



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 218 356** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 8/04, C 08 C 19/02, B 01 J 31/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98120154/04, 05.11.1998
(24) Дата начала действия патента: 05.11.1998
(30) Приоритет: 06.11.1997 IT MI97/A 002477
(43) Дата публикации заявки: 10.09.2000
(46) Дата публикации: 10.12.2003
(56) Ссылки: US 4501857 A, 26.02.1985. RU 2067589 C1, 10.10.1996. US 5244980 A, 14.09.1993. EP 0339986 A, 02.11.1989.
(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. Н.Н.Высоцкой

(71) Заявитель:
ЭНИКЕМ С.П.А. (IT)
(72) Изобретатель: ВИОЛА Джан Томмасо (IT),
ВАЛЬЕРИ Андреа (IT), КАВАЛЛО Клаудио (IT)
(73) Патентообладатель:
ЭНИКЕМ С.П.А. (IT)
(74) Патентный поверенный:
Высоцкая Нина Николаевна

(54) **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СПОСОБ ГИДРИРОВАНИЯ ДИЕНОВЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ**

(57)
Изобретение относится к каталитической композиции, которая может быть использована для гидрирования ненасыщенных соединений, содержащих олефиновые двойные связи, в частности для селективного гидрирования полимеров и сополимеров сопряженных диенов. Описана каталитическая композиция, полученная взаимодействием между: А) по меньшей мере, одним цикlopentadiениловым комплексом переходного металла, имеющим общую формулу (I): $(R)(R^1)M_1(R^2)(R^3)$, где R - анион, содержащий η^5 -циклопентадиениловый цикл, координированный с M_1 ; M_1 выбран из группы, включающей титан, цирконий и гафний; R^2 и R^3 являются одинаковыми или разными и представляют галогенид;

R^1 выбран из цикlopentadiенила и R^2 ; и В) алкилирующей композицией; состоящей из: (b1) металлоорганического соединения, имеющего общую формулу (II) $M_2(R^4)(R^5)$, где M_2 представляет собой Mg; и R^4 - алифатический C_1 - C_{20} -радикал, R^5 - галоген или равен R^4 , (b2) органического соединения алюминия, имеющего общую формулу (III) $Al(R^6)_3$, где R^6 представляет собой C_1 - C_{16} . Кроме того, описан способ гидрирования олефиновых двойных связей, присутствующих как в соединениях, имеющих низкую молекулярную массу, так и в ненасыщенных олигомерах или полимерах в присутствии заявленной каталитической композиции. Технический эффект - повышение активности композиции. 2 с. и 13 з.п. ф-лы, 3 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 218 356** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 8/04, C 08 C 19/02, B 01 J 31/14**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98120154/04, 05.11.1998
(24) Effective date for property rights: 05.11.1998
(30) Priority: 06.11.1997 IT MI97/A 002477
(43) Application published: 10.09.2000
(46) Date of publication: 10.12.2003
(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. N.N.Vysotskoj

(71) Applicant:
EhNIKEM S.P.A. (IT)
(72) Inventor: VIOLA Dzhan Tommaso (IT),
VAL'ERI Andrea (IT), KAVALLIO Klaudio (IT)
(73) Proprietor:
EhNIKEM S.P.A. (IT)
(74) Representative:
Vysotskaja Nina Nikolaevna

(54) **CATALYTIC COMPOSITION FOR HYDROGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS AND A METHOD FOR HYDROGENATION OF DIENE (CO)POLYMERS**

(57) Abstract:

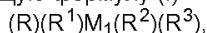
FIELD: polymer production. SUBSTANCE: invention relates to hydrogenation of unsaturated compounds containing olefin bonds, in particular to selective hydrogenation of polymers and copolymers of conjugated dienes. Catalytic composition is prepared by interaction between (A) at least one cyclopentadienyl complex of transition metal having general formula (I): $(R)(R^1)M(R^2)(R^3)$, where R denotes anion containing η^5 -cyclopentadienyl group coordinated with M_1 , M_1 is selected from titanium, zirconium, and hafnium; R^2 and R^3 , same or different, are halides; R^1 denotes

cyclopentadienyl and R^2 ; and (B) alkylating composition consisting of (b1) organometallic compound with general formula (II) $M_2(R^4)(R^5)$, where M_2 is magnesium; R^4 aliphatic C1-C20-radical; and R^5 is halogen or R^4 ; and (b2) organoaluminum compound with general formula (III) $Al(R^6)_3$, where R^6 denotes C1-C16-hydrocarbon radical. Invention also provides method for hydrogenation of double bonds contained both in compounds with low molecular weight and in unsaturated oligomers or polymers in presence of claimed catalytic composition. EFFECT: increased catalytic activity of composition. 15 cl, 3 tbl, 9 ex

Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть).

Формула изобретения:

1. Каталитическая композиция, эффективная при гидрировании ненасыщенных соединений, содержащих олефиновые двойные связи, в частности при селективном гидрировании олефиновых двойных связей, присутствующих в сополимерах диенов и винилбензолов, более точно - блок-сополимеров бутадиена и стирола и изопрена и стирола, которую получают взаимодействием (А) по меньшей мере одного цикlopentadiенилового комплекса переходного металла, имеющего общую формулу (I)



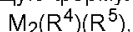
где R - анион, содержащий η^5 -циклопентадиениловый цикл, координированный с M_1 , и предпочтительно представляет собой цикlopentadiенил;

M_1 выбран из группы, включающей титан, цирконий и гафний;

R^2 и R^3 являются одинаковыми или разными и представляют собой галогенид;

R^1 выбран из цикlopentadiенила и R^2 ;

и (В) алкилирующей композиции, отличающаяся тем, что алкилирующая композиция состоит из (b1) металлоорганического соединения, имеющего общую формулу (II)



где M_2 представляет собой Mg;

R^4 выбран из алифатических углеводородных радикалов, содержащих от 1 до 20 атомов углерода;

R^5 представляет собой галоген или равен R^4 ;

(b2) органического соединения алюминия, имеющего общую формулу (III)



где R^6 представляет собой C_{1-16} алифатический углеводородный радикал предпочтительно C_1-C_8 .

2. Каталитическая композиция по п.1, где M_1 представляет собой титан.

3. Каталитическая композиция по п.2, где $R^2 = R^3 = Cl$.

4. Каталитическая композиция по п.1, где R^1 представляет собой цикlopentadiенил.

5. Каталитическая композиция по п.1, где R^4 выбран из C_1-C_{16} алифатических

углеводородных радикалов.

6. Каталитическая композиция по п.5, где R^4 выбран из C_1-C_8 алифатических углеводородных радикалов.

7. Каталитическая композиция по п.1, где R^5 равен R^4 .

8. Каталитическая композиция по п.1, где R^6 представляет собой C_1-C_8 алифатический углеводородный радикал.

9. Каталитическая композиция по п.1, в которой молярное соотношение между соединением, имеющим общую формулу (I), и алкилирующим соединением (b1) составляет от 1/1 до 1/10; молярное отношение (b2) к (I) составляет менее 1.

10. Каталитическая композиция по п.9, в которой молярное соотношение между соединением, имеющим общую формулу (I), и алкилирующим соединением (b1) составляет от 1/3 до 1/7; молярное отношение (b2) к (I) составляет от 0,3/1 до 0, 9/1.

11. Способ гидрирования ненасыщенных соединений, содержащих олефиновые двойные связи, присутствующих как в соединениях, имеющих низкую молекулярную массу, так и в ненасыщенных олигомерах, или полимерах, или сополимерах, предпочтительно полученных посредством (co)полимеризации сопряженных диенов путем введения субстрата, подлежащего гидрированию, в контакт с водородом в инертном растворителе в течение периода времени, достаточного для получения селективного гидрирования по меньшей мере 50% олефиновых двойных связей, отличающийся тем, что процесс ведут в присутствии каталитической композиции по п.1.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что указанный субстрат состоит из сополимера винилароматического соединения с сопряженным диеном.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что указанное винилароматическое соединение представляет собой стирол и указанный сопряженный диен выбирают из бутадиена и изопрена.

14. Способ по п.11, отличающийся тем, что гидрирование проводят под давлением водорода от 0,1 до 10 МПа и при температурах 20-150°C.

15. Способ по п.11, отличающийся тем, что инертный растворитель выбран из алифатических или циклоалифатических насыщенных углеводородов, содержащих от 6 до 15 атомов углерода, и их смесей.

Описание

Данное изобретение относится к каталитической композиции, которая может быть использована для гидрирования ненасыщенных соединений, содержащих олефиновые двойные связи, в частности, для селективного гидрирования полимеров и сополимеров сопряженных диенов.

Полимеры, полученные посредством (со)полимеризации сопряженных диенов, широко используются в промышленном масштабе.

В полимерной цепи эти (со)полимеры содержат олефиновые двойные связи, которые полезны при использовании в вулканизации, но являются причиной слабой стабильности, особенно стойкости к окислению.

В частности, блок-сополимеры, полученные, исходя из сопряженных диенов и замещенных ароматических углеводородов, включающих в качестве заместителей винилсодержащие фрагменты, применяются невулканизированными в качестве термопластичных эластомеров, в качестве стойких к ударам прозрачных смол или в качестве модификаторов стирольных смол или олефиновых смол. Благодаря присутствию ненасыщенных двойных связей в полимерной цепи, указанные блок-сополимеры обладают слабой стойкостью к окислению и старению под действием озона и атмосферы.

Это является значительным недостатком при их применении.

Этот недостаток стабильности может быть значительно снижен посредством селективного гидрирования олефиновых двойных связей указанных сополимеров.

Известные способы гидрирования полимеров, содержащих олефиновые двойные связи, основаны на применении (1) гетерогенных, нанесенных на носитель катализаторов, состоящих из инертных носителей (например, диоксида кремния, оксида алюминия, углерода), на которые нанесен металл такой, как никель, платина, палладий и т.д., и на применении (2) не содержащих носителя гомогенных катализаторов, полученных взаимодействием металлоорганического соединения никеля, кобальта, титана или им подобного, с восстановителем таким, как органическое соединение алюминия, органическое соединение магния или органическое соединение лития.

Что касается нанесенных на носитель гетерогенных катализаторов (1), то не содержащие носителя катализаторы (2) являются по качеству более активными. Это является значительным преимуществом, поскольку дает возможность использовать более мягкие условия гидрирования с меньшими количествами катализатора.

В патенте США US-A-4501857 описывается способ гидрирования "неживых" полимеров, проводимый в присутствии (А) бис(циклопентадиенил)титан-производного и (В), по меньшей мере, одного литийорганического производного, причем молярное соотношение между атомами лития и атомами титана находится в

интервале значений от 0,1 до 100.

В Европейской заявке EP-A-434469 описывается каталитическая композиция, которая включает (a), по меньшей мере, одно бис-циклопентадиенилтитан-производное и (b), по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей соединения общих формул (i) $M^2(AlR^aR^bR^cR^d)$ и (ii) $M^2(MgR^eR^fR^g)$, где M^2 выбирают из группы, включающей литий, натрий и калий. Соединение (i) может быть получено взаимодействием органического соединения щелочного металла с алюминийорганическим соединением, в то время как соединение (ii) может быть получено взаимодействием органического соединения щелочного металла с магнийорганическим соединением.

В Европейской заявке EP-A-601953 описывается способ гидрирования, проводимый в присутствии катализатора общей формулы $Cr_2Ti(PhOR)_2$ или $Cr_2Ti(CH_2PPh_2)_2$.

Все описанные выше способы в действительности отличаются не столько реакцией гидрирования, сколько способом получения катализаторов.

Способ, описанный в US-A-4501857 является наиболее простым среди указанных способов, поскольку он основан на применении в качестве сырья соединения, которое является легкодоступным (дициклопентадиенилтитанхлорид) и включает только добавление литийорганического производного. К сожалению, данные, представленные этим патентом, показывают, что способ, который является очень эффективным при применении к "живым"

полимерам, дает низкий выход гидрирования при применении к "неживым" полимерам (см. Таблицу III в сравнении с Таблицей II).

С другой стороны, EP-A-434469 включает присутствие соединений (i) или (ii), которые требуют реакции, не включенной в US-A-4501857, между органическим соединением щелочного металла (обычно - литийорганическим производным) и алюминийорганическим или магнийорганическим производным и соединением титана.

Способ, описанный в EP-A-601953, является также сложным, поскольку он включает получение и выделение отдельных дициклопентадиенилтитан-производных, полученных исходя из Cr_2TiCl_2 .

В любом случае все катализаторы предшествующего уровня имеют недостаток - требование присутствия титана в больших количествах; кроме того, скорости гидрирования являются недостаточными.

Разработанная в настоящее время каталитическая композиция, которая может использоваться в селективном гидрировании олефиновых двойных связей, устраняет указанные недостатки, поскольку она проста для получения, а также является в значительной степени более активной, чем катализаторы, описанные в указанных выше патентах.

В соответствии с этим, данное изобретение относится к каталитической композиции, эффективной для гидрирования

олефиновых двойных связей, особенно для селективного гидрирования олефиновых двойных связей, присутствующих в сополимерах диенов и винилбензолов, более точно - в блок-сополимерах стирола и бутадиена и стирола и изопрена, и полученной взаимодействием между:

(А), по меньшей мере, одним циклопентадиениловым комплексом переходного металла, имеющим общую формулу (I)

$(R)(R^1)M_1(R^2)(R^3)$, где

R представляет собой анион, содержащий η^5 -циклопентадиениловый цикл, координированный с M_1 и предпочтительно представляет собой циклопентадиенил;

M_1 выбирают из группы, включающей титан, цирконий и гафний, и предпочтительно он представляет собой титан;

R^2 и R^3 являются одинаковыми или разными и представляют собой органические или неорганические анионные группы, соединенные с M_1 , и предпочтительно их выбирают из группы, включающей гидрид, галогенид, C_1-C_8 алкильную группу, C_5-C_8 циклоалкильную группу, C_6-C_{10} арильную группу, C_1-C_8 алкокси группу, C_1-C_8 карбоксильную группу, более предпочтительно они оба представляют собой хлорид;

R^1 выбирают из циклопентадиенила и R^2 ;

и

(В) алкилирующей композицией, по существу, состоящей из:

(b1) металлоорганического соединения общей формулы (II)

$M_2(R^4)(R^5)$, где M_2 выбирают из Zn и Mg, и предпочтительно он представляет собой Mg, R^4 выбирают из алифатических или ароматических углеводородных радикалов, содержащих от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно из C_1-C_{16} алифатических углеводородных радикалов, более предпочтительно C_1-C_8 ; R^5 представляет собой галоген или равен R^4 , и

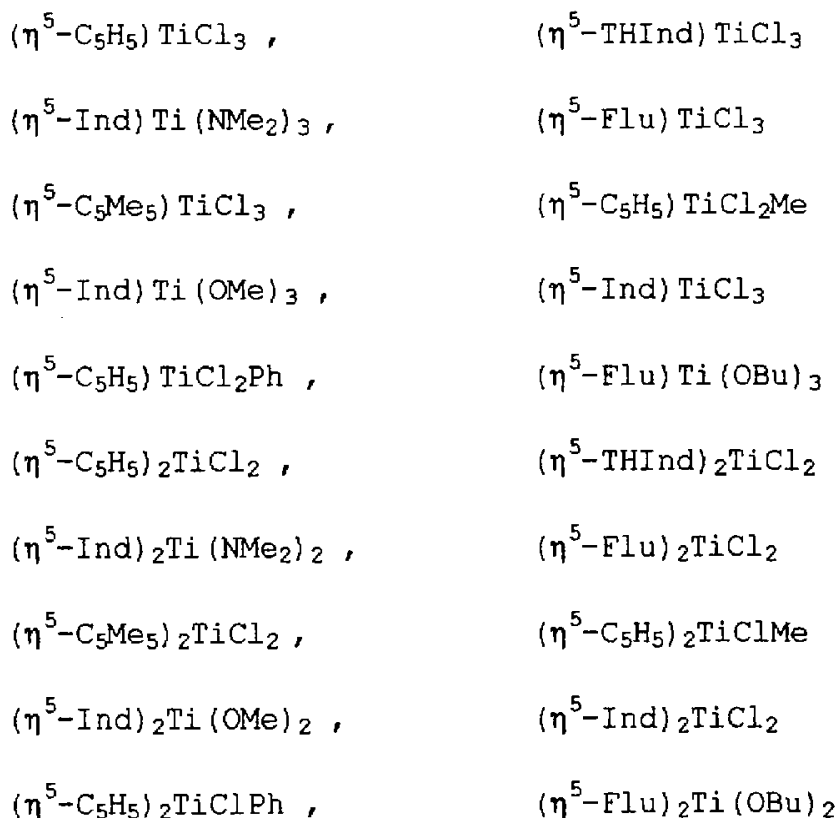
(b2) алюминийорганического производного общей формулы (III) $Al(R^6)_3$, где R^6 представляет собой C_1-C_{16} алифатический углеводородный радикал, предпочтительно C_1-C_8 .

Получение каталитической композиции данного изобретения осуществляют посредством смешения цикlopentadiенилового производного общей формулы (I) с алкилирующими реагентами (b1) и (b2). В предпочтительном воплощении все компоненты растворены в инертных растворителях. Более точно, алкилирующая композиция может быть растворена в единственном растворителе.

В предпочтительном воплощении молярное соотношение между соединением, имеющим общую формулу (I), и алкилирующим соединением (b1) составляет от 1/1 до 1/10, предпочтительно от 1/3 до 1/7; молярное соотношение между (b2) и (I) составляет менее 1, предпочтительно от 0,3/1 до 0,9/1.

Как указано выше, в предпочтительном воплощении в соединении общей формулы (I) $M_1 - Ti$, R^1 - цикlopentadiенил, в то время как R^2 и R^3 являются галогенидами, предпочтительно хлоридами. Другие, не ограничивающие область данного изобре-

ния примеры соединений общей формулы (I) приведены ниже:



В формулах использовались следующие аббревиатуры: Me = метил, Bu = бутил, Ind = инденил, THInd = 4,5,6,7-тетрагидроинденил, Flu = флуоренил, Ph = фенил, Et = этил.

Алкилирующий компонент (b1) предпочтительно выбирают из алкилмагниихалогенидов, которые известны как реактивы Греньяра, и диалкилмагниихпроизводных. Обе группы соединений хорошо известны, и существует большое количество способов их получения. Многие металлоорганические соединения общей формулы (II) $\text{M}_2(\text{R}^4)(\text{R}^5)$, где M_2 выбирают из Zn и Mg, являются коммерческими продуктами, выпускаемыми обычно в форме растворов в инертном углеводородном растворителе. Предпочтительными металлоорганическими соединениями являются диалкилмагниихпроизводные, то есть соединения общей формулы (II), где R^4 и R^5 оба выбирают

из C_1-C_{16} , предпочтительно из линейных или разветвленных C_1-C_{10} алкилов. Типичными примерами диалкилмагниев-производных являются ди-*n*-бутилмагний, диизобутилмагний, диизопропилмагний, бутилизобутилмагний, дициклогексилмагний, бутилоктилмагний и их смеси.

Что касается соединения (b2), $Al(R^6)_3$ представляет собой триалкилалюминий, где R^6 - C_1-C_{16} , предпочтительно C_1-C_8 алифатический углеводородный радикал. Триалкилалюминий-производные также являются коммерчески доступными; типичными примерами являются триэтилалюминий, триизобутилалюминий, триизопропилалюминий и их смеси.

Получение каталитической композиции данного изобретения предпочтительно проводят в инертной атмосфере. Термин "инертная атмосфера" относится к атмосфере, состоящей из одного или большего количества газов и не взаимодействующей с любым из компонентов, присутствующих в реакционной среде. Типичными примерами данных газов являются гелий, неон, аргон и их смеси. В качестве альтернативы может также использоваться водород. Воздух или кислород являются не подходящими, поскольку они окисляют или разлагают катализатор гидрирования, делая его неактивным.

В соответствии с другим воплощением данного изобретения, каталитическая композиция данного изобретения может быть получена в присутствии каталитического соединения, которое должно быть гидрировано. Последнее может образовывать раство-

ритель, в котором осуществляется получение катализатора, или оно может смешиваться с инертным разбавителем описанного выше типа. В частности, особенно в случае неполимерных ненасыщенных соединений, компонент, который подлежит гидрированию, может добавляться полностью или частями к компоненту (А) перед взаимодействием с компонентом (В). В качестве альтернативы, ненасыщенное соединение добавляют после контакта между (А) и (В), но перед введением водорода.

Данное изобретение относится также к способу гидрирования олефиновых двойных связей, присутствующих как в соединениях, имеющих низкую молекулярную массу, так и в ненасыщенных олигомерах или полимерах или сополимерах, предпочтительно полученных посредством (со)полимеризации сопряженных диенов, который включает приведение субстрата, подлежащего гидрированию, в контакт с водородом в инертном растворителе в присутствии заявленной каталитической композиции на период времени, достаточный для получения селективного гидрирования, по меньшей мере, 50%, предпочтительно, по меньшей мере, 90% олефиновых двойных связей.

Неполимерные субстраты, которые могут быть гидрированы в соответствии со способом данного изобретения, включают обычные алифатические и ароматические олефины, содержащие от 2 до 30, предпочтительно от 4 до 25 атомов углерода, такие как этилен, пропилен, бутены, октены, циклогексены, циклогексadiens, ундецен, циклододекатетраен, норборнен, стирол (селективное гидрирование с получением этилбензола), дивинилбен-

золы, сопряженные диены, такие как бутадиен, изопрен, хлор-
преп, несопряженные диены, такие как этилиденнорборнадиен,
1,4-гексадиен и т.п., производные ацетилена, такие как ацети-
лен, 2-бутин, 1-гексин. В равной степени подходящими в каче-
стве субстратов являются также олефины и производные стирола,
содержащие гетероатомы, такие как, например, галогены, осо-
бенно хлор и фтор, кремний, бор, сера, кислород. Другие непо-
лимерные ненасыщенные субстраты включают, например, сложные
эфиры ненасыщенных жирных кислот, таких как линолевая или ри-
цинолеиновая, сложные эфиры ненасыщенных кислот с короткой
цепью, таких как, например, акриловая, метакриловая, малеино-
вая или фумаровая кислота; сложные виниловые эфиры алифатиче-
ских или ароматических кислот.

Гидрирование этих неполимерных субстратов может быть
проведено в среде инертного разбавителя или также на соедине-
нии, которое подлежит гидрированию как таковое. Процесс про-
водят в подходящих реакторах под давлением водорода обычно в
интервале от 0,5 до 10 МПа, предпочтительно при температурах
в интервале от 20 до 100°C и в течение периода времени, со-
ставляющего от 10 минут до нескольких часов, в зависимости от
субстрата, подлежащего гидрированию и требуемой степени гид-
рирования. Более мягкие условия могут использоваться, напри-
мер, если гидрироваться должна первичная двойная связь, а
вторичная двойная связь остается нетронутой в несопряженном
диене.

Что касается реакции гидрирования (co)полимеров, ее про-

водят в обычных условиях (температура, давление водорода, растворитель), хорошо известных в данной области. Можно использовать, например, температуры в интервале от 20 до 150°C, предпочтительно от 70 до 130°C, давление в интервале от 0,1 до 10 МПа, предпочтительно от 0,2 до 5 МПа, растворители (со)полимеров предпочтительно включают алифатические или циклоалифатические насыщенные углеводороды, содержащие от 6 до 15 атомов углерода, и их смеси. Очевидно, что более высокие температуры и давления повышают скорость гидрирования.

В соответствии с воплощением раствор (со)полимера, который подлежит гидрированию, загружают под атмосферой водорода в реактор гидрирования с последующей загрузкой каталитической композиции как таковой или, предпочтительно, разбавленной одним или большим количеством растворителей. Смесь сжимают водородом и доводят до нужной температуры. Когда гидрирование завершено, гидрированный (со)полимер выделяют в соответствии с известными способами, которые включают, например, прямую отгонку растворителя или коагуляцию полимера не-растворителем, его выделение и последующую сушку.

Каталитические композиции, которые могут быть получены способом данного изобретения также являются активными в способе гидрирования в очень небольших количествах, например, до 10 ppm М относительно субстрата, подлежащего гидрированию, при мольном соотношении металла М и олефиновых двойных связей - до 1:60000. Это является определенным преимуществом относи-

тельно катализаторов, известных в данной области.

(Со)полимеры сопряженных диенов, указанные выше, включают гомополимеры сопряженных диенов и сополимеры, полученные сополимеризацией, по меньшей мере, одного сопряженного диена с, по меньшей мере, одним олефином, который может совместно полимеризоваться с указанным выше сопряженным диеном.

Типичными примерами сопряженных диенов являются 1,3-бутадиен, изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2-метил-1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, 4,5-диэтил-1,3-октадиен и 3-бутил-1,3-октадиен. Изопрен и 1,3-бутадиен, более предпочтительно 1,3-бутадиен, являются особенно полезными в качестве промежуточных продуктов для получения эластомеров, обладающих прекрасными физико-химическими свойствами. Следовательно, типичными примерами являются полибутадиен, полиизопрен и сополимеры бутадиена и изопрена.

Олефиновыми мономерами, которые могут использоваться в сополимеризации вместе с указанными выше диенами, являются все ненасыщенные мономеры, которые могут совместно полимеризоваться с указанными выше сопряженными диенами, в частности, винил-замещенные ароматические углеводороды. Среди них особенно подходящими являются стирол, трет-бутилстирол, альфа-метилстирол, о-метилстирол, п-метилстирол, винилнафталин. В частности, наиболее полезным виниловым ароматическим соединением является стирол.

Типичные примеры блок-сополимеров, которые могут использоваться в качестве субстратов в описанном выше способе гид-

рирования, являются блок-сополимеры общих формул $(B-T-A-B)_mX$ и $(A-T-B)_mX$, где В представляют собой полидиеновые блоки, одинаковые или отличающиеся друг от друга, А - поливинилароматический блок, Т - представляет собой статистический сополимерный сегмент, состоящий из диеновых и винилароматических мономерных звеньев, X - связывающий радикал с валентностью "m", "m" представляет собой целое число от 1 до 20, причем содержание сегмента Т предпочтительно составляет от 0 до 40% из расчета на массу. Когда "m" равно 1, X - остаток гасящей добавки, например, в случае применения монохлортриметилсилана представляет собой $-Si-(CH_3)_3$; когда "m" равно или больше 2, X представляет собой остаток связывающего реагента, такого как, например, $=Si(CH_3)_2$ в случае диметилдихлорсилана, $=Si(CH_3)$ в случае метилтрихлорсилана и $=Si=$ в случае тетрахлорида кремния.

В описанных выше блок-сополимерах содержание винилзамещенных ароматических углеводородов составляет от 5 до 95%, предпочтительно от 10 до 69%. В указанных выше сополимерах содержание 1,2 или 3,4 звеньев полидиеновой фазы может изменяться от 10 до 80%, предпочтительно от 30 до 60%.

Так же как стирол-диеновые блок-сополимеры, указанные выше, способом данного изобретения можно гидрировать неупорядоченные сополимеры с линейной или разветвленной структурой, содержащие мономеры, статистически распределенные в полимерной цепи, с количеством 1,2 или 3,4 звеньев, изменяющимся от

10 до 80% из расчета на массу.

(Со)полимеры, которые могут быть использованы в способе данного изобретения, не имеют конкретной молекулярной массы. Однако, обычно они имеют среднечисленную молекулярную массу в интервале от 1000 до приблизительно миллиона.

Способ гидрирования данного изобретения также возможен в присутствии небольших количеств металла, в частности, титана. Кроме того, время гидрирования является особенно коротким.

Приведенные далее примеры обеспечивают лучшую иллюстрацию данного изобретения.

ПРИМЕРЫ

ПРИМЕР 1

1A) Получение каталитической композиции

20 мл циклогексана, 1,8 мл раствора Cr_2TiCl_2 в ТГФ с концентрацией 10,36 г/л (эквивалентно 0,019 г = 0,075 ммоль), 0,7 мл н-гептанового раствора ($d = 0,730$ г/мл), содержащего 10% дибутилмагния (соответствует 51,94 мг = 0,375 ммоль) с соотношением $\text{Mg/Ti} = 5$, и 1% триэтилалюминия (соответствующего 5,19 мг = 0,045 ммоль) с молярным соотношением $\text{Al/Ti} = 0,6$ загружают последовательно в трубку Шленка (Schlenk tube) объемом 100 мл в атмосфере аргона.

1B) Реакция гидрирования

600 граммов 7,5% (мас.) раствора SBS полимера в циклогексане (с характеристиками: 45% винила, процентный состав стирол/бутадиен 33/67 и $M_w = 170000$) переносят в стальной

реактор Бучи-типа (Buchi-type steel reactor) объемом 1 л; смесь перемешивают со скоростью 1000 об./мин., водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне 100°C при помощи термостата. Каталитическую композицию, полученную в соответствии с методикой пункта 1А, добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с титаном в количестве, равном (из расчета на сухой полимер) 80 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли титана, равном 7444. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Полученная конверсия представлена в Таблице 1.

1В. 2) Реакция гидрирования

600 граммов раствора SBS полимера в циклогексане с концентрацией 7,5% из расчета на массу (с характеристиками: 45% винила, процентный состав стирол/бутадиен 33/67 и Mw - 170000) переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л; смесь перемешивают со скоростью 1000 об./мин., водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают при помощи термостата на уровне 130°C.

Каталитическую композицию по пункту 1А добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с титаном, взятым в количестве, равном (относительно сухого полимера) 80 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли Ti, равном 7444. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Полученная конверсия представлена в Таблице 1.

ПРИМЕР 2

2А) Получение каталитической композиции

20 мл циклогексана, 1,36 мл раствора Cr_2TiCl_2 в ТГФ с концентрацией 10,36 г/л, соответствуют 0,014 г (0,056 ммоль), 0,53 мл н-гептанового раствора ($d=0,730$ г/мл), содержащего 10% дибутилмагния, то есть 38,94 мг (0,281 ммоль), с молярным соотношением $\text{Mg/Ti} = 5$, и 1% триэтилалюминия, то есть 3,89 г (0,034 ммоль) при соотношении $\text{Al/Ti} = 0,6$, загружают последовательно в трубку Шленка объемом 100 мл в атмосфере аргона. Эту смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 20 минут при комнатной температуре.

2В. 1) Реакция гидрирования

600 граммов раствора SBS полимера в циклогексане с концентрацией 7,5% из расчета на массу (с характеристиками: 45% винила, стирол/бутадиен 33/67, $M_w = 170000$) переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л, смесь перемешивают со скоростью 1000 об./мин., водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают при помощи термостата на уровне 100°C . Каталитическую композицию по пункту 2А добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с титаном, взятым в количестве (относительно сухого полимера), равным 60 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли титана равном 10000. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Полученная конверсия представлена в Таблице 1.

2В. 2) Реакция гидрирования

600 граммов раствора SBS полимера в циклогексане с кон-

центрацией 7,5% из расчета на массу (характеристики: 45% ви-
нила, процентный состав стирол/бутадиен 33/67 и Mw - 170000)
переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л; смесь пе-
ремешивают со скоростью 1000 об./мин., водород подают до по-
лучения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне
130°C при помощи термостата.

Каталитическую композицию по пункту 2А добавляют в под-
готовленный таким образом реактор вместе с Ti, взятым в коли-
честве (относительно сухого полимера), равном 60 ppm, при со-
отношении олефиновые двойные связи/моли Ti, равном 10000.
Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Полученная
конверсия представлена в Таблице 1.

ПРИМЕР 3

3А) Получение каталитической композиции

20 мл циклогексана, 0,87 мл раствора Cr_2TiCl_2 в ТГФ с
концентрацией 10,36 г/л, то есть 0,009 г (0,0375 ммоль),
0,35 мл н-гептанового раствора ($d=0,730$ г/мл), содержащего
10% дибутилмагния, то есть 25,9 мг (0,187 ммоль), с соотноше-
нием $\text{Mg/Ti} = 5$, и 1% триэтилалюминия, то есть 2,59 мг (0,023
ммоль), при соотношении $\text{Al/Ti} = 0,6$, загружают последователь-
но в трубку Шленка объемом 100 мл в атмосфере аргона. Эту
смесь оставляют на 20 минут при перемешивании в атмосфере ар-
гона при комнатной температуре.

3В. 1) Реакция гидрирования

600 граммов раствора SBS полимера в циклогексане с кон-

центрацией 7,5% из расчета на массу (характеристики: 45% ви-
нила, процентный состав стирол/бутадиен 33/67 и $M_w = 170000$)
загружают в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л; смесь пе-
ремешивают со скоростью 1000 об./мин., водород подают до по-
лучения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне
100°C при помощи термостата. Каталитическую композицию по
пункту 3А добавляют в подготовленный таким образом реактор
вместе с Ti, взятым в количестве (относительно сухого полиме-
ра), равном 40 ppm, при соотношении олефиновые двойные свя-
зи/моли Ti, равном 15000. Давление водорода в реакторе доводят
до 24 бар. Полученная конверсия представлена в Таблице 1.

3В. 2) Реакция гидрирования

600 граммов раствора SBS полимера в циклогексане с кон-
центрацией 7,5% из расчета на массу (с характеристиками: 45%
винила, процентный состав стирол/бутадиен 33/67 и $M_w =$
170000) переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л;
смесь начинают перемешивать со скоростью 1000 об./мин, водо-
род подают до получения давления 6 бар, и температуру поддер-
живают на уровне 130°C при помощи термостата. Каталитическую
композицию по пункту 3А добавляют в подготовленный таким об-
разом реактор вместе с Ti, взятым в количестве (относительно
сухого полимера), равном 40ppm, при соотношении олефиновые
двойные связи/моли Ti, равном 15000. Давление водорода в ре-
акторе доводят до 24 бар. Полученная конверсия представлена в
Таблице 1.

ПРИМЕР 4

4А) Получение каталитической композиции

20 мл циклогексана, 2,8 мл раствора Cr_2TiCl_2 в ТГФ с концентрацией 10,36 г/л (соответствующих 0,029 граммам = 0,116 ммоль), 1,1 мл н-гептанового раствора, содержащего 10% бутилмагния (соответствует 80,33 мг = 0,58 ммоль) при соотношении $\text{Mg/Ti} = 5$, и 1% триэтилалюминия (соответствует 8,03 мг = 0,070 ммоль) при соотношении $\text{Al/Ti} = 0,6$, загружают последовательно в трубку Шленка объемом 100 мл в атмосфере аргона. Эту смесь оставляют при перемешивании в атмосфере аргона на 20 минут при комнатной температуре.

4В. 1) Реакция гидрирования

400 граммов раствора SIS полимера в циклогексане с концентрацией 11,6% из расчета на массу (процентный состав стирол/бутадиен 30/70 и средняя M_w - 53300) загружают в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л; смесь начинают перемешивать со скоростью 1000 об./мин, водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне 100°C при помощи термостата. Каталитическую композицию по пункту 4А добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с Ti, взятым в количестве (относительно сухого полимера), равном 120 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли Ti, равном 4100. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Полученная конверсия представлена в Таблице 1.

4В. 2) Реакция гидрирования

400 граммов раствора SIS полимера в циклогексане с концентрацией 11,6% из расчета на массу (процентный состав стирол/изопрен 30/70 и средняя Mw - 53300) переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л; смесь начинают перемешивать со скоростью 1000 об./мин, водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне 130°C при помощи термостата. Каталитическую композицию по пункту 4А добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с Ti, взятым в количестве (относительно сухого полимера), равном 120 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли Ti, равном 4100. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Полученная конверсия представлена в Таблице 1.

Таблица 1. Конверсия, выраженная в процентах, для различных катализаторов.

Время мин.	Пример 1		Пример 2		Пример 3		Пример 4	
	1В.1	1В.2	2В.1	2В.2	3В.1	3В.2	4В.1	4В.2
5	99	99	84,5	99	40,1	68,2	12,5	22,6
15	*	*	95,6	*	71,6	87,4	25,2	43,1
30	*	*	99	*	86,7	95,8	35,7	59,8
60	*	*	*	*	96,9	99	48,4	78,5
90	*	*	*	*	99	*	52,3	87,6
120	*	*	*	*	*	*	53,4	90,8
Тем. °С	100	130	100	130	100	130	100	130
Ti, ppm	80	80	60	60	60	40	120	120
Полимер	SBS	SBS	SBS	SBS	SBS	SBS	SIS	SIS

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 5

5А) Получение катализатора

20 мл циклогексана, 2,7 мл раствора Cr_2TiCl_2 в ТГФ с концентрацией 10,36 г/л (соответствующих 0,028 грамма = 0,112

ммоля), 0,37 мл н-гептанового раствора дибутилмагния с концентрацией 20% (соответствующих 108,8 мг = 0,56 ммоль), при соотношении Mg/Ti = 5, загружают последовательно в трубку Шленка объемом 100 мл в атмосфере аргона. Эту смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 30 минут при комнатной температуре.

5В. 1) Реакция гидрирования

600 граммов раствора SBS полимера в циклогексане с концентрацией 7,5% из расчета на массу (характеристики: 45% винила, процентный состав стирол/бутадиен 33/67 и средняя Mw - 170000) переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л; смесь начинают перемешивать со скоростью 1000 об./мин, водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне 100°C при помощи термостата. Каталитическую композицию по пункту 5А добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с Ti, взятым в количестве (относительно сухого полимера), равном 120 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли Ti, равном 5200. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Результаты представлены в Таблице 2.

5В. 2) Реакция гидрирования

Реакцию проводят по методике, описанной в примере 5В.1, с тем отличием, что температуру поддерживают на уровне 130°C, а не на уровне 100°C. Результаты представлены в Таблице 2.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 6

6А) Получение каталитической композиции

20 мл циклогексана, 1,8 мл раствора Cr_2TiCl_2 в ТГФ с концентрацией 10,36 г/л (соответствующих 0,019 грамма = 0,075 ммоль), 0,5 мл 20% раствора дибутилмагния в н-гептане (соответствующих 72,9 мг = 0,375 ммоль) при соотношении $\text{Mg/Ti} = 5$, загружают последовательно в трубку Шленка объемом 100 мл в атмосфере аргона. Эту смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 30 минут при комнатной температуре.

6В. 1) Реакция гидрирования

600 граммов раствора SBS полимера в циклогексане с концентрацией 7,5% из расчета на массу (характеристики: 45% ви-нила, процентный состав стирол/бутадиен 33/67 и $M_w = 170000$) переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1л; смесь начинают перемешивать со скоростью 1000 об./мин, водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне 100°C при помощи термостата. Каталитическую композицию по пункту 6А добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с Ti, взятым в количестве (относительно сухого полимера), равном 80 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли Ti, равном 7700. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Результаты представлены в Таблице 2.

6В. 2) Реакция гидрирования

Реакцию проводят по методике, представленной в примере 6В.1, с тем отличием, что температуру поддерживают на уровне 130°C, а не 100°C. Результаты представлены в Таблице 2.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 7

7А) Получение каталитической композиции

20 мл циклогексана , 1,35 мл раствора Cr_2TiCl_2 в ТГФ с концентрацией 10,36 г/л (соответствуют 0,014 грамма = 0,056 ммоль), 0,37 мл раствора дибутилмагния в н-гептане с концентрацией 20% (соответствующих 54,4 мг = 0,28 ммоль) при соотношении $\text{Mg/Ti} = 5$, загружают последовательно в трубку Шленка объемом 100 мл в атмосфере аргона. Эту смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 30 минут при комнатной температуре.

7В. 1) Реакция гидрирования

600 граммов раствора SBS полимера в циклогексане с концентрацией 7,5% из расчета на массу (характеристики: 45% ви-нила, процентный состав стирол/бутадиен 33/67 и $M_w = 170000$) переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л; смесь начинают перемешивать со скоростью 1000 об./мин, водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне 100°C при помощи термостата. Каталитическую композицию по пункту 7А добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с Ti, взятым в количестве (относительно сухого полимера), равном 60 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли Ti, равном 10300. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Результаты представлены в Таблице 2.

7В. 2) Реакция гидрирования

Реакцию проводят по методике, описанной в примере 7В.1, в тех же условиях с тем отличием, что температуру поддержива-

ют на уровне 130°C, а не 100°C. Результаты представлены в Таблице 2.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 8

8А) Получение каталитической композиции

20 мл циклогексана, 2,8 мл раствора Cr_2TiCl_2 в ТГФ с концентрацией 10,36 г/л (соответствующие 0,29 грамма = 0,116 ммоль), 0,77 мл 20% раствора дибутилмагния в н-гептане (соответствующих 112,7 мг = 0,58 ммоль) при соотношении $\text{Mg/Ti} = 5$ загружают последовательно в трубку Шленка объемом 100 мл в атмосфере аргона. Эту смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 20 минут при комнатной температуре.

8В.1) Реакция гидрирования

400 граммов раствора SIS полимера в циклогексане с концентрацией 11,6% из расчета на массу (процентный состав стирол/бутадиен 30/70 и средняя $M_w = 53300$) переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л; смесь перемешивают со скоростью 1000 об./мин, водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне 100°C при помощи термостата. Каталитическую композицию по пункту 8А добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с Ti, взятым в количестве (относительно сухого полимера), равном 120 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли Ti, равном 4100. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Результаты представлены в Таблице 2.

8В. 2) Реакция гидрирования

Реакцию проводят по методике, описанной в примере 8В.1, и в этих же условиях с тем отличием, что температуру поддерживают на уровне 130°C, а не 100°C. Результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Конверсия, выраженная в процентах, для различных катализаторов.

Время мин.	Сравн. прим. 5		Сравн. прим. 6		Сравн. прим. 7		Сравн. прим. 8	
	5В.1	5В.2	6В.1	6В.2	7В.1	7В.2	8В.1	8В.2
5	78,4	95,8	50,9	63,5	28,9	35,2	8,5	14,2
15	96,5	99	75,3	84,9	49,9	57,1	21,6	27,5
30	99	*	87,7	93,8	66,2	72,3	30,9	41,3
60	*	*	94,1	97,5	73,4	77,4	34,5	49,6
90	*	*	97,2	99	77,8	83,7	39,7	54,8
120	*	*	99	*	82,1	85,2	41,2	58,3
150	*	*	*	*	82,8	86	41,4	58,8
Тем. °С	100	130	100	130	100	130	100	130
Ti, ppm	120	120	80	80	60	60	120	120
Полимер	SBS	SBS	SBS	SBS	SBS	SBS	SIS	SIS

ПОЯСНЕНИЯ К РЕЗУЛЬТАТАМ ОПЫТОВ

Примеры 1-3 и сравнительные примеры 5-7 относятся к гидрированию растворов полимеров SBS типа. Сравнение двух серий опытов, проведенных в присутствии одинаковых количеств Ti и при одинаковой температуре, показывает, что каталитическая композиция данного изобретения определенно намного более эффективна, чем каталитическая композиция без алкилалюминия.

Фактически пример 1 (проведенный в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{MgBu}_2/\text{AlEt}_3$) относится к гидрированию, проводимому с 80 ppm Ti; конверсии являются почти полными после 5 минут как при 100°C, так и при 130°C. А сравнительный пример 6, в отличие от примера 1, проведенный снова с 80 ppm Ti, но в при-

сутствии системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{MgBu}_2$, дает время конверсии 120 минут при 100°C и 90 минут при 130°C .

Аналогично, пример 2 можно было бы сравнить со сравнительным примером 7 (оба опыта проведены с 60 ppm Ti).

Пример 3 описывает опыт гидрирования в присутствии только 40 ppm Ti. Среди сравнительных примеров нет аналогичного опыта, поскольку спустя 120 минут степень гидрирования практически равна нулю.

Следует также отметить, что в случае каталитической системы данного изобретения минимальное количество титана для получения максимальной активности гидрирования равно 80 ppm (пример 1), в то время как в случае системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{MgBu}_2$ минимальное количество составляет 120 ppm.

Опыт 4 и сравнительный пример 8 оба относятся к опытам гидрирования SIS сополимеров, субстраты которых труднее гидрируются, чем SBS. Можно видеть, что в примере 4 конверсия равна 90,8% при 120 минутах, в то время как (при той же температуре и количестве Ti) в сравнительном примере 8 конверсия, спустя 150 минут, составляет только 58,8%.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 9

9А) Получение каталитической композиции

20 мл циклогексана, 2,7 мл раствора Cr_2TiCl_2 в ТГФ с концентрацией 10,36 г/л (то есть 0,028 грамма = 0,112 ммоль), 0,58 мл 0,77 М раствора триэтилалюминия в н-гексане (соответствующих 51,16 мг = 0,45 ммоль) при соотношении Al/Ti = 4 за-

гружают последовательно в трубку Шленка объемом 100 мл в атмосфере аргона. Эту смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 30 минут при комнатной температуре.

9В. 1) Реакция гидрирования

600 граммов раствора SBS полимера в циклогексане с концентрацией 7,5% из расчета на массу (с характеристиками: 45% винила, процентный состав стирол/бутадиен 33/67 и M_w - 170000) переносят в стальной реактор Бучи-типа объемом 1 л, перемешивание начинают со скоростью 1000 об./мин, водород подают до получения давления 6 бар, и температуру поддерживают на уровне 100 °C при помощи термостата. Каталитическую композицию по пункту 9А добавляют в подготовленный таким образом реактор вместе с Ti, взятым в количестве (относительно сухого полимера), равном 120 ppm, при соотношении олефиновые двойные связи/моли Ti, равном 5200. Давление водорода в реакторе доводят до 24 бар. Результаты представлены в Таблице 3.

9В. 2) Реакция гидрирования

Реакцию проводят по методике, описанной в примере 9В.1), но при температуре 130°C. Результаты представлены в Таблице 3.

В таблице 3 также представлены данные примера 1, в котором используется только 80 ppm Ti, относительно сравнительного примера, где количество титана составляет 120 ppm.

Таблица 3. Конверсия в процентах при гидрировании с Ti/Al катализатором.

Время, мин.	Сравнительный Пример 9		Пример 1	
	9В.1	9В.2	1В.1	1В.2
5	10,6	12,6	99	99
15	17,5	18,2	*	*
30	23,9	25,3	*	*
60	27,2	30,1	*	*
90	30,4	31,8	*	*
120	32,9	33,4	*	*
150	33,5	34,1	*	*
Тем.° С	100	130	100	130
Ti, ppm	120	120	80	80
Полимер	SBS	SBS	SBS	SBS

Данные таблицы 3 четко показывают, что катализатор без соединения магния значительно менее эффективен, чем катализатор данного изобретения.