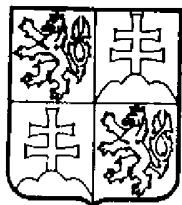


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 12.07.91

(32) 10.07.90

(31) 90 555043

(33) ES

(40) 19.02.92

(21) 02172-91.0

(13) A3

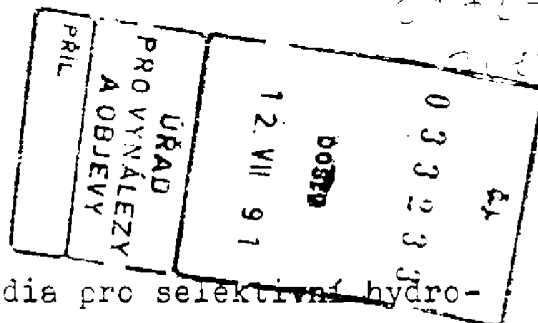
5(51) B 01 J 23 44,
27 19,
31 09,
C 07 B 25 02
C 07 C 25 23

(71) DSM S.A., Breda, NL

(72) Pallinson Robert Thomas Ing., Baton Rouge, Louisiana, ES

(54) Katalyzátorový systém na bázi palladia pro selektivní hydrogenaci dienových polymerů a kopolymerů

(57) Katalyzátorový prekursor, který je vhodný pro selektivní hydrogenaci olefinických nenasyčených vinok v polymerech a v kopolymerech. Prekursor obsahuje palladnatou sůl nebo hydratovaný oxid palladnatý, které jsou ve formě komplexu s činidlem ze souboru organických fosfátů, dialkylidenacetónů a tetraamoniumhydroxidů. Z těchto prekursorů se za podmínek hydrogenace vytváří palladiový katalyzátor a může se jich používat pro přerušitě i kontinuální hydrogenace.



Katalyzátorové systémy na bázi palladia pro selektivní hydrogenaci dienových polymerů a kopolymerů

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátorových prekursorů pro homogenní katalytické systémy vhodné pro selektivní hydrogenaci olefinické nenasycenosti dienových polymerů a kopolymerů. Především se vynález týká použití koloidních palladiových /O/ katalyzátorů k selektivní hydrogenaci olefinické nenasycenosti polymerů a kopolymerů.

Doseavadní stav techniky

Hydrogenace takového kopolymeru, jak je nitrilový kaučuk /akrylonitrilbutadienový kopolymer/ vede k produktu, který odolává olejům, ozonu a kyselým plynům, přičemž má vysokou zužitkovou teplotu 150 až 175 °C. Takových hmot se proto používá hlavně v automobilovém průmyslu, kde se kaučukových výrobků používá v nepříznivém prostředí o teplotě 150 °C nebo o vyšší teplotě.

Tyto nitrilové kaučuky jsou pro taková použití výhodnější než hmoty EPDM, které mají podobnou tepelnou odolnost, mají však špatnou odolnost k olejům. Fluorované elastomery, které mají dostatečnou tepelnou odolnost a mají požadovanou odolnost proti olejům a proti působení kyselých plynů, jsou mnohem dražší než nitrilový kaučuk a mají horší pružnost.

Je proto žádoucí vyvinout hydrogenované nitrilkaučukové hmoty mající výhodné mechanické vlastnosti a shodně uvedené charakteristiky odolnosti.

V oboru je známo, že se může používat určitých katalyzátorů na bázi ušlechtilých kovů k selektivní hydrogenaci olefinické nenasycenosti nitrilového kaučuku a jiných dienových polymerů a kopolymerů za dosahování žádoucích vlastností produktu. Pro tyto účely se hodí katalyzátory na bázi solí platiny,

ruthenia, rhodia, iridia a palladia v heterogenních i homogenních formách.

V literatuře jsou popsány četné katalyzátorové systémy na nosiči obsahující shora uvedené ušlechtilé kovy a další kovy. Takové heterogenní systémy zpravidla zahrnují ukládání kovu na anorganický nebo organický nosič, jako je například oxid křemičitý, uhlíkatá čern, oxid titaničitý nebo jako je křemelin. Nebo se částice nosiče impregnují roztoky solí nebo oxidy uvedených korů, načež se provede redukce na kovový stav.

Homogenní systémy, včetně koloidních systémů, ve kterých suspendované pevné částice mají dostatečně malou velikost, takže působí jako jednofázový systém, mají četné přednosti ve srovnání s heterogenními systémy. Obecně homogenní katalyzátory vykazují větší selektivitu než heterogenní systémy a větší reakční rychlost při srovnatelné koncentraci katalyzátoru, jelikož přenos hmoty nepředstavuje omezující faktor. Při hydrogenačních reakcích to vede k žádoucně nižší reakční teplotě a k nižšímu reakčnímu tlaku.

Nižší koncentrace takových homogenních katalyzátorů ve srovnání s heterogenními systémy se může efektivně využívat bez nepříznivého ovlivňování reakčních rychlostí. Tím se snižuje potřeba nebo nutnost regenerace odpadního katalyzátoru, jelikož může být mnohem účinnější včleňovat katalyzátor do polymerní nebo kopolymerní matrice. Protože mají katalyzátorové částice malý rozměr v homogenních systémech, nemá inkluze katalyzátoru nepříznivé působení na mechanické vlastnosti hydrogenovaného polymeru nebo kopolymeru.

V americkém patentovém spise číslo 4 816525 a 4 812528 jsou popsány četné komplexy karbonylu ruthenia, kterých se může používat v homogenním organickém roztoku jakožto katalyzátorů pro selektivní hydrogenaci konjugovaných dienových kopolymerů. Americký patentový spis číslo 4 746707 popisuje odlišný soubor katalyzátorů na bázi komplexu ruthenia, které jsou určeny specificky pro hydrogenaci vazeb uhlík-uhlík bez současné hydrogenace neolefinických vazeb jako nitrilových

skupin.

Jiné homogenní katalytické systémy na bázi ruthenia, rhodie a jiných kovů jsou popsány v amerických patentových spisech číslo 3 898208, 4 464515, 4 581417, 4 795788, 4 816525, 4 746707 a 4 812528. Každý z těchto popsaných systémů se týká rozpustného komplexu kovu používaného pro hydrogenaci olefinické nenasycenosti dienových polymerů a kopolymerů.

Z hlediska úvah, zaměřených na náklady na surovinu, náklady na regeneraci katalyzátoru, na výrobní náklady takových katalyzátorů a na reakční omezení, se těmto katalyzátorům dává přednost ve srovnání s katalyzátory na bázi platiny a na bázi solí platiny.

Homogenní katalytický systém na bázi soli karboxylové kyseliny palladia, například na bázi acetátu palladia, je popsán v americkém patentovém spise číslo 4 510293. V tomto případě se katalyzátor a polymer rozpouštějí ve vhodném rozpouštědle za tlaku vodíku k selektivní hydrogenaci olefinické nenasycenosti v nitrilovém kaučuku /NER/ bez redukce vazeb uhlík-dusík.

Americký patentový spis číslo 4 452950 popisuje homogenní katalytickou hydrogenaci v nenasyceném kaučuku v latexové formě za použití různých kovových iontů nebo solí, které se mohou redukovat hydrazinem, obsaženým v reakční směsi.

Podstata vynálezu

Podstatou tohoto vynálezu je "homogenní" koloidní palladiový /O/ katalyzátorový systém, vytvořený redukcí palladnatých komplexů, které jsou odvoditelné od chloridu palladnatého nebo od hydratovaného oxidu palladnatého, pro hydrogenaci olefinové nenasycenosti dienových polymerů a kopolymerů včetně především nitrilového kaučuku. Především se vynález týká palladnatých komplexů, které jsou prekursoru takových katalyzátorů.

Vynález se týká katalyzátorového prekursoru, který je užitečný pro hydrogenaci olefinické nenasycenosti polymerů

nebo kopolymerů. Prekursorem je palladnatá sůl ve formě komplexu s komplexotvorným činidlem ze souboru zahrnujícího organické fosfáty, dialkylidenacetony a tetraalkylamoniumhydroxidy. Komplex je stabilizován organickým stabilizačním činidlem ke zpomalování aglomerace kovu, přičemž je toto stabilizační činidlo vybráno ze souboru zahrnujícího organické kyanidy, ethery, polyethery, organofosfiny a organoarsiny. Pak se kombinuje v roztoku s olefinicky nenasyceným polymerem nebo kopolymerem v prostředí vodíku při dostatečné teplotě a tlaku k dosažení žádaného stupně hydrogenace polymeru nebo kopolymeru.

Vynález se dále týká "homogenních" koloidních palladiových /O/ katalyzátorů, které vytvářejí se in situ, když se precursorové komplexy redukuje vodíkem při hydrogenaci dienových polymerů a kopolymerů. Vynález se tedy týká koloidních palladiových /O/ katalyzátorů, které mají zlepšení charakteristiky při homogenní katalyze.

Vynález se také týká způsobu výroby takových katalyzátorových precursorových komplexů.

Vynález se rovněž týká kontinuálního způsobu pro použití katalyzátorů k hydrogenaci olefinicky nenasycených polymerů a kopolymerů.

Rovněž se vynález týká způsobu výroby hydrogenovaného polymeru a kopolymeru za použití shora uvedených katalyzátorových komplexů.

Vynález a jeho přednosti podrobně objasňuje následující popis.

Katalyzátory podle vynálezu jsou na bázi koloidního palladia /O/ z palladnatých komplexů, odvoditelných od palladnatých solí, jako je chlorid palladnatý a z hydratovaného oxidu palladnatého. Tyto katalyzátory jsou užitečné k selektivní hydrogenaci olefinické nenasycenosti rozpuštěných dienových polymerů a kopolymerů bez současného redukování neolefinických dvojných vazeb například mezi uhlíkem a dusíkem. Katalyzátory podle vynálezu jsou účinné, jak je následující, v podstatě ho-

hydrogenací systému, obsahujícího rozpuštěný polymer nebo kopolymer.

Katalyzátory podle vynálezu vykazují obzvláštní užitečnost při hydrogenaci nitrilového kaučuku, který je kopolymerem akrylonitrilu a butadienu. Za použití katalyzátorů podle vynálezu se dosahuje hydrogenace 50 až 90% i vyšší, takže se získá žádaná odolnost proti oleji, kyselému plynu a ozonu, kterou nemá nehydrogenovaný nitrilový kaučuk. Inkluze katalyzátorů do hotové kaučukové matrice nemá nepříznivého vlivu na mechanické vlastnosti nitrilového kaučuku.

Kromě příznivého působení na nitrilový kaučuk jsou katalyzátory podle vynálezu užitečné při hydrogenaci polybutadienového, polyisoprenového, styrenbutadienového a butadienmetakrylonitrilového kaučuku, isoprenmetakrylonitrilového kaučuku, butadienisoprenového kopolymeru, butadienisobutylenového kopolymeru a přírodního kaučuku.

Způsobem podle vynálezu se mohou hydrogenovat kopolymery následujícího složení:

A - B - C

kde znamená

A butadien,

B akrylonitril nebo metakrylonitril a

C itakonovou kyselinu, fumarovou kyselinu, kyselinu maleinovou, metakrylovou, akrylovou nebo krotonovou, methylakrylát, ethylakrylát, ethylhexylakrylát, methylmetakrylát, vinylpyridin nebo vinylacetát.

Třetí skupinou kopolymerů, které se mohou hydrogenovat za použití katalyzátorů podle vynálezu, jsou kopolymery struktury DE, DED nebo DEFED, kde znamená D butadien, E styren nebo α -methylstyren a F kopulační zbytek.

Aktivní formy palladia /O/ se generují z palladnatých komplexů, odvoditelných odpalladnatých solí. Tyto katalyzátory jsou prekursory jsou deriváty různých komplexotvorných činidel, včetně organofosfátů, dialkyldenacetónů nebo tetraalkylamoniumhydroxidů.

Jedním z takových katalyzátorových prekursorových komplexů je organofosfát palleadnatý odvozený od organické fosforečné kyseliny. Tyto organofosfáty mohou být monosubstituovány nebo disubstituovány, takže mají dále uvedenou strukturu I nebo II. Takovými komplexy mohou být směsi různých monosubstituovaných organofosfátů, směsi různých disubstituovaných organofosfátů nebo směsi monosubstituovaných a disubstituovaných organofosfátů.

Monosubstituované organofosfáty, vhodné podle vynálezu, mají obecný vzorec I



kde znamená

R_1 skupinu alkylovou, arylovou, aralkylovou, cykloalkylovou, nebo jsou jakoukoliv fyzikální směsí takových typů sloučenin obecného vzorce I. Jakožto vhodné alkylové skupiny se uvádějí skupina methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, n-butylová, sek.-butylová a podobné skupiny. Jakožto arylová skupina se uvádějí skupina fenylová, benzoskupina, naftylová skupina, indenylová skupina a podobné skupiny, Jakožto aralkylová skupina se uvádějí skupina benzylová, tolylová, xylylová a podobné skupiny. Jako cykloalkylová skupina se uvádějí skupina cyklopentylová, cyklohexylová, cyklopentylová a podobné skupiny.

Disubstituované deriváty kyseliny fosforečné, vhodné podle vynálezu, mají obecný vzorec II:



kde znamená

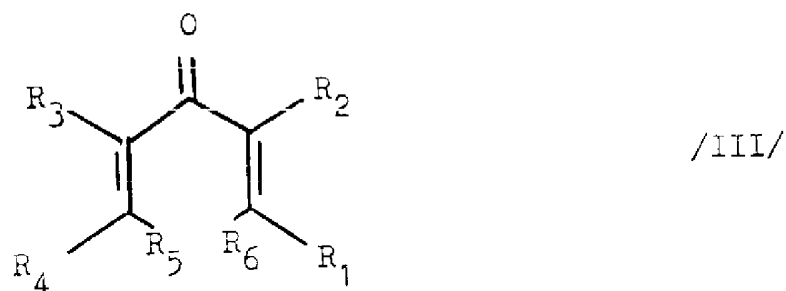
R_1 a R_2 skupinu alkylovou, arylovou, aralkylovou nebo cykloalkylovou nebo jakoukoliv kombinaci těchto skupin nebo jde o jakoukoliv fyzikální směs těchto derivátů kyseliny fosforečné obecného vzorce II. Jakožto alkylové skupiny se uvádějí příkladně skupina methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, n-butylová, isobutylová, sek.-butylová a podobné skupiny, Jakožto arylová skupina se uvádí fenylová skupina,

benzoskupina, naftylová skupina, indenylová skupina a podobné skupiny. Jakožto aralkylová skupina se uvádí skupina benzylová, tolylová, xylylová a podobné skupiny. Jako cykloalkylová skupina se uvádí skupina cyklopentyllová, cyklohexylová, cykloheptylová a podobné skupiny. Symboly R_1 a R_2 mohou znamenat stejné nebo odlišné skupiny.

Jakožto jeden příklad takových sloučenin se uvádí bisacetonitrilpalladiumfenylfosfát. Tento komplex se vytváří z roztoku chloridu palladnatého ve chlorovodíkové kyselině. Přidá se vodný roztok hydroxidu sodného k vytvoření želatinovité červenohnědé sraženiny hydratovaného oxidu palladnatého, který se odstraní filtrací a promyje se vodou a acetonitrilem / CH_3CN /. Pevná sraženina se extrahuje opakovaně acetonitrilovým roztokem obsahujícím fenylfosforečnou kyselinu k rozpuštění co největšího podílu pevné hmoty. Nakonec se nadbytek acetonitrilu odežene za tlaku. Získaný katalyzátorový prekursor je žlutooranžový olej, který se může přidávat do roztoku obsahujícího dienový polymer nebo kopolymer.

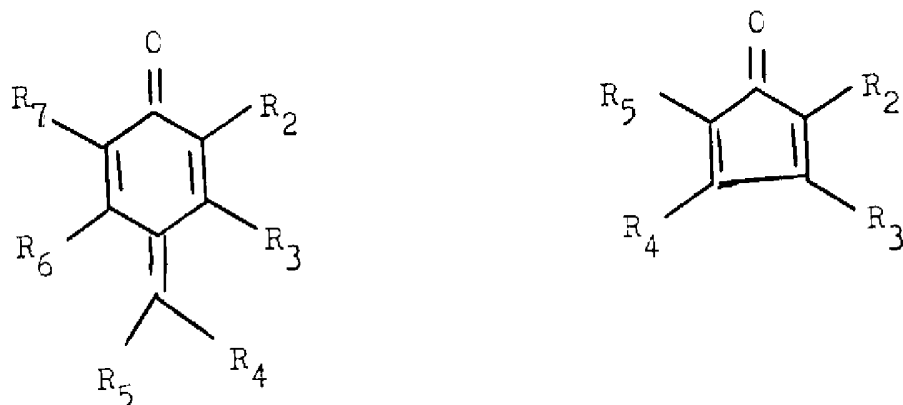
Druhým a příbuzným katalyzátorovým prekursorem tohoto typu je bisacetonitrilový komplex s alkylfosfátem například směs monoisopropylfosfátu a diisopropylfosfátu nebo mono-/n-butyl/fosfátu nebo di-/n-butyl/fosfátu. Prekursor se vytváří z vodného roztoku chloridu palladnatého, obsahujícího chlorid sodný, za vzniku roztoku natriumtetrachlorpalladia /II/. Do tohoto roztoku se přidá uhličitelný sodný za vzniku červenohnědé sraženiny hydratovaného oxidu palladnatého. Promytá pevná hmota se pak mísí s acetonitrilem za vzniku suspenze, do které se přidá pak fosfát, například směs monoisopropylfosforečné kyseliny a diisopropylfosforečné kyseliny nebo di-/n-butyl/fosforečná kyselina k vytvoření katalyzátorového prekursoru. Na směs se působí zvukem k rozpuštění vzniklého hydratovaného oxidu palladnatého a nadbytek acetonitrilu se odežene, čímž se získá žlutooranžový olej. Tento olej se může přidávat do roztoku obsahujícího dienový polymer nebo kopolymer.

Druhý katalyzátorový prekursorový typ se vytváří komplexováním palladia s dialkylidenacetone obecného vzorce III 1,4-pentadien-3-onového derivátu



kde mají R_1 až R_6 stejný nebo odlišný význam a znamenají atom vodíku, skupinu alkylovou, arylovou, aralkylovou nebo cykloalkylovou. Jakožto vhodné alkylové skupiny se uvádí skupina methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, n-butylová, isobutylová, sek.-butylová a podobné skupiny; jakožto arylové skupiny se uvádějí skupina fenylová, benzoskupina, naftyllová skupina, indenylová skupina a podobné skupiny. Jakožto aralkylové skupiny se uvádějí skupina benzylová, β -fenethylová a podobné skupiny a jakožto cykloalkylové skupiny se uvádějí skupina cyklopentylová, cyklohexylová, cykloheptylová a podobné skupiny.

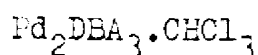
Jinými ligandy, které obsahují pentadien-3-onovou strukturu jsou deriváty 4-/metylen/-2,5-cyklohexadien-1-onu a cyklopentadienonu



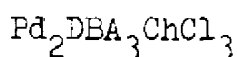
kde R_2 až R_7 4-/metylen/-2,5-cyklohexadien-1-onového derivátu a R_2 až R_5 cyklopentadienonového derivátu mohou být stejné nebo různé a znamenají vždy atom vodíku, skupinu alkylovou, arylovou, aralkylovou nebo cykloalkylovou. Jakožto

vhodné alkylové skupiny se uvádějí skupina methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, r-butylová, isobutylová, sek.-butylová a podobné skupiny; jakožto aryllové skupiny se uvádějí skupina fenylová, benzoskupina, naftylová skupina, indenylová skupina a podobné skupiny. Jakožto aralkylové skupiny se uvádějí skupina benzylová, β -fenethylová a podobné skupiny.

Takový příkladný katalyzátorový komplex má vzorec



kde znamená DBA dibenzylidenaceton. Tento komplex se vytváří přidáním chloridu palladnatého do methanolového roztoku obsahujícího acetrát sodný a dibenzylidenaceton. Získaná reakční směs se zahřeje na teplotu 55 °C a udržuje se na této teplotě po dobu jedné hodiny za vytvoření sraženiny, přičemž se připomíná, že nadměrné zahřívání způsobuje rozklad komplexu na kovové palladium. Sraženina a katalyzátorový prekursor se odfiltrují od methanolu a rozpustí se ve chloroformu, čímž se získá tmavo purpurový roztok, který se odhání za sníženého tlaku za získání tmavo červeno černé pevné hmoty vzorce



Tato pevná látka se opět rozpustí a přidá se do roztoku dienového polymeru nebo kopolymeru.

Třetím typem katalyzátorového prekursorového komplexu podle vynálezu je palladnatá sůl zkomplexovaná s tetraalkylamoniumhydroxidem. S výhodou je komplexem tetrabutylamoniumhydroxid/bisacetonitrilchlorid palladnatý. Tento katalyzátor se může syntetizovat jedním ze dvou reakčních způsobů. Methanolový roztok tetrabutylamoniumhydroxidu se připraví a methanol se odežene za sníženého tlaku. Přidá se acetonitril do získaného čirého oleje a rozpouštědlo se opět odežene. Přidá se roztok chloridu palladnatého v acetonitrilu do tetrabutylamoniumhydroxidového roztoku za vzniku temně červeného roztoku, ze kterého se acetonitril odežene. Vzniklý olej se rozpustí v acetonu, který se pak může kombinovat s acetonovým nebo s jiným roztokem dienového polymeru nebo kopolymeru.

Při jiném způsobu přípravy třetího katalyzátorového komplexu se rozpouští chlorid palladnatý v acetonitrilu spolu s tetrabutylamoniumchloridem za vzniku červeného roztoku. Přidá se práškovitý hydroxid sodný a míchá se po dobu přibližně 18 hodin. Roztok se pak zfiltruje a rozpouštědlo se odežene za sníženého tlaku. Vzniklý červený olej se rozpustí v acetonu a pak se může smíchat s acetonovým roztokem nebo s roztokem v jiném rozpouštědle dienového polymeru nebo kopolymeru.

Kromě tetrabutylamoniumhydroxidu se může s úspěchem používat jiných tetraalkylamoniumhydroxidů. S výhodou mají takové sloučeniny 1 až 6 atomů uhlíku v alkylovém podílu.

V těchto komplexech se používá acetonitrilu a tetrahydrofuranu jakožto stabilizátorů ke stabilizaci vytvořeného katalyzátoru. Podle vynálezu se může používat také jiných stabilizátorů, jako například polyetherů, organofosfinů nebo organoarsinů k předcházení krystalizace nebo vysrážení katalyzátoru.

Každý ze shora uvedených koloidních katalyzátorových precursorových komplexů je účinný k hydrogenaci olefinických vazeb v dienových polymerech a kopolymerech, jak dokládají následující příklady praktického provedení.

Následující příklady vynálezu toliko objasňují, nijak jej však neomezuují.

Příklady provedení vynálezu

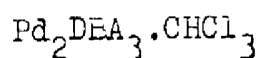
Příklad 1

Rozpustí se 0,49 g chloridu palladnatého v 9 g destilované vody, obsahující 0,31 g kyseliny chlorovodíkové, získaný roztok se zahřeje na teplotu 60 až 80 °C a pak se nechá ochladit na teplotu místnosti. V 9 g destilované vody se rozpustí 0,66 g hydroxidu sodného, tento roztok se vnese do roztoku chloridu palladnatého za vzniku želatinové sraženiny. Sraženina se oddělí filtrací za působení tíže slinutou nálevkou a promyje se 50 až 60 ml teplé vody a pak 50 ml acetonitrilu, čímž se získá pevný zbytek hydratovaného oxidu palladnatého. Zbytek

se extrahuje čtyři krát vždy 50 ml acetonitrilového roztoku, obsahujícího 1,12 g fenylofosforečné kyseliny. /Přídavné kyseliny fosforečné /0,45 g/ se neúspěšně použilo k rozpuštění zbylého zbytku./ Acetonitril se odežene za sníženého tlaku, čímž se získá 2,43 g žlutoceranžového oleje. Olej se pak rozpustí ve 100 ml tetrahydrofuranu /THF/ a katalyzátorový roztok se vnese do tlakové nádoby obsahující 140 g nitrilového kaučuku, rozpuštěného v 1,1 až 1,3 litrech tetrahydrofuranu. Po 22 hodinách při teplotě 75 až 85 °C a za tlaku 2,41 MPa vodíku litý film reakční směsi vykazuje, že 70 % olefinické nenasycenosti nitrilového kaučuku je hydrogenováno.

Příklad 2

Přidá se 1,05 g chloridu palladnatého do 100 ml methanolvého roztoku, obsahujícího 3,9 g octanu sodného a 4,6 g dibenzylidenacetonu. Reakční směs se ohřeje na teplotu 55 °C a udržuje se na této teplotě po dobu jedné hodiny, takže se vytvoří sraženina. Sraženina se pak oddělí od methanolu filtrací a znova se rozpustí v chloroformu za vzniku temně purpurového roztoku. Roztok se odežene za sníženého tlaku při teplotě 25 až 30 °C za vzniku tmavě purpurové nebo černé pevné hmoty vzorce



Rozpustí se 1,5 g této pevné hmoty ve 100 ml tetrahydrofuranu a přidá se do roztoku 140 až 150 g 30-5 nitrilového kaučuku v 1,1 až 1,2 litrech tetrahydrofuranu. Po 22 hodinách při teplotě 75 až 90 °C a za tlaku vodíku 2,41 MPa se vyjme vzorek a IČ analýzou litého filmu zjištěno, že 63 % olefinické nenasycenosti nitrilového kaučuku je hydrogenováno.

Příklad 3

Vnese se 4 ml 1 M methanolvého roztoku tetrabutylamoniuhydroxidu do baňky a methanol se odežene za sníženého tlaku. Do vzniklého čirého oleje se přidá 30 ml acetonit-

rilu a roztok se opět odežene. Odděleně se připraví roztok 0,50 g chloridu palladnatého ve 100 ml acetonitrilu a přidá se do zbylého tetrabutylamoniumhydroxidu za vzniku temně červeného roztoku. Z této reakční směsi se odežene acetonitril a temně červený olejový produkt se opět rozpustí v acetonu /100 ml/. Tento palladiový roztok se přidá do roztoku 140 až 150 g 30-5 nitrilového kaučuku v 1,1 až 1,2 litrech acetonu. Po 21,5 hodinách při teplotě 66 až 78 °C a za tlaku vodíku 2,59 až 2,69 MPa ukazuje IČ analýza vzorku reakční směsi, že 66 % olefinické nenasycenosti nitrilového kaučuku je hydrogenováno.

Příklad 4

Rozpustí se 0,5 g chloridu palladnatého ve 100 ml acetonitrilu s 1,11 g tetrabutylamoniumchloridu za vzniku červeného roztoku. Přidá se 0,16 až 0,20 g práškovitého hydroxidu sodného do tohoto roztoku a reakční směs se míchá po dobu přibližně 18 hodin. Rostok se zfiltruje a rozpouštědlo se odežene za sníženého tlaku, čímž se získá červený olej. Rozpustí se 1,7 g tohoto červeného oleje v acetonu a přidá se do roztoku obsahujícího 140 až 150 g 30-5 nitrilového kaučuku v 1,1 až 1,2 litrech acetonu. Po 22,5 hodinách při teplotě 66 až 81 °C a za tlaku vodíku 2,45 až 2,48 MPa IČ analýza dokládá, že 41 % olefinické nenasycenosti nitrilového kaučuku je hydrogenováno.

Obecně se zjistilo, že katalyzátorové komplexy, připravené přibližně z 0,5 g chloridu palladnatého na 140 g nitrilového kaučuku v 1,0 až 1,2 litrech rozpouštědla, jsou účinné k dosažení 60 až 70% hydrogenace v průběhu 20 až 24 hodin za tlaku vodíku 1,4 až 2,4 MPa při teplotě 50 až 120 °C. Zjistilo se, že je možno dosahovat i vyšších výtěžků hydrogenovaného polymeru nebo kopolymeru při optimalizaci teploty, tlaku, rozpouštědla a množství používaného katalyzátoru.

Po dosažení žádaného stupně hydrogenace se nezreagovaný vodík může odvětrat, nebo se tlak může jinak snížit k ukon-

čení hydrogenační reakce. Nebo se palladiový katalyzátor může koagulovat zahřátím roztoku polymeru a katalyzátoru na dostatečně vysokou teplotu, čímž dojde k vysrážení palladia /O/ za aglomerace na větší částice, nebo k vysrážení na větší částice, čímž se sníží katalytická účinnost.

Četné roztoky katalyzátoru a polymeru jsou použitelné při provádění způsobu podle vynálezu; nejužitečnější jsou roztoky, ve kterých je hydrogenovaný polymer i kopolymer a katalyzátor rozpustný. Zvlášť výhodnými rozpouštědly jsou nízkomolekulární ketony a zvláště aceton a methylethylketon /MEK/. Jakožto jiná vhodná rozpouštědla se uvádějí benzen, toluen, xylen, hexan, cyklohexan, tetrahydrofuran a ethylacetát. Pracovníkům v oboru je jasné, že je možno používat i jiných rozpouštědel podle vynálezu bez nepříznivého působení na popsané katalyzátory.

Obecně se katalyzátorů podle vynálezu může používat pro hydrogenaci polymerů a kopolymerů ze nejrůznějších reakčních podmínek; volba určitých reakčních podmínek závisí na specifickém používaném katalyzátoru, na hydrogenovaném polymeru nebo kopolymeru, na žádané reakční rychlosti a na jiných faktorech, jak je pracovníkům v oboru známo. Katalyzátory jsou použitelné za tlaku vodíku 1 až 7 MPa, přičemž tlaky vyšší než 2,8 MPa zlepšují vlastnosti a použitelnost katalyzátoru a hydrogenační výtěžek. Vhodné jsou reakční teploty 20 až 120 °C a především 60 až 90 °C. Přibližná reakční doba je 4 až 20 hodin a závisí na dalších reakčních faktorech a na žádaném stupni hydrogenace.

Katalyzátorů podle vynálezu se může používat k dosahování hydrogenačních výtěžků 60 až 90 % i vyšších v případě olefinické nenasycenosti polymerů nebo kopolymerů. Jelikož je možno dosahovat výtěžku hydrogenace 60 až 90 % olefinické nenasycenosti v případě nitrilového kaučuku bez významější hydrogenace vazeb uhlík - dusík, dosahuje se žádoucí odolnosti proti okolnímu prostředí spolu se zvýšením užitkové teploty kopolymeru.

Jelikož je katalyzátor podle vynálezu v podstatě ve stejné fázi jako rozpuštěný polymer nebo kopolymer, není nutný stupeň odstraňování katalyzátoru ze systému. To vede k podstatným úsporám nákladů ve srovnání s heterogenními katalytickými systémy. Kromě toho umožňuje homogenní katalyza hydrogenaci polymeru nebo kopolymeru kontinuálním způsobem, přičemž je možno vyhnout se nežádoucímu vzniku katalyzátorového odpadního proudu.

Zjistilo se také, že postupné a kontinuální přidávání katalyzátoru vede ke snížení doby, potřebné k dosažení žádané-
hoststupně hydrogenace. Je proto žádoucí přidávat katalyzátor do rozpuštěného polymeru nebo kopolymeru alespoň ve dvou stupních, přičemž se alternativně způsob kontinuálního přidávání jeví také jako účinný. Způsob kontinuálního přidávání je také žádoucí, jelikož umožňuje ve velkém měřítku kontinuální zpracovávání dienových kopolymerů a tak se vylučují problémy při zpracování po dávkách, které jsou pracovníkům v oboru známy.

Postupné a kontinuální vnášení katalyzátoru objasňují následující příklady 5 a 6.

Příklad 5

Rozpustí se 0,8 g chloridu palladnatého v 15 g destilované vody, obsahující 0,61 g chloridu sodného; směs se udržuje na teplotě 60 až 80 °C tak dlouho, až se chlorid palladnatý dokonale rozpustí, což trvá přibližně půl hodiny; získá se roztok natriumtetrachlorpalladia /II/. Do tohoto roztoku natriumtetrachlorpalladia /II/ se přidá roztok 1,18 g uhlíčitanu sodného v 15 g destilované vody po ochlazení roztoku natriumtetrachlorpalladia v lázni ledu a vody v průběhu půl hodiny. Získá se červeno hnědá gelovitá sraženina, která se oddělí odstředěním a oddekantuje se vodná vrstva. Pevná hmota se promyje destilovanou vodou a vlhká pevná hmota se převede do Erlenmeyerovy baňky se 100 ml acetonitrilu za získání suspenze. Do acetonitrilové suspenze se přidá směs hmotnostně 42,4 % monoisopropylfosforečné kyseliny a 53,6 % di-

isopropylfosforečné kyseliny /1,73 g/ a na vzniklou směs se působí zvukem po dobu jedné hodiny k rozpuštění získaného komplexu. Acetonitril se odežene za sníženého tlaku, čímž se získá 2,81 g žlutooranžového oleje, který se rozpustí v 90 g methylethylketonu: vnese se 45 g tohoto roztoku do tlakové nádoby, obsahující 206 g 33 nitrilového kaučuku /hmotnostně 33 % akrylonitrilu a 67 % butadienu/, rozpuštěného v 1,1 až 1,3 litrech methylethylketonu. Udrží se po dobu 115 minut na teplotě 60 až 62 °C a za tlaku vodíku 1,4 MPa, zaváděného rychlostí 145 až 160 ml/min; odlitý film reakční směsi ukazuje, že 46,6 % olefinické nenasycenosti nitrilového kaučuku je hydrogenováno. Přísada zbylého katalyzátorového roztoku a pokračování hydrogenace za týchž podmínek vede po dalších 3 hodinách k celkovému hydrogenačnímu výtěžku 88 %.

Příklad 6

Rozpustí se 0,8 g chloridu palladnatého v 17 g destilované vody, obsahující 0,55 g chloridu sodného. Směs se udržuje na teplotě 60 až 80 °C tak dlouho, až je chlorid palladnatý dokonale rozpuštěn, což trvá přibližně půl hodiny. Vznikne roztok natriumtetrachlorpalladia /II/. Roztok 1,03 g uhlíkatanu sodného ve 12 g destilované vody se přidá do roztoku natriumtetrachlorpalladia /II/, předem ochlazeného v průběhu půl hodiny v lázni ledu a vody. Tak vznikne červeno hnědá gelovitá sraženina, která se izoluje odstředěním a oddekan-továním vody. Pevná látka se promyje destilovanou vodou a vlhká pevná hmota se převede do Erlenmayerovy baňky se 100 ml acetonitrilu za vzniku suspenze. Do acetonitrilové suspenze se přidá směs hmotnostně 42,4 % monoisopropylfosforečné kyseliny a 53,6 % diisopropylfosforečné kyseliny /1,57 g/. Na vzniklou směs se působí zvukem po dobu jedné hodiny k rozpuštění hydratovaného oxidu palladnatého. Acetonitril se odežene za sníženého tlaku, čímž se získá 2,5 g žlutooranžového oleje, který se rozpustí v 250 ml methylethylketonu. Použije se miničerpadlo k přidání 1,1 ml/min tohoto roztoku do tlakové nádoby obsahující 200 g 33-nitrilového kaučuku

v 1250 g methylethylketonu. Vodík se zavádí do nádoby o tlaku 1,31 až 1,38 MPa rychlostí 150 až 160 ml/min a při teplotě 43 až 53 °C. Po 120 minutách se přidávání katalyzátoru zastaví a litý film reakční směsi ukazuje, že 30 až 32 % olefinické nenasyčenosti nitrilového kaučuku je hydrogenováno. Za tři hodiny se nepozorují žádné změny hydrogenace. Přidávání katalyzátoru se obnoví a pokračující hydrogenace vede k celkovému výtěžku hydrogenace 84 % po šesti hodinách a 86,5 % po 6,5 hodinách.

Další příklady kontinuálního zavádění katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce I.

Tabulka I

Experimentální podmínky pro hydrogenaci 30 nitrilového kaučuku za použití katalyzátorových precursorů na bázi fosfátu palladia /rychlost přidávání je 1 ml/min/

Množ- ství NER /g/	Množ- ství MEK /g/	Množ- ství PdCl ₂ / kyselina /g/	Vodík teplo- ta /°C/	Vodík tlak /MPa/	Vodík ml/min/	Doba /h/	Výtěžek /%/
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	6,00	89,1

NER = nitrilový kaučuk

MEK = methylethylketon

- 1/ Kyselina je směsí hmotnostně 42,4 % monoisopropylfosforečné kyseliny a 53,6 % diisopropylfosforečné kyseliny
- 2/ Kyselina je směsí hmotnostně 38,4 % mono/n-butyl/fosforečné kyseliny a 61,7 % di/n-butyl/fosforečné kyseliny
- 3/ Objem katalyzátorového roztoku /objemově 25%/ v systému acetonitril/methylethylketon je 250 ml
- 4/ Objem katalyzátorového roztoku v acetonitrilu je 250 ml

Ze zde popsaných katalyzátorových prekursorů na bázi fosforečnanu palladnatého je výhodný katalyzátorový precursor, vytvořený komplexací hydrátovaného oxidu palladnatého s di/n-butyl/fosforečnou kyselinou. V tabulce II jsou uvedeny hodnoty příslušající použití takového prekursoru v systému kontinuálního přidávání; je zřejmé, že výtěžek se řídí hlavně množstvím aktivního katalyzátoru v systému a nikoliv tlakem vodíku a jinými faktory.

Tabulka II

Hydrogenace 30 nitrilového kaučuku za použití katalyzátorového prekursoru na bázi fosforečnanu palladnatého, vytvořeného z di/n-butyl/fosforečné kyseliny /rychlost zavádění katalyzátoru je 1 ml/min/

Množství			Teplota	Vodík	V _o dík	Doba	Výtěžek
NBR	MEK	PdCl ₂ / kyselina		tlak			
/g/	/g/	/g/	/°C/	/MPa	/ml/min/	/h/	/%/
255	1385	0,8/1,92 ^{1,2}	41-53	1,38- 1,41	145-160	6,00	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	5,10	47,6
255	1411	0,4/0,955 ^{1,3}	42-50	2,48- 2,52	150-180	5,90	50,2

NBR = nitrilový kaučuk

MEK = methylethylketon

1/ kyselinou je di/n-butyl/fosforečná kyselina

2/ objem roztoku katalyzátoru v acetonitrilu je 250 ml

3/ objem roztoku katalyzátoru v acetonitrilu je 127 ml

Některé byly vynález objasněn konkrétními příklady provedení jsou jeho obměny možné v rámci rozsahu vynálezu.

Průmyslová využitelnost

Katalyzátory podle vynálezu jsou použitelné k selektivní hydrogenaci olefinických vazeb polymerů a kopolymerů a jsou zvláště vhodné k hydrogenaci nitrilového kaučuku.

PRIL	ÚŘAD PRO VYHLEDÁVÁNÍ A OBJEVY	033233 12 VII 91
------	-------------------------------------	---------------------

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalyzátorový prekursor vhodný pro hydrogenaci olefinické nenasyčenosti polymerů nebo kopolymerů v y z n a č u - j í c í s e t í m , že obsahuje palladnatou sůl komplexovanou komplexačním činidlem ze souboru zahrnujícího organofosfáty, dialkylidenaceton y a tetraalkylamoniumhydroxidy a organické stabilizační činidlo volené ze souboru zahrnujícího organické kyanidy, ethery, polyethery, organofosfiny a organoarsiny.

2. Katalyzátorový prekursor podle nároku 1, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že organofosfátem je alespoň jeden monosubstituovaný fosfát obecného vzorce I



nebo alespoň jeden disubstituovaný fosfát obecného vzorce II



kde

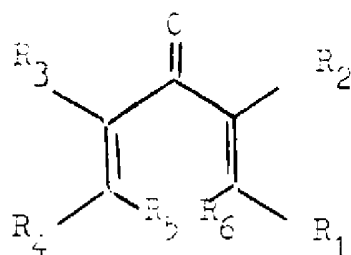
R_1 a R_2 jsou stejné nebo různé a znamenají vždy skupinu alkyl-
lovou, aryl-
lovou, aralkyl-
lovou nebo cykloalkyl-
lovou,
nebo fyzikální směs alespoň jednoho monosubstituovaného or-
ganofosfátu a alespoň jednoho disubstituovaného organofosfátu.

3. Katalyzátorový prekursor podle nároku 2, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že organofosfátem je monoisopropylfosfát, diisopropylfosfát nebo jejich směs.

4. Katalyzátorový prekursor podle nároku 2, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že organofosfátem je fenylfosfát.

5. Katalyzátorový prekursor podle nároku 2, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že organofosfátem je mono/n-butyl/fosfát, di/n-butyl/fosfát nebo jejich směs.

6. Katalyzátorový prekursor podle nároku 1, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že dialkylidenaceton má obecný vzorec III



/III/

kde znamená

R_1 až R_6 stejnou nebo odlišnou skupinu ze souboru zahrnujícího atom vodíku, alkylovou skupinu, arylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu.

7. Katalyzátorový precursor podle nároku 6, v y z n a č u -
j í c í s e t í m , že dialkylidenacetone je dibenzylidenacetone.

8. Katalyzátorový precursor podle nároku 1, v y z n a č u -
j í c í s e t í m , že tetraalkylamoniumhydroxidem je tetra-
rybutylamoniumhydroxid.

9. Katalyzátorový precursor podle nároku 1 až 8, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že stabilizační činidlo je vybrá-
no ze souboru zahrnujícího acetonitril a tetrahydrofuran.

10. Homogenní koloidní palladiový /C/ katalyzátor pro selek-
tivní hydrogenaci olefinické nenasycenosti polymerů nebo kopo-
lymerů, vytvořený in situ redukcí vodíkem katalyzátorového pre-
kursoru podle nároku 1 až 9.

11. Způsob hydrogenace olefinicky nenasyceného polymeru nebo
kopolymeru, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se pou-
žívá alespoň jednoho katalyzátorového precursoru podle nároku
1 až 9, tento precursor se rozpustí v rozpouštědle za vzniku
roztoku katalyzátorového precursoru, získaný roztok katalyzá-
torového precursoru se vnáší do roztoku polymeru nebo kopoly-
meru v uvedeném rozpouštědle, do získané reakční směsi se za-
vádí vodík a tak se generuje homogenní palladiový /C/ kataly-
zátor z precursorové směsi, přičemž se směs udržuje na teple-
tě 20 až 120 °C ze tlaku vodíku 1 až 7 MPa po dobu 4 až 20
hodin, načež se proces ukončí odvětráním vodíku ze snížení

tisku v systému nebo snížením účinnosti katalyzátoru.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se reakce provádí při teplotě 60 až 90 °C.

13. Způsob podle nároku 11 až 12, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se způsob ukončí zahřátím reakční směsi na teplotu vykřystalování palladia nebo snížením tlaku vodíku na hodnotu nižší než 1 MPa.

14. Způsob podle nároku 11 až 13, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se jakožto kopolymer hydrogenuje nitrilový kaučuk.

15. Způsob podle nároku 11 až 13, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se hydrogenuje polymer ze souboru zahrnujícího polybutadien a polyisopren.

16. Způsob podle nároku 11 až 15, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se roztok katalyzátorového prekursoru přidává do roztoku obsahujícího polymer nebo kopolymer, alespoň ve dvou oddělených stupních.

17. Způsob podle nároku 11 až 16, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se roztok katalyzátorového prekursoru přidává do roztoku polymeru nebo kopolymeru předem stanovenou konstantní rychlostí až do ukončení procesu hydrogenace.