



(19) RU (11) 2 142 963 (13) С1
(51) МПК⁶ С 08 F 8/04, С 08 С 19/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

- (21), (22) Заявка: 96118283/04, 03.03.1995
(24) Дата начала действия патента: 03.03.1995
(30) Приоритет: 14.03.1994 FI 941189
(46) Дата публикации: 20.12.1999
(56) Ссылки: ЕР 544304, A1, 1993. Химический энциклопедический словарь. - М.: - Сов.энциклопедия, 1983, с.131. ЕР 401897, A2, 1990. ЕР 584860, A1, 1994. ЕР 368419, A3, 1990.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 13.09.96
(86) Заявка РСТ:
FI 95/00120 (03.03.95)
(87) Публикация РСТ:
WO 95/25130 (21.09.95)
(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул.Ильинка 5/2, Союзпатент,
Лебедевой Н.Г.

- (71) Заявитель:
Несте Ой (FI)
(72) Изобретатель: Петри Реконен (FI),
Нина Копола (FI), Салмे Коскимиес (FI), Ове
Анделл (FI), Марита Мякеля (FI)
(73) Патентообладатель:
Несте Ой (FI)

(54) СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:
Изобретение относится к селективному гидрированию ненасыщенных полимеров, в частности эластомерных полимеров, которые содержат ароматические кольца и углерод - углеродные двойные связи, например, полимеров, полученных из стирола и бутадиена. В этом случае молекула полимера содержит двойные связи во внутренних и конечных группах, а также ненасыщенные связи в ароматических кольцах. В соответствии с изобретением гидрируются только ненасыщенные концевые и внутренние связи, в результате чего улучшается

теплостойкость и стойкость к атмосферному воздействию продукта. Обычно гидрирование проводили при помощи никелевых и кобальтовых катализаторов, но в данном изобретении было отмечено, что катализитический комплекс металлоцен/алюмоксан не только катализирует реакцию полимеризации олефиновых соединений, но также катализирует селективное гидрирование ненасыщенных полимеров, предпочтительно блок-сополимеров стирол-бутадиен-стирол. 2 с. и 12 з.п.ф-лы, 3 табл.

R
U
2
1
4
2
9
6
3

2 1 4 2 9 6 3 C 1

C 1



(19) RU (11) 2 142 963 (13) C1
(51) Int. Cl. 6 C 08 F 8/04, C 08 C 19/02

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 96118283/04, 03.03.1995

(24) Effective date for property rights: 03.03.1995

(30) Priority: 14.03.1994 FI 941189

(46) Date of publication: 20.12.1999

(85) Commencement of national phase: 13.09.96

(86) PCT application:
FI 95/00120 (03.03.95)

(87) PCT publication:
WO 95/25130 (21.09.95)

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul.II'inka 5/2, Sojuzpatent,
Lebedev N.G.

(71) Applicant:
Neste Oj (FI)

(72) Inventor: Petri Rekonen (FI),
Nina Kopola (FI), Salme Koskimies (FI), Ove
Andell (FI), Marita Mjakelja (FI)

(73) Proprietor:
Neste Oj (FI)

(54) METHOD FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF UNSATURATED POLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: polymer production. SUBSTANCE: invention, in particular, relates to elastomer polymers containing aromatic rings and carbon-carbon double bonds, for example, polymers obtained from styrene and butadiene. In such case, polymer molecule contains double bonds in internal and terminal groups as well as multiple bonds in aromatic rings. According to invention, only multiple terminal and internal groups are hydrogenated which improve heat resistance

and resistance to atmospheric effects. Hydrogenation is commonly carried out in presence of nickel and cobalt catalysts, however present invention demonstrates that catalytic complex metallocene/alumoxane not only catalyzes polymerization of olefin compounds but also catalyzes selective hydrogenation of unsaturated polymers, preferably styrene-butadiene-styrene block copolymers. EFFECT: simplified production of saturated polymers. 14 cl, 3 tbl

R
U
2
1
4
2
9
6
3
C
1

R U ? 1 4 2 9 6 3 C 1

RU 2142963 C1

Данное изобретение относится к способу селективного гидрирования ненасыщенных полимеров, которые содержат как углерод-углеродные двойные связи, так и ароматические кольца, и комплексу катализаторов для проведения такого гидрирования.

Двойные связи ненасыщенных полимеров применяются, например, в способе вулканизации эластомеров, во время которого имеет место межмолекулярное химическое сшивание посредством этих ненасыщенных двойных связей и улучшаются свойства эластомеров, например, они становятся механически и химически более прочными, и получают технически годные к употреблению каучукоподобные продукты. С другой стороны, ненасыщенные связи, в частности, олефиновые углерод-углеродные связи, которые остаются или которые умышленно оставляют в конечном продукте вследствие способности к переработке или свойств конечного продукта, неблагоприятны для полимерного продукта. Эти неблагоприятные свойства, например, низкую стойкость к атмосферному воздействию, стойкость против теплового старения или озонастойкость, можно улучшить селективным гидрированием олефиновых двойных связей полимера.

Полимеры, подходящие для применения в этом способе, предпочтительно являются полимерами сопряженных диолефинов, в частности их сополимерами, которые получают из этих диолефинов и виниларomaticских углеводородов. Они могут быть статистическими или блок-сополимерами или их комбинациями, в которых конформация полимера может быть линейной, звездообразной или радикальной. Полимеры, особенно подходящие для данного изобретения, являются блок-сополимерами бутадиена и стирола. Продукты гидрирования блок-сополимеров стирола и бутадиена с чередованием блоков полистирол-полибутиддиен-полистирол (так называемых SBS-полимеров), экономически значительно более ценные, чем исходный материал, поскольку гидрированный продукт термопластичен и его можно использовать повторно, что нельзя делать с SBS-каучуком, который шит, т.е. вулканизирован, серой или пероксидами.

Катализатор должен быть так называемым гомогенным соединением и не должен быть связан с твердым носителем, чтобы он имел доступ ко всем частям полимерной молекулы и чтобы был способен гидрировать в ней любые олефиновые углерод-углеродные двойные связи.

Обычно катализаторы, применяемые во многих реакциях гидрирования полидиенов, были металлами группы VIII периодической таблицы элементов или их соединениями. Они включают соединения никеля, кобальта, платины и палладия. Их использование ограничивалось высокой ценой этих соединений и/или катализом реакций разложения полимеров, вызванным их остатками, так что было необходимо удалять остатки катализатора из гидрированного полимера.

Часто наряду с указанными выше соединениями для промотирования или некоторым другим образом улучшения действия подходящего катализатора

применяют сокатализатор. Подходящие соединения включают алкилалюминиевые соединения, описанные в патентах США 3 696 088 и США 4 107 236.

Наблюдали, что металлоценовые соединения служат также в качестве соединений, которые гидрируют полимеры. Их действие вполне эффективно, и, таким образом, не всегда необходимо удалять их остатки из конечного продукта, и качество продукта не страдает. В этом случае для промотирования действия соединения-катализатора необходим также сокатализатор, например, алкилалюминиевые соединения, алкиллитиевые соединения и реагенты Гриньара. Сокатализатор, применяемый наряду с титаноценовым соединением, который был бисцикlopентадиенилтитандигалогенидом, был в соответствии с заявкой на патент ЕР 532 099 алкилбензоатом и в соответствии с ЕР 471 415 соединениями щелочных металлов, в частности соединениями алкил-Li. В соответствии с заявкой на патент ЕР 434 469, SBS-полимер гидрируют при помощи цирконоцена и металлического комплексного сокатализатора. Получение комплекса металлов, который содержит соединения Li и Al, однако, проводят очень громоздким и требующим много времени способом *In situ*.

Способ в соответствии с данным изобретением характеризуется тем, что катализатор, применяемый в реакции гидрирования, является новым комплексом металлоцен/сокатализатор, который образуют из комплекса металлоцена и алюмоксана. Применяемый предшественник металлоценового компонента предпочтительно является цирконоценовым соединением формулы $(Ar)_2ZrR_2$, где Ar является цикlopентадиенильной или инденильной группой, которая может также быть замещена (обычно алкильной группой), и R представляет собой галоген, алкильную или арильную группу, предпочтительно хлор, низшую алкильную группу, например, метил, или бензильную группу. Применяемый сокатализатор является алюмоксановым соединением, которое содержит одну или несколько групп $-Al(R)-O-$, которые имеют низшую алкильную группу, предпочтительно металльную группу. Метилалюмоксан (МАО) часто доступен в виде 10-30%-ного раствора в толуоле, в этом случае содержание алюминия в растворе составляет приблизительно 5-15%.

Комплекс катализаторов гомогенный, так что даже те углерод-углеродные двойные связи, которые находятся в середине молекулы полимера, часто в стерически трудном положении, а не только двойные связи, которые находятся в концевых положениях, могут становиться гидрированными. Комплекс катализаторов также проявляет селективность, и ненасыщенные связи ароматического кольца не гидрируются.

Гидрирование ненасыщенных полимеров при помощи комплекса катализаторов в соответствии с настоящим изобретением по сравнению с предыдущими способами данной области быстрое и легкое. Реакцию гидрирования проводят следующим образом: сначала полимер растворяют в подходящем

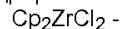
растворителе, причем эту операцию на всем протяжении гидрирования проводят в инертной атмосфере. Подходящие растворители включают ароматические углеводороды, например бензол, толуол и ксиол, или алифатические углеводороды, например, пентан, гексан и гептан. Затем в раствор полимера добавляют газообразный водород, и водород восстанавливает олефиновые двойные связи обрабатываемого полимера присоединением к ним водорода. Температура гидрирования может быть 30-300°C, предпочтительно 70-120°C. Если температура ниже 30°C, активность катализатора низкая и реакция гидрирования может идти слишком медленно. Если температура выше 300°C, могут иметь место побочные реакции и деструкция полимера и даже может начаться гидрирование ароматического кольца. Давление водорода во время гидрирования может быть в диапазоне 5-50 атм. Если давление ниже, реакция гидрирования будет медленной и будет достигнуто незначительное гидрирование или гидрирования вообще не будет. Давление ниже этого предела может привести к побочным реакциям и деструкции полимера. Предпочтительное давление 15-25 атм. Концентрация комплекса катализаторов в растворе реакции гидрирования составляет 0,1-5 мас.%, предпочтительно 0,2-2 мас.%. Когда количество катализатора поддерживает в этом пределе, в частности, олефиновые двойные связи могут гидрироваться селективно, совсем без затрагивания ароматических связей.

Примеры воплощения гидрирования блок-сополимеров стирола и бутадиена с чередованием блоков полистирол-полибутадиен-полистирол (SBS) описываются ниже. В этих примерах толуол использовали в качестве растворителя для полимера и в качестве среды для проведения реакции. Большинство двойных связей реагировали в течение приблизительно 15 минут с начала реакции, но чтобы гарантировать полноту реакции, реакцию продолжали в течение 40-150 минут.

Примеры 1-4.

5,0 г SBS-полимера (так называемого звездообразного блок-сополимера бутадиена и стирола, имеющего молекулярную массу приблизительно 135000 г/моль) загружали в реактор и добавляли 100 мл толуола. Комплекс катализаторов получали смешиванием в инертной атмосфере указанного в таблице 1 количества предшественника катализатора, который был цирконоценовым соединением, указанным в табл. 1, и сокатализатора, который всегда был метилалюмоксаном. В комплексе катализаторов отношение Al/Zr было приблизительно 118 (точная величина приводится в табл. 1). Температуру реакционной смеси поднимали до 90°C и реактор три раза заполняли водородом, затем давление водорода поднимали до 20 атм. Гидрирование продолжали в течение 40 минут. Продукт промывали 0,1 н раствором HCl и затем несколько раз водой, выделяли перегонкой с водяным паром и сушили. Степень гидрирования продукта определяли ЯМР-спектроскопией, результаты приводятся в табл. 1. На основании ЯМР-спектров не наблюдали совсем гидрирования

арomaticеских колец. Селективность гидрирования устанавливали также по гидрированию мономерного стирола и анализу образца при помощи GS-MC. Отмечали, что в применяемых условиях ароматическое кольцо не становилось гидрированным.



бисцикlopентадиенил-Zr-дихлорид
(Me₂Cp)₂ZrCl₂ -

10 бисдиметилцикlopентадиенил-Zr-дихлорид
(n-BuCp)₂ZrCl₂ -

бисди-n-бутилцикlopентадиенил-Zr-дихлорид
(Ind)₂ZrCl₂ - бисинденил-Zr-дихлорид

Пример 5.

Способом, описанным в примере 1, реакцию гидрирования проводили на аналогичном полимере. Комплекс катализаторов образовали из бисинденил-Zr-дibenзила (3,14 ммоль/100 г полимера) и метилалюмоксана (3,60 г). Таким образом, отношение Al/Zr в комплексе было 117. Достигнутая степень гидрирования полимера была 80%.

Примеры 6-10

В этих примерах исследовали влияние количества сокатализатора, применяя способ гидрирования и SBS-полимер, описанные в примере 1. Комплекс катализаторов образовали из бисцикlopентадиенил-Zr-дихлорида и метилалюмоксана. Реакцию гидрирования продолжали в течение приблизительно 150 минут. Количества цирконоценового катализатора и сокатализатора, отношение Al/Zr в комплексе, температура гидрирования и давление водорода, а также степень достигнутого гидрирования приводятся в табл. 2.

На основе этих примеров построили фиг. 1, в которой степень гидрирования изображается как функция отношения Al/Zr в комплексе катализаторов.

Примеры 11-14.

В этих примерах исследовали влияние количества катализатора, т.е. цирконоценового соединения, когда цирконоценовым соединением было бисцикlopентадиенил-Zr-дихлорид. Реакцию гидрирования проводили, применяя способ, описанный в примере 1. В табл. 3 показываются реальные и пропорциональные количества цирконоценового соединения, отношения Al/Zr в комплексе и достигнутая степень гидрирования.

Формула изобретения:

1. Способ селективного гидрирования полимеров, которые содержат ароматические и олефиновые углерод-углеродные связи, отличающийся тем, что используют катализатор, который является композицией, составленной из металлоценового соединения и алюмоксана, содержащего низшую алкильную группу, причем металлоценовое соединение в композиции находится в соответствии с формулой I Ar₂ZrR₂, где Ar представляет собой замещенную или незамещенную цикlopентадиенильную или инденильную группу и R является галогеном, низшей алкильной или бензильной группой.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что гидрируемый полимер является полимером винилового ароматического углеводорода и

сопряженного диолефинового углеводорода.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что гидрируемый полимер является полимером стирола и бутадиена, предпочтительно блок-сополимером стирол-бутадиен-стирол.

4. Способ по пп.1, 2 или 3, отличающийся тем, что металлоценовое соединение комплекса катализаторов является бисцикlopентадиенил-Zr-дихлоридом, бисдиметилцикlopентадиенил-Zr-дихлоридом, бисди-*n*-бутилинденил-Zr-дихлоридом или бисинденил-Zr-дихлоридом.

5. Способ по любому из пп.1 - 4, отличающийся тем, что алюмоксановое соединение в комплексе катализаторов является метилалюмоксаном.

6. Способ по любому из пп.1 - 5, отличающийся тем, что молярное отношение алюминия к цирконию в комплексе катализаторов составляет 50 - 500, предпочтительно 100 - 300.

7. Способ по любому из пп.1 - 6, отличающийся тем, что количество комплекса катализаторов в растворе для гидрирования составляет 0,1 - 5 мас.%, предпочтительно 0,2 - 2 мас.%.

8. Способ по любому из пп.1 - 7, отличающийся тем, что гидрирование проводят при температуре 30 - 300 °C, предпочтительно 70 - 120°C.

9. Способ по любому из пп.1 - 8, отличающийся тем, что гидрирование проводят при давлении 5 - 50 атм, предпочтительно 15 - 25 атм.

10. Каталитический комплекс для восстановления олефиновой углерод-углеродной двойной связи в ненасыщенных полимерах, имеющих олефиновые двойные связи и ароматические кольца, отличающийся тем, что включает алюмоксан, содержащий низшую алкильную группу, и металлоценовое соединение, которое имеет общую формулу I Ar_2ZrR_2 , где Ar представляет собой замещенную или незамещенную цикlopентадиенильную или инденильную группу и R является галогеном, низшей алкильной или бензильной группой.

11. Каталитический комплекс по п.10, отличающийся тем, что металлоценовое соединение является бисцикlopентадиенил-Zr-дихлоридом, бисдиметилцикlopентадиенил-Zr-дихлоридом, бисди-*n*-бутилинденил-Zr-дихлоридом или бисинденил-Zr-дихлоридом.

12. Каталитический комплекс по п.10 или 11, отличающийся тем, что алюмоксановое соединение в комплексе является метилалюмоксаном.

13. Каталитический комплекс по любому из пп.10 - 12, отличающийся тем, что молярное отношение алюминия к цирконию в комплексе катализаторов составляет 50 - 500, предпочтительно 100 - 300.

14. Каталитический комплекс по любому из пп.10 - 13, отличающийся тем, что количество комплекса катализаторов в растворе для гидрирования составляет 0,1 - 5 мас.%, предпочтительно 0,2 - 2 мас.%.

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Пример	Цирконоцен	Количество катализатора, ммоль/100 г полимера	Отношение Al/Zr в комплексе катализаторов	Степень гидрирования, %
1	Cp ₂ ZrCl ₂	3,08	118	80
2	(Me ₂ Cp) ₂ ZrCl ₂	2,81	115	73
3	(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	2,22	118	74
4	(Ind) ₂ ZrCl ₂	2,29	119	56

Таблица 2

Пример	6	7	8	9	10
Количество катализатора, ммоль/100 г полимера	1,44	3,08	1,37	3,09	1,44
Количество сокатализатора, г	0,48	3,58	4,83	7,63	19,85
Отношение Al/Zr в комплексе катализаторов	12	118	131	246	512
Температура, °C	200	90	150	90	100
Давление, атм	26	20	23	20	20
Степень гидрирования, %	0	80	84	83	54

RU 2142963 C1

R U ? 1 4 2 9 6 3 C 1

Таблица 3

Пример	Количество цирконоцена ммоль/100 г полимера	Количество комплекса катализаторов	Отношение Al/Zr в комплексе	Степень гидрирования, %
11	0,038	0,22	114	31
12	0,068	0,40	131	84
13	0,154	0,90	118	80
14	0,352	2,00	114	83

R U 2 1 4 2 9 6 3 C 1