(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4285942号
(P4285942)
(45)発行日　平成21年6月24日(2009.6.24)　(24)登録日　平成21年4月3日(2009.4.3)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 8/04 (2006.01)　C08F 8/04

請求項の数 2　外国語出願　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2002-129805(P2002-129805)
(22)出願日　平成14年5月1日(2002.5.1)
(65)公開番号　特開2003-55406(P2003-55406A)
(43)公開日　平成15年2月26日(2003.2.26)
審査請求日　平成16年12月8日(2004.12.8)
(31)優先権主張番号　PCT/EP01/08607
(32)優先日　平成13年7月25日(2001.7.25)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　501140348
クレイトン・ポリマーズ・リサーチ・ベー・ベー
オランダ国、１０３０・ベー・ハー・アムステルダム、ペー・オー・ボックス・３７６６６
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(74)代理人　100105131
弁理士　井上　満
(74)代理人　100113332
弁理士　一入　章夫
(74)代理人　100103920
弁理士　大崎　勝真

最終頁に続く

(54)【発明の名称】部分水素化ブタジエンポリマーの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
１種以上のビニル芳香族化合物から主に構成されるか又は１種以上のアクリル化合物から主に構成される少なくとも１個のポリマーブロックと、１，２－ブタジエン反復単位（Ａ）と１，４－ブタジエン反復単位（Ｂ）を含む少なくとも１個のポリブタジエンブロックとを含むブロックコポリマーを水素と一般式
L_2MX_2　（ＩＩ）
（但し、ＭはＴｉを表し、各Ｘは独立してハロゲン基であり、各Ｌは独立してペンタメチルシクロペンタジエニル、１－トリメチルシリルインデニル、２－メチルインデニル、１，２－ジメチルインデニル、及び１，３－ジメチルインデニルから選択される）で表される水素化触媒と助触媒の存在下に水素化し、部分水素化ポリブタジエンブロック中の反復単位の総モル／モル濃度を１００％として計算した場合に１，２－ブタジエン反復単位（Ａ）３モル％以下とエチレン反復単位（Ｄ）３モル％以下を含む、少なくとも１個の部分水素化ポリブタジエンブロック、及び１種以上のビニル芳香族化合物から主に構成されるか又は１種以上のアクリル化合物から主に構成される少なくとも１個のポリマーブロックをもつ部分水素化ブロックコポリマーを製造する方法であって、
ａ）水素化触媒の反応速度比ｒ１／ｒ２（式中、ｒ１とｒ２は同一反応条件下の夫々反復単位（Ａ）及び（Ｂ）の水素化速度である）が５よりも大きく、
ｂ）助触媒がアルカリ金属水素化物であり、リビングポリマーの停止、又は付加リチウムアルキルと水素との反応によりｉｎ　ｓｉｔｕ製造され、

ｃ）反復単位（Ａ）の少なくとも９７％が水素化されるまで共役ジエンの水素化を行うことを特徴とする前記方法。
【請求項２】
請求項１に記載の方法により製造した部分水素化ブロックコポリマー。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は部分水素化ブタジエンポリマーの製造方法に関する。特に、本発明は反復単位の総モル／モル濃度を１００％として計算した場合に１，２－ブタジエン反復単位（Ａ）３モル％以下とエチレン反復単位（Ｄ）３モル％以下を含む部分水素化ブタジエンポリマーの製造方法に関する。より特定的には、本発明は反復単位の総モル／モル濃度を１００％として計算した場合に１，２－ブタジエン反復単位（Ａ）３モル％以下とエチレン反復単位（Ｄ）３モル％以下を含む少なくとも１個の部分水素化ポリブタジエンブロックを含むブロックコポリマーの製造方法に関する。
【０００２】
【従来技術】
共役ジエンポリマーが当分野で（シス又はトランス）１，４－及び１，２－構造と呼ぶ構造の反復単位の混合物を含むことは知られている。前者はポリマー主鎖を不飽和にし、後者は不飽和基（ビニル基）を主鎖に付加する。選択的に水素化された１，２－ブタジエン（ブチレン）単位をもつ共役ジエンポリマーは多数の望ましい性質をもつことが分かっている。例えば、ビニル基がないため、耐熱性が改善され、主鎖の残りの不飽和はほぼ変わらないので低温で良好な加工性と良好なゴム状弾性が得られる。
【０００３】
ＵＳ３７００７４８では安定なエラストマー極性誘導体を形成する性能を実質的に改善したブロックコポリマーが提供され、これらのブロックコポリマーはモノビニルアレーンとブタジエンをブロック重合して約８～８０％の１，２－構造を含むブタジエンブロックとした後、（ニッケル系触媒の存在下に）選択的に水素化してビニル側基中の不飽和を実質的に除去することにより製造される。しかし、この方法は１，２－構造をもつブタジエンブロックと共に１，４－構造をもつブタジエンブロックも水素化するのでさほど選択的ではない。
【０００４】
ＵＳ３６６３６３５、ＤＥ３４０１９８３、ＵＳ５０３９７５５、ＵＳ５１３２７２、ＥＰ３３９９８６、ＥＰ４３４４６９、ＥＰ５４４３０４、ＥＰ７９５５６４、ＥＰ８１０２３１及びＷＯ９５２５１３０は共役ジエン（コ）ポリマーの水素化に適した触媒系について記載している。これらの触媒系はチタノセン又は同様の４族メタロセン（即ち４族金属と２個のη^5リガンドを主体とするフェロセン様分子）を金属水素化物又は有機金属化合物と反応させ、得られた触媒混合物を水素と接触（活性化）させることにより製造される。これらの触媒系は水素化活性が非常に高いが、前記共役ジエン（コ）ポリマーを部分水素化（コ）ポリマーに選択的に水素化できる（ことが知られている）ものは皆無である。
【０００５】
“Ｍｅｔａｌｌｏｃｅｎｅｓ：ｈｏｍｏｇｅｎｅｏｕｓ ｃａｔａｌｙｓｔｓｆｏｒ ｅｌａｓｔｏｍｅｒ ｈｙｄｒｏｇｅｎａｔｉｏｎ”なる題名の論文中で著者Ｍ．Ｄ．Ｐａｒｅｌｌａｄａ、Ｊ．Ａ．Ｂａｒｒｉｏ、Ｊ．Ａ．Ｄｅｌｇａｄｏ（Ｒｅｖ．Ｒ．Ａｃｅｄ．Ｃｉｅｎｃ．Ｅｘａｃｔａｓ，Ｆｉｓ．Ｎａｔ．Ｍａｄｒｉｄ（１９９３），８７（１），１２７－９）はスチレンブロックコポリマーの水素化にはチーグラー型水素化触媒よりもメタロセン型触媒のほうが有利であると記載している。これらのチタン錯体のシクロペンタジエニル（Ｃｐ）環をペンタメチルシクロペンタジエニル（Ｃｐ＊）環で置換すると安定性と選択性が増し、コポリマー内でオレフィン結合よりもビニル結合が優先的に水素化されると述べている。しかし、部分水素化ポリマーの製造に適した方法は開示され

ていない。
【０００６】
ＥＰ５４５８４４はＣｐ＊ＣｐＴｉＸ$_2$とｎ－ブチルリチウムの存在下におけるスチレンブロックコポリマーの部分水素化方法を記載している。１，２－ポリブタジエンの全部又はほぼ全部が水素化されるが、１，４－ポリブタジエンの大部分も水素化される（実施例１２～１５参照）。この出願はむしろ１，２－ブタジエン反復単位が水素化され、１，４－ブタジエン反復単位が水素化されない（高度に選択的な）部分水素化ポリマーを得るのが難しいことを示している。
【０００７】
ＥＰ５８４８６０はイソプレン単位を水素化せずに（又はさほど水素化せずに）ブタジエン単位を選択的に水素化する共役ジエンポリマーの部分水素化方法を記載している。この方法も夫々１，２－構造と３，４－構造（イソプレンの場合）のみをもつブタジエンブロックの水素化に関してさほど選択的ではない。
【０００８】
ＡｓａｈｉのＪＰ０４０９６９０４はチタン、ジルコニウム又はハフニウム系メタロセン化合物を水素化触媒として使用し、還元性化合物の存在下にオレフィン化合物を水素化する方法を記載している。例えば、この出願は触媒としてＣｐ＊$_2$ＴｉＣｌ$_2$とジブチルマグネシウム又はｎ－ブチルリチウムを使用した７種の異なる（ブロック）コポリマーの水素化を記載している。各場合の水素化はほぼ完全であったが、上記部分水素化共役ジエンポリマーの製造については記載していない。
【０００９】
ＥＰ３０２５０５においてＡｓａｈｉは部分水素化ブタジエンポリマー又は部分水素化ランダムブタジエン／スチレンコポリマーとその製造方法を記載している。しかし、「任意触媒及び任意製造方法を使用することができる」（５頁、８行目）としているが、明細書は「本発明の選択的部分水素化は非常に温和な反応条件下で実施する必要がある」（５頁、１２～１３行目）とも記載している。従って、部分水素化共役ジエンポリマーの製造には反応条件を厳密に制御する必要があると思われる。更に、この特許に記載されている水素化は１，２－共役ジエン反復単位に選択的ではなく、「ビニル結合部分［Ｂ］」がほぼ完全に水素化されることなく、「全ブタジエン部分［Ａ］」の水素化は「ビニル結合含量［Ｖ］」よりも既に大きく（同特許の第１表参照）、「ビニル結合部分［Ｂ］」が完全に水素化されるならば、１，４－結合含量も実質的に減る（同特許の第５～８表参照）。
【００１０】
ＪＰ０９２９１１２１においてＡｓａｈｉは前記方法の改良として１，２－ジエン反復単位を選択的に水素化して部分水素化ブタジエンポリマーを製造する方法を記載している。この出願によると、ｒ１／ｒ２比（式中、「ｒ１」は１，２－ジエン反復単位の水素化の反応速度に対応し、「ｒ２」は同一反応条件下の１，４－ジエン反復単位の水素化の反応速度に対応する）が５よりも大きい触媒を使用して１，２－ジエン反復単位の少なくとも９０％が水素化される筈である。置換メタロセンにより結合したチタンを含む化合物を適切な水素化触媒の１例として挙げている。しかし、やはり１，４－ジエン反復単位の水素化を避けるように水素化反応を厳密に制御することが必要であると思われる。
【００１１】
ＵＳ５９２５７１７には触媒として場合により置換基をもつチタンインデニル及び／又はビスインデニル化合物の存在下における水素で停止したＳＢＳブロックコポリマーの水素化が開示されている。このような触媒は１，２－共役ジエン反復単位と同等に１，４－共役ジエン反復単位にも活性であると記載されている（６欄、５２～５８行目）。
【００１２】
【発明が解決しようとする課題】
従って、本発明の目的は上記部分水素化共役ジエンポリマーを製造するために反応条件を厳密に制御する必要のない魅力的な方法を提供することである。
【００１３】

【課題を解決するための手段】
従って、本発明は１，２－ブタジエン反復単位（Ａ）と１，４－ブタジエン反復単位（Ｂ）を含むブタジエンポリマーを水素と水素化触媒としてチタン、ジルコニウム及び／又はハフニウム系メタロセン化合物と助触媒の存在下に水素化し、反復単位の総モル／モル濃度を１００％として計算した場合に１，２－ブタジエン反復単位（Ａ）３モル％以下とエチレン反復単位（Ｄ）３モル％以下を含む部分水素化ブタジエンポリマーを製造する方法として、
ａ）水素化触媒の反応速度比ｒ１／ｒ２（式中、ｒ１とｒ２は同一反応条件下の夫々反復単位（Ａ）及び（Ｂ）の水素化速度である）が５よりも大きく、好ましくは１５よりも大きく、
ｂ）助触媒がアルカリ金属水素化物であり、そのまま加えるか又はｉｎ　ｓｉｔｕ製造し、
ｃ）反復単位（Ａ）の少なくとも９７％が水素化されるまで共役ジエンの水素化を行うことを特徴とする方法を提供する。
【００１４】
【発明の実施の形態】
４族メタロセンは上記文献に記載されているメタロセンと同様のものでよい。このような化合物は下記一般式：
L_2MX_2（ＩＩ）
により表すことができ、式中、ＭはＴｉ、Ｚｒ及びＨｆから選択される金属を表し、各Ｘは独立して水素、C_1－C_{12}炭化水素基、C_1－C_{12}オキシ炭化水素基、C_1－C_{12}ヒドロカルボニルシリル基、ハロゲン基及びカルボニル基から選択され、各Ｌは各々少なくとも１個の置換基をもつシクロペンタジエニル基、インデニル基又は５員複素環基から独立して選択され、該置換基はC_1－C_{12}炭化水素基、C_1－C_{12}オキシ炭化水素基、ハロゲン基、カルボニル基、及び１個以上のヘテロ原子を含む大型置換基（例えばC_1－C_{12}ヒドロカルボニルシリル基、C_4－C_{10}ジヒドロカルビルアミノ基）から各々独立して選択される。
【００１５】
各リガンドＬは参照により本明細書に組込むＥＰ７９５５６４、ＥＰ８３０８９５及びＵＳ３６６３６３５に開示されているような縮合環系の一部、即ちインデニル又はフルオレニル基でもよい。
【００１６】
各リガンドＬは参照により本明細書に組込むＥＰ８１０２１３に開示されているような複素環系、即ちホスホリル基でもよい。
【００１７】
２つのリガンドＬは参照により本明細書に組込むＥＰ５４５８４４に開示されているようにジアルキルシリル基により相互に結合していてもよい。
【００１８】
Ｌ基に利用可能な置換基としてはハロゲン原子、場合によりヘテロ原子を含む炭素原子数１２までのヒドロカルビル基が挙げられる。このようなヘテロ原子としては窒素、酸素、リン、ケイ素及びハロゲンが挙げられる。
【００１９】
好ましい置換基はC_1－C_6アルキル基、C_1－C_6アルコキシ基、C_6－C_{10}アリール基、C_6－C_{10}アリールオキシ基、ビス（C_1－C_4アルキル）シリル基、トリス（C_1－C_4アルキル）シリル基及び塩素原子である。
【００２０】
置換基の数は実験的方法により容易に決定することができる。例えば、２個の置換インデニル又はフルオレニル基を含むメタロセンの場合には、一般に（１、２又は３位の）１個の置換基でｒ１／ｒ２比＞５とするに十分である。１置換インデニルの利用可能な例としては（１又は２位の）メチルインデニル、イソプロピルインデニル、ｔｅｒｔ－ブチルイ

ンデニル、フェニルインデニル、クロロインデニル、ビスメチルシリルインデニル、ビスエチルアミノインデニル、ペンタフルオロフェニルインデニル及びビス（ｎ－ブチル）ホスフィノインデニル等が挙げられる。２置換インデニルの利用可能な例としては１，２－ジメチルインデニル、１，３－ジメチルインデニル、１－メチル－２－エチルインデニル及び１－メチル－２－クロロインデニル等の化合物が挙げられる。実際に、２個の１－トリメチルシリルインデニル基を含むチタンメタロセンはｒ１／ｒ２比が１５を上回り、即ち約２２（７０℃で３０ｋｇ／ｃｍ^{2}水素下に反応生成物の^{1}ＨＮＭＲ分析により測定）であり、好適範囲内である。置換ホスホリル基の場合には、一般に少なくとも２個の置換基が必要である。更に、置換シクロペンタジエニル基の場合には、一般に少なくとも３個の置換基が必要であり、１、２及び４位が好ましい。利用可能な置換シクロペンタジエニル基の例としては１，２，４－トリメチルシクロペンタジエニル、１，２，４－トリス（ｔｅｒｔ－ブチル）シクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル及びペンタメチルシクロペンタジエニルが挙げられる。ペンタメチルシクロペンタジエニルをリガンドとして使用すると、ｒ１／ｒ２比が約２３０のメタロセンが得られる。置換基自体が非常に大型の場合には、置換基はもっとも少なくて十分であろう。

【００２１】

従って、好ましいリガンドの例としてはペンタメチルシクロペンタジエニル、１－トリメチルシリルインデニル、２－メチルインデニル、１，２－ジメチルインデニル、２－フェニルインデニル、１，３－ジメチルインデニル、１，３－ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）インデニル、２－ｔｅｒｔ－ブチルインデニル、及び１，２，３－トリメチルインデニル等が挙げられる。

【００２２】

上記に使用したヒドロカルビル及びヒドロカルボキシルなる用語はアルキル及びアルコキシ基（環状、直鎖又は分枝鎖）、アリール及びアリールオキシ基と、その置換形を含む。

【００２３】

各Ｘはハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。従って、最も好ましい４族メタロセンはビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロリド（Ｃｐ＊$_2$ＴｉＣｌ$_2$）である。

【００２４】

メタロセンの使用量は不飽和化合物１００ｇ当たり０．００１～１０、一般に０．００５～５０ｍｍｏｌ、好ましくは０．０１～１ｍｍｏｌ／１００ｇとする。水素化工程の速度を上げるために使用量を増やしてもよいが、触媒系の活性が大きい場合には触媒系の費用と環境への影響を少なくするために使用量を減らしてもよい。

【００２５】

リチウム化合物を重合開始剤として使用することが多いので、助触媒として使用するアルカリ金属水素化物は水素化リチウムがより一般的である。水素化リチウムはそのまま加えてもよいが、リビングポリマーの停止（特徴的オレンジ色の消滅により確認可能）又は付加リチウムアルキルと水素の反応によりｉｎ　ｓｉｔｕ製造してもよい。リビングポリマーの停止による水素化リチウムの製造が好ましい。また、助触媒は水素化ナトリウム又は水素化カリウムでもよい。

【００２６】

メタロセン水素化触媒に対する助触媒の初期モル比は広い範囲をとることができる。即ち、このモル比は２～１００、例えば４～５０とすることができる。

【００２７】

本発明は水素化反応が比較的簡単で込み入っていないという利点がある。例えば、好適態様では水素を加えてリビングポリマーの特徴色が消えるまで激しく撹拌することによりリビングポリマーを含むスラリーを反応停止する。メタロセンを適当な不活性溶媒に溶かした後に助触媒を加えてもよいし、順序を逆にしてもよい。圧力及び温度条件は特にない。例えば、メタロセンと助触媒を２０～９０℃の温度と０．０～５１ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力で約１～６０分間、好ましくは５～２０分間接触させることによりこれらの成分を反応させ

ることができる。

【００２８】

本発明の助触媒を使用するとブタジエンポリマー及びコポリマーの二重結合を水素化することができる。特に、中分子量即ち重量平均分子量５００～１，０００，０００のこのようなポリマー及びコポリマーの選択的水素化に使用することができる。特に有用なコポリマーは１，３－ブタジエンと別の共役ジエン及び／又はビニル芳香族化合物（例えばスチレン又はα－メチルスチレン）及び／又はアクリル化合物（例えばアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート）のコポリマーである。これらのコポリマーとしては、ポリマー鎖に沿ってコモノマーがランダムに分布しているランダムコポリマー、架橋コポリマー及び純又は漸次ブロックコポリマーが挙げられる。

【００２９】

ブロックコポリマーは工業的観点から有用な熱可塑性エラストマーもあるので特に有用である。このようなブロックコポリマーは、

（ａ）１種以上のビニル芳香族化合物から主に構成されるか又は１種以上のアクリル化合物から主に構成される少なくとも１個のポリマーブロックと、

（ｂ）ブタジエンから主に構成される少なくとも１個のポリマーブロックから構成される。この点で「主に」という用語は少なくとも８０モル％を意味する。これらのブロックコポリマーとしては直鎖及び分枝鎖のラジカル及び星状コポリマーが挙げられる。別の群の有用なブロックコポリマーとしては、ブタジエンから主に構成される少なくとも１個のポリマーブロックと、ブタジエン以外の１種以外の共役ジエンから主に構成される少なくとも１個のポリマーブロックから構成されるポリマーが挙げられる。本発明で使用するのに好ましいブロックコポリマーはビニル芳香族化合物１０～９０重量％を含む所謂スチレンブロックコポリマーである。好ましいコポリマーはブタジエンブロック中に約２５～８０％の１，２－ビニル結合を含むものである。

【００３０】

本発明により水素化することができるブタジエンポリマー及びコポリマーはアニオン重合、カチオン重合、配位重合又はラジカル重合等の公知重合法により得ることができる。本発明により水素化することができるポリマー及びコポリマーを製造するにはアニオン重合が特に有利である。使用可能な開始剤のうちでは有機リチウム化合物が好ましく、ブチルリチウム化合物が特に好ましい。

【００３１】

水素化は不活性炭化水素、好ましくは重合中に使用するものと同一の炭化水素溶媒の溶液中で実施することが好ましい。「不活性溶媒」なる用語は反応に加わる反応体と反応しない有機溶媒を意味する。本発明の範囲内で推奨されるこれらの不活性溶媒の例は選択反応条件下で水素化されない脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素（例えばｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロペンタン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン）、芳香族炭化水素（例えばベンゼン、トルエン、キシレン）、並びにこれらの化合物の混合物である。

【００３２】

慣用水素化条件を適用することができる。例えば、利用可能な水素圧は１～７０ｋｇ／ｃｍ^2、好ましくは５～５０ｋｇ／ｃｍ^{2}である。利用可能な反応温度は２０～１５０℃、好ましくは５０～１２０℃である。反復単位（Ａ）がほぼ完全に変換され（即ち＞９７％、好ましくは＞９８％、より好ましくは＞９９％）、反復単位（Ｂ）が殆ど変換されない（即ち３％以下、好ましくは２％以下、より好ましくは１％以下）ように条件を選択すると理想的である。

【００３３】

この選択的水素化により得られる生成物を^{1}ＨＮＭＲ分析により試験し、ビニル基の有無を調べることができる。通常の^{1}ＨＮＭＲ分析では、１，４－構造は５．１５～５．４６ｐｐｍの化学シフトを示す。１，２－構造は４．７５～５．１０ｐｐｍと５．４６～５．７３ｐｐｍの２つのシフトを示す。最終生成物で^{1}ＨＮＭＲスペクトルに後者２つの化学

シフト内にシグナルが実質的に全く観察されないことが望ましい。
【００３４】
水素化物は蒸留、沈殿等の公知方法により溶媒から容易に分離することができる。
【００３５】
以下、実施例により本発明を具体的に説明する。
【００３６】
ポリマー製造
ステンレス鋼反応器でｓｅｃ－ブチルリチウムを開始剤として使用して逐次アニオン重合により中ビニル含量と見掛け分子量１０００００（ポリスチレン校正標準を使用するゲルクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定）のポリスチレン－ポリブタジエン－ポリスチレンブロックコポリマー（ポリマーＡ）を製造した。重合はジエトキシプロパン（ＤＥＰ）１５０ｐｐｍを予め加えておいたシクロヘキサン中で実施した。重合反応後に反応器に水素をスパージしてリビングＳＢＳ－Ｌｉポリマーを停止し、上記ポリマー（ＳＢＳ）とＬｉＨを含むスラリーを生成した。
【００３７】
（ＤＥＰ３００ｐｐｍを使用した以外は）同様に、高ビニルポリマーであるポリマーＢ及びＤを含むスラリーを製造した。ポリマーＡの工程を使用して同様に高分子量ポリマーＣを含むスラリーを製造した。ポリマーＡと同様にポリマーＥを製造した。結果を表１に示す。
【００３８】
実施例１
ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロリド（$Cp^*_2TiCl_2$）による中ビニルＳＢＳブロックコポリマーの選択的水素化
ステンレス鋼反応器にポリマーＡを含むスラリー８００ｇを加えた。反応器の温度を７０℃に設定し、反応器を１０ｋｇ／ｃｍ^{2}水素まで加圧してスラリーを飽和させた。他方、シクロヘキサン１０ｍｌに$Cp^*_2TiCl_2$４５ｍｇ（０．１２ｍｍｏｌ）を懸濁した懸濁液を調製した。触媒懸濁液を反応器に加え、水素圧を３０ｋｇ／ｃｍ^{2}まで上げた。水素化を２時間進行させ、この間にサンプルを反応器から抽出して^{1}ＨＮＭＲにより分析し、オレフィン二重結合の変換を調べた。結果を表２に示す。
【００３９】
実施例２～７及び９、並びに参考例８
実施例１と同様に、ポリマーＢ～Ｅを含むスラリーを選択的に水素化した。実施例２、３、５～７及び９、並びに参考例８では温度を９０℃に設定し、実施例４では温度を１２０℃に設定した。触媒量は４５ｍｇ（０．１２ｍｍｏｌ）$Cp^*_2TiCl_2$（実施例２）、５２ｍｇ（０．１４ｍｍｏｌ）$Cp^*_2TiCl_2$（実施例３）、６０ｍｇ（０．１６ｍｍｏｌ）$Cp^*_2TiCl_2$（実施例４）、３１ｍｇ（０．０６ｍｍｏｌ）ビス（１－トリメチルシリルインデニル）$TiCl_2$（実施例５）、３４ｍｇ（０．０９ｍｍｏｌ）ビス（２－メチルインデニル）$TiCl_2$（実施例６）、６７ｍｇ（０．１７ｍｍｏｌ）ビス（１，２－ジメチルインデニル）$TiCl_2$（実施例７）、６６ｍｇ（０．１３ｍｍｏｌ）ビス（２－フェニルインデニル）$TiCl_2$（参考例８）、６７ｍｇ（０．１７ｍｍｏｌ）ビス（１，３－ジメチルインデニル）$TiCl_2$（実施例９）とした。実施例５及び７、並びに参考例８では反応を２時間でなく１時間進行させた。これらの結果も表２に示す。
【００４０】
比較例１
シクロヘキサン１０ｍｌにビス（インデニル）チタンジクロリド３９ｍｇ（０．１１ｍｍｏｌ）を懸濁した懸濁液を使用した以外は実施例１と同様にポリマーＡを選択的に水素化した。このメタロセンはｒ１／ｒ２比が２である。水素化は１時間進行させた。結果を表３に示す。
【００４１】

比較例２
シクロヘキサン１０ｍｌにビス（メチルシクロペンタジエニル）チタンジクロリド４０ｍｇ（０．１５ｍｍｏｌ）を懸濁した懸濁液を使用した以外は実施例１と同様にポリマーＤを含むスラリーを９０℃で水素化した。このメタロセンはｒ１／ｒ２比が３である。水素化は１時間進行させた。結果を表３に示す。
【００４２】
参考例１
ＪＰ２－２１４４１８の実施例２０～２２と比較例１及び２では助触媒の存在下又は不在下でＣｐ＊$_2$Ｔｉ（フェニル）$_2$又はＣｐ＊$_2$Ｔｉ（トリル）$_2$を使用して実施例１と同様の条件下にメタノールで停止したＳＢＳブロックコポリマーを水素化している。温和であるか苛酷であるかに関係なく、全状況で１，２－ビニル結合分以外のものまで水素化された。
【００４３】
結論
反復単位の総モル／モル濃度を１００％として計算した場合に１，２－ブタジエン反復単位（Ａ）３モル％以下とエチレン反復単位（Ｄ）３モル％以下を含む部分水素化ブタジエンポリマーの製造方法を提供するという本発明の目的は本発明の実施例により達成される。反応速度比が比較例１及び２のように十分に大きくない場合には、水素化リチウムが存在していても選択性は不十分である。他方、単にチタン系置換メタロセン化合物を水素化触媒として使用するだけでは目的を達せられないことも従来技術から明白である。
【００４４】
【表１】

表１．ポリマー製造

ポリマー	スチレン含量 (重量%)	ビニル含量 (重量%)	固形分 (重量%)	[LiH] (mmol/L)
A	30	41	14	1.7
B	29	69	14	1.7
C	28	8	8	0.8
D	30	65	18.5	2.3
E	30	45	13.2	1.6

【００４５】
【表２】

表２

番号	ポリマー	[cat] (mmol/100g)	LiH/Ti	1,2-ビニル (モル%)	ブチレン (モル%)	1,4-ブタジエン (モル%)	ポリエチレン (モル%)
実施例１	A	0.11	14	0	41	58	1
実施例２	A	0.11	14	0	41	58	1
実施例３	B	0.13	12	0	69	30	1
実施例４	C	0.25	5	0	8	91	1
実施例５	D	0.04	38	0	65	32	3
実施例６	E	0.10	18	1	44	54	1
実施例７	E	0.18	10	0	45	53	2
参考例８	E	0.14	12	0	45	51	4
実施例９	E	0.18	10	1	44	54	1

【００４６】
【表３】

表3

実施例番号	ポリマー	[cat] (mmol/100g)	LiH/Ti	1,2-ビニル (モル%)	ブチレン (モル%)	1,4-ブタジエン (モル%)	ポリエチレン (モル%)
C 1	A	0.10	15	0	41	19	40
C 2	D	0.10	15	5	60	13	22

フロントページの続き

(74)代理人 100117053
弁理士 相馬 貴昌
(72)発明者 デ・ヨング，ウオーテル
オランダ国、エヌ・エル－１０３１・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・３

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開平０９－２９１１２１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０１７６０７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０３８４０２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 8/00- 8/50