の0.54 ml (Aldrich 市販品; 原子比Mg/Ti = 4.5) を電磁攪拌機を具備した尾付き試験管中にアルゴン雰囲気下に仕込む。この混合物を室温で2時間攪拌下に放置する(溶液は著しく暗色化する)。1-オクテン18.8 ml (蒸留してモレキュラーシーブ上に保持) を添加する。得られる混合物を予めアルゴン下に維持したオートクレーブ中にサイホンで導入する。次いで水素5.06 MPa (50気圧) に加圧し、油浴で60 (外側温度) に加熱する。反応混合物を攪拌下に維持し、圧力を一定値に保持するように連続的に水素を供給しながら、このように活性化させた水素化プロセスを90分間継続する。最後に攪拌を中止し、混合物を室温に冷却して放置する。実質的完全な水素化転化率で約18 mlのオクタンが蒸留により得られる(GC、GC-マス、およびNMR分析)。

30

40

【0056】

例 2

$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ を用いたトランス-4-メチル-2-ペンテンの水素化
 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ 錯体0.06 mmol、無水シクロヘキサン10 ml、n-ジブチルグリマ0.45 Mの無水シクロヘキサン溶液0.015 ml、およびn-ヘプタン中の1モルMg(ブチル)₂ の0.27 ml (Mg/Ti = 4.5) を電磁攪拌機を具備した尾付き試験管中にアルゴン雰囲気下に仕込む。この混合物を室温で2時間攪拌下に放置する(溶液は著しく暗色化する)。トランス-4-メチル-2-ペンテン30 mmol (3.5 ml) (蒸留してモレキュラーシーブ上に保持) を添加する。この時点で、

50

この溶液を予めアルゴン下に維持したオートクレーブ中にサイホンで導入する。次いで水素 2.53 MPa (25 気圧) に加圧し、上記例 1 記載と同じ操作を行う。反応生成物を濾過し、残留溶液をガスクロマトグラフィーにかけた。2 - メチルペンタン / トランス - 4 - メチル - 2 - ペンテン混合物 (重量比 7 / 1) が得られる。結果およびプロセス条件は表 1 に示す通りである。

【0057】

例 3

Cp⁺TiCl₃ を用いた 1 - オクテンの水素化
(⁵ - ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタントリクロライド 0.12 mmol (Cp⁺TiCl₃; Aldrich 市販品)、無水シクロヘキサン 20 ml、n - ジブチルグリマ 0.45 M の無水シクロヘキサン溶液 0.03 ml、および n - ヘプタン中の 1 モル Mg (ブチル)₂ 0.54 ml (Mg / Ti = 4.5) を電磁攪拌器を具備した尾付き試験管中にアルゴン雰囲気下に仕込む。この混合物を室温で 2 時間攪拌下に放置する (溶液は著しく暗色化する)。1 - オクテン 18.8 ml (蒸留してモレキュラーシーブ上に保持する。モル比 1 - オクテン / Ti = 1000) を添加する。この時点で溶液を予めアルゴン下に維持したオートクレーブ中にサイホンで導入し、上記例 1 記載と同じ操作を行う。最後にこれを室温に冷却する。蒸留により約 18 ml のオクタンが得られる (GC、GC - マスおよび NMR 分析)。結果およびプロセス条件は表 1 に示す通りである。

【0058】

例 4

Cp⁺TiCl₃ を用いた 1 - オクテンの還元
Cp⁺TiCl₃ 0.12 mmol、無水シクロヘキサン 20 ml、n - ジブチルグリマ 0.45 M の無水シクロヘキサン溶液 0.03 ml、および n - ヘプタン中の 1 モル Mg (ブチル)₂ の 0.54 ml (Mg / Ti = 4.5) を電磁攪拌器を具備した尾付き試験管中にアルゴン雰囲気下に仕込む。この混合物を室温で 2 時間攪拌下に放置する (溶液は著しく暗色化する)。この溶液 5 ml を取り除き、1 - オクテン (蒸留してモレキュラーシーブ上に保持する。モル比 1 - オクタン / Ti = 4000) を添加する。この時点で溶液を予めアルゴン下に維持したオートクレーブ中にサイホンで導入し、上記例 1 記載と同じ操作を行う。最後に室温に冷却する。蒸留により約 18 ml のオクタンが得られる (GC および NMR 分析)。結果およびプロセス条件を表 1 に示す。

【0059】

例 5

CpTiCl₃ を用いた 1 - オクテンの水素化
(⁵ - シクロペンタジエニル) チタントリクロライド 0.12 mmol (CpTiCl₃; Aldrich 市販品)、無水シクロヘキサン 20 ml、n - ジブチル 0.45 M の無水シクロヘキサン溶液 0.03 ml、および n - ヘプタン中の 1 モル Mg (ブチル)₂ 0.54 ml (Mg / Ti = 4.5) を電磁攪拌器を具備した尾付き試験管中にアルゴン雰囲気下に仕込む。この混合物を室温で 20 時間攪拌下に放置する (溶液は著しく暗色化する)。1 - オクテン 18.8 ml (蒸留してモレキュラーシーブ上に保持) を添加する。この時点で溶液を予めアルゴン下に維持したオートクレーブ中にサイホンで導入し、上記例 1 記載と同じ操作を行う。最後に室温に冷却する。蒸留により約 18 ml のオクタンおよび 0.4 ml の 2 - オクテンが得られる (GC、GC - マスおよび NMR 分析)。結果およびプロセス条件は表 1 に示す通りである。

【0060】

例 6 (比較例)

Cp₂TiCl₂ を用いた 1 - オクテンの水素化
ビス - (⁵ - シクロペンタジエニル) チタンジクロライド 0.12 mmol (Cp₂TiCl₂; Aldrich 市販品)、無水シクロヘキサン 20 ml、n - ジブチル (glima) 0.45 M の無水シクロヘキサン溶液 0.03 ml、および n - ヘプタン中の 1 モル Mg (ブチル)₂ の 0.54 ml (Mg / Ti = 4.5) を電磁攪拌器を具備した尾付き試験管

中にアルゴン雰囲気下に仕込む。この混合物を室温で20時間攪拌下に放置する。1-オクテン18.8ml(蒸留してモレキュラーシーブ上に保持)を添加する。この時点で溶液を予めアルゴン下に維持したオートクレーブ中にサイホンで導入し、上記例1記載と同じ操作を行う。最後に室温に冷却する。蒸留により約14mlのオクタンおよび4mlの2-オクテンが得られる(GC、GC-質量およびNMR分析)。結果およびプロセス条件は表1に示す通りである。

【0061】

【表1】

表1

オレフィン水素化(T=60℃, 時間=90分, 変性剤 n-ブチルグリマ)

例	錯体	モル比 二重結合/Ti	モル比 Mg/Ti	P(hydrog.) (MPa)	オレフィン	化合物 転化率(%)
1	[Cp-Ti(OCOCF ₃) ₃]	1000	4.5	5.06	1-オクテン	100, n-オクタン
2	[Cp*Ti(OCOCF ₃) ₃]	500	4.5	2.53	2-メチルペンテン-1	87.5, 2-メチルペンタン
3	[Cp*TiCl ₃]	1000	4.5	5.06	1-オクテン	100, n-オクタン
4	[Cp*TiCl ₃]	4000	4.5	5.06	1-オクテン	100, n-オクタン
5	[CpTiCl ₃]	1000	4.5	5.06	1-オクテン	98, 2, n-オクタン
6	[Cp ₂ TiCl ₂]	1000	4.5	5.06	1-オクテン	78, n-オクタン

【0062】

例7

A) 触媒組成物の調製

100 ml Schlenk チューブ中に次のものをこの順序でアルゴン雰囲気下に仕込み、原子比 $\text{Li} / \text{Ti} = 2$ とする。シクロペンタジエニルチタントリクロライド (CpTiCl_3) 0.055 g (0.25 mmol)、シクロヘキサン 20 ml およびフェニルリチウム 1.8 M のシクロヘキサン / エチルエーテル混合物 (百分率組成 70 / 30) 溶液 0.28 ml (0.50 mmol)。

この混合物を 20 ~ 30 で 15 分間アルゴン雰囲気下に撹拌しながら放置する。

【0063】

B) 水素化反応

タイプ S B S の 12.5 重量% ポリマー溶液 800 g [ビニル含有量 45%、スチレン / ブタジエン = 30.3 / 69.7 (重量% 組成比) および分子量 56000] を 2 リットル容量 Buchi タイプ鋼製反応器へ仕込み、次いでマグネシウムジブチル 1 M の n - ヘキサン溶液 2 ml を加え、この系を水素雰囲気中、撹拌しながら恒温槽中で 70 に調節する。このように準備した反応器へ上記 (A) で調製した触媒組成物を加えて乾燥ポリマー基準で Ti 120 ppm、(オレフィン性二重結合) / (Ti) モル比 = 5160 が得られるようにする。反応器の水素圧を 2.4 MPa にし、絶えず水素を追加して反応により消費された部分を補給して水素化処理の全ての期間にわたってこの圧力を維持する。反応 60 分後、反応器内温度を 90 にする。反応器から採取する試料のオレフィン性不飽和度が次第に減少するのを測定しながら反応を制御する。得られる結果は表 2 に示す通りである。

【0064】

例 8 (比較例)

反応器準備期間中、S B S ポリマー溶液の導入後マグネシウムジブチルの添加を行わなかった以外は、例 7 と同じ操作、触媒および反応物比率を用いて水素化反応を実施する。結果は表 2 に示す通りである。

【0065】

例 9

水素化期間中、反応 60 分後の代わりに反応開始 30 分後に温度を 70 ~ 90 にした以外は、例 7 と同じ操作、触媒および反応物比率を用いて水素化反応を実施する。結果は表 2 に示す通りである。

【0066】

例 10

A) 触媒組成物の調製

100 ml Schlenk チューブ中に次のものをアルゴン雰囲気下に仕込み、モル比 $\text{Mg} / \text{Ti} = \text{約} 6$ とする。シクロヘキサン 20 ml、次いでマグネシウムジブチル 1 M の n - ヘプタン溶液 2.7 ml、次いで錯体濃度 10 g / l (0.123 mmol) のシクロペンタジエニルチタントリクロライド (CpTiCl_3) THF 溶液 2.7 ml。この混合物を 20 ~ 30 で 30 分間アルゴン雰囲気中で撹拌しながら放置する。

【0067】

B) 水素化反応

タイプ S B S の 12.3 重量% ポリマー溶液 400 g [ビニル含有量 46.9%、スチレン / ブタジエン = 29.6 / 70.4 (重量% 組成比) および分子量 48、600] を 1 リットル容量 Buchi タイプ鋼製反応器へ仕込み、この系を水素雰囲気中、撹拌しながら恒温槽で 130 に調節する。このように準備した反応器へ上記 (A) で調製した触媒組成物を加えて乾燥ポリマー基準で Ti 量が 120 ppm となり、(オレフィン性二重結合) / (Ti) モル比 = 5160 が得られるようにする。反応器の水素圧を迅速に 2.4 MPa にし、絶えず水素を追加して反応により消費された部分を補給し水素化処理全期間中はこの圧力を維持する。反応温度を 130 に維持し、ポリマーの全てのオレフィン性不飽和部分が完全に水素化されるまで反応を継続する。結果は表 2 に示す通りである。

【0068】

例 1 1

A) 触媒組成物の調製

100 ml Schlenk チューブ中に次のものをアルゴン雰囲気中で仕込み、モル比 $\text{Li} / \text{Ti} = 2$ とする。シクロヘキサン 20 ml、次いでフェニルリチウム 1.8 M のシクロヘキサン / エチルエーテル混合物 (百分率組成比 70 / 30) 溶液 0.14 ml (0.246 mmol)。次いでシクロペンタジエニルチタントリクロライド (CpTiCl_3) の THF (10 g / l) 溶液 2.7 ml を加える。この混合物を 20 ~ 30 で約 15 分間攪拌しながら放置し、さらにマグネシウムジブチル 1 M の n - ヘプタン溶液 0.25 ml (0.25 mmol) を添加する。この混合物をさらに 15 分間攪拌下に放置する。

【0069】

10

B) 水素化反応

上記のように調製した触媒組成物を使用する以外は、同一ポリマー基質につき上記例 10 B 記載と同じ操作を用いて水素化試験を行なう。したがって、乾燥ポリマー基準のチタン量は 120 ppm であり、かつ (オレフィン結合) / (チタン) のモル比 5160 で水素化を実施する。結果を表 2 に示す。

【0070】

この分野で入手できるプロジェクトおよび技術に応じて、上記方法は多数の変形および修飾が可能であることは明瞭であるが、それらは本発明の範囲以内に完全に包含される。

【0071】

【表 2】

20

表 2

シクロヘキサン中の不飽和高分子基質の水素化

例	触媒	温度 (°C)	基質	転化率 (%)	二重結合水素化率(%)	
					120分	150分
7	$\text{CpTiCl}_3 + \text{LiPh} + \text{Mg}(\text{Bu})_2$	70-90	SBS-1	59.2	89.8	98.6
8 (比較)	$\text{CpTiCl}_3 + \text{LiPh}$	70-90	SBS-1	9.4	10.6	11.2
9	$\text{CpTiCl}_3 + \text{LiPh} + \text{Mg}(\text{Bu})_2$	70-90	SBS-1	75.3	88.1	93.1
10	$\text{CpTiCl}_3 + \text{THF} + \text{Mg}(\text{Bu})_2$	130	SBS-2	95.5	98.8	-
11	$\text{CpTiCl}_3 + \text{LiPh} + \text{THF} + \text{Mg}(\text{Bu})_2$	130	SBS-2	95.9	99.0	-

SBS-1: ビニル含量=45%, スチレン/ブタジエン=30.3/69.7重量%, 分子量=56000

SBS-2: ビニル含量=46.9%, スチレン/ブタジエン=29.6/70.4重量%, 分子量=48600

フロントページの続き

- (72)発明者 ロベルト、サンティ
イタリア国ノバラ、ピアレ、ピアッツア、ダルミ、24/エッフェ
- (72)発明者 ジャンフランコ、ロンギーニ
イタリア国ベルチェリ、コルソ、マリオ、アビアーテ、134
- (72)発明者 アンドレラ、パリエリ
イタリア国フェララ、コマッキオ、ピア、ツケリフィチオ、9

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 国際公開第92/001723(WO, A1)
特開平10-216527(JP, A)
特開平11-000563(JP, A)
K. Soga et al., Polymerization of Propene with the $\text{XTiCl}_3/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ Catalyst System ($\text{X}=\text{Cyclopentadienyl}$, $\text{Pentamethylcyclopentadienyl}$, Indenyl , and $\text{Heptamethylindenyl}$) in the Absence and Presence of a Lewis Base, J. Polym. Sci. Part A, 1997年 1月 30日, Vol.35, No.2, p.291-297

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J21/00-38/74
C08F8/04
JSTPlus(JDreamII)
CAplus(STN)