



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104736574 B

(45)授权公告日 2017.08.08

(21)申请号 201380054885.7

(22)申请日 2013.10.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104736574 A

(43)申请公布日 2015.06.24

(30)优先权数据

2012-235006 2012.10.24 JP

2012-235009 2012.10.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/078596 2013.10.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/065283 JA 2014.05.01

(73)专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 荒木祥文 笹谷荣治 仁田克德

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 李洋

(51)Int.Cl.

C08F 8/04(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

B01J 37/04(2006.01)

审查员 苏洋

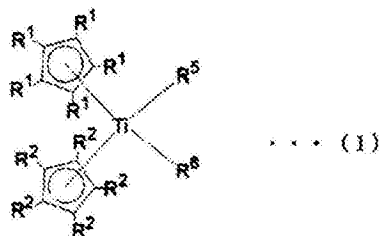
权利要求书2页 说明书26页

(54)发明名称

氢化用催化剂组合物的制造方法和氢化用催化剂组合物

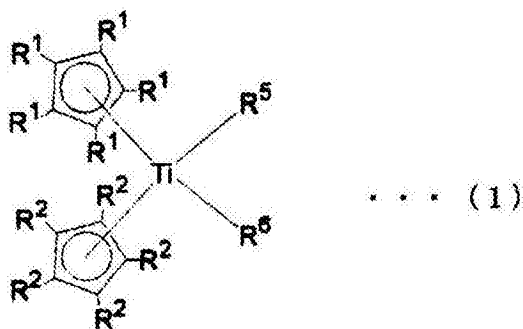
(57)摘要

一种氢化用催化剂组合物的制造方法,该制造方法使用下述化合物:(A):下述通式(1)所示的二茂钛化合物(式(1)中, R^5 、 R^6 表示选自由氢、C1~C12的烷基、芳氧基、烷氧基、卤基以及羰基组成的组中的基团, R^5 、 R^6 相同或不同。 R^1 、 R^2 表示选自由氢、C1~C12的烷基组成的组中的基团, R^1 、 R^2 相同或不同。其中, R^1 和 R^2 全部为氢或全部为C1~C12的烷基的情况除外);(B):含有选自由Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca元素组成的组中的至少一种以上元素的化合物;和(C):不饱和化合物,该制造方法包括以下工序:至少对上述(A)施加剪切速度为1000(1/s)以上的剪切力的施力工序;和将上述(A)、(B)、(C)混合的工序。



1. 一种氢化用催化剂组合物的制造方法, 该制造方法使用下述化合物:

(A): 下述通式 (1) 所示的二茂钛化合物,



式 (1) 中, R^5 、 R^6 表示选自由氢、C1~C12 的烷基、芳氧基、烷氧基、卤基以及羰基组成的组中的任一种基团, R^5 、 R^6 相同或不同; R^1 、 R^2 表示选自由氢、C1~C12 的烷基组成的组中的基团, R^1 、 R^2 相同或不同; 其中, R^1 和 R^2 全部为氢或全部为 C1~C12 的烷基的情况除外;

(B): 具有还原所述 (A) 的能力的有机金属化合物, 其是选自由有机锂化合物、有机钠化合物、有机钾化合物、有机锌化合物、有机镁化合物、有机铝化合物、有机钙化合物组成的组中的至少一种; 和

(C): 含有烯键式不饱和双键的化合物,

该制造方法包括以下工序:

至少对所述 (A) 施加剪切速度为 3500 (1/s) 以上的剪切力的施力工序; 和

将所述 (A)、(B)、(C) 混合的工序。

2. 如权利要求 1 所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 所述 (C) 是侧链的烯键式不饱和双键量相对于全部烯键式不饱和双键量的比率为 0.25~1.0 的不饱和聚合物 (C1)。

3. 如权利要求 1 所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 所述 (C) 是分子量为 400 以下的不饱和化合物 (C2)。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 使所述 (C) 与所述 (A) 的质量比 (C)/(A) 为 0.1~8 的范围。

5. 如权利要求 1~3 中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 使所述 (C) 与所述 (A) 的质量比 (C)/(A) 为 0.1~4 的范围。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 所述 (C) 是侧链的烯键式不饱和双键量相对于全部烯键式不饱和双键量的比率为 0.25~1.0 的不饱和聚合物 (C1),

使所述 (C1) 与所述 (A) 的质量比 (C1)/(A) 为 0.3~8 的范围。

7. 如权利要求 1~3 中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 在所述施力工序后, 具有将所述 (A) 和所述 (B) 混合的工序。

8. 如权利要求 7 所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 在所述施力工序后, 具有在所述 (A) 和所述 (C) 的混合物的存在下添加所述 (B) 并进行混合的工序。

9. 如权利要求 8 所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 在对所述 (A) 和所述 (C) 的混合物施加剪切速度为 1000 (1/s) 以上的剪切力的施力工序后、或者在该施力工序中, 具有添加所述 (B) 并将所述 (A)、(B)、(C) 混合的工序。

10. 如权利要求1~3中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法,其中,其具有进一步混合极性化合物(D)的工序,

使所述(D)与所述(A)的质量比(D)/(A)为0.01~2的范围。

11. 如权利要求1~3中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法,其中,其具有进一步混合极性化合物(D)的工序,

使所述(D)与所述(A)的质量比(D)/(A)为0.01~1的范围。

12. 如权利要求1~3中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法,其中,所述(B)为有机锂化合物。

13. 如权利要求1~3中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法,其中,作为所述(C)不饱和化合物,使用共轭二烯系均聚物、或者共轭二烯与乙烯基芳香族烃的共聚物。

14. 一种氢化用催化剂组合物,其是由权利要求1~13中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法得到的。

氢化用催化剂组合物的制造方法和氢化用催化剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及氢化用催化剂组合物的制造方法和氢化用催化剂组合物。

背景技术

[0002] 一直以来,作为对于烯烃化合物氢化的工序中使用的氢化催化剂,通常已知非均相催化剂和均相催化剂。

[0003] 上述非均相催化剂被广泛用于工业中,但与后者的均相催化剂相比通常活性低,为了进行所期望的氢化反应而需要大量的催化剂,进而由于在高温高压下进行,因此具有引起成本升高的问题。

[0004] 另一方面,上述均相催化剂通常以均相进行氢化反应,因而与非均相催化剂相比具有活性高、催化剂用量少、能够在更低温、低压下进行氢化反应的特征;相反地,具有催化剂制备繁杂、催化剂本身的稳定性低、再现性也差、容易并发副反应的问题。另外,在对具有空间位阻的烷基取代的烯键式不饱和双键进行氢化时,还具有无法得到充分的氢化活性的问题。

[0005] 因此,目前的状况是强烈希望开发出高活性、操作容易的氢化催化剂。

[0006] 另一方面,对于含有烯键式不饱和双键的聚合物来说,不饱和双键被有利地用于硫化等中,但相反地,由于具有该双键,具有耐热性、耐氧化性等稳定性差的缺点。该稳定性可通过将聚合物氢化以消除聚合物链中的不饱和双键而得到显著改善。

[0007] 但是,在将聚合物氢化的情况下,与将低分子化合物氢化的情况相比,会受到反应体系的粘度或聚合物链的空间位阻等的影响,因此难以氢化。进而,在氢化终止后,难以通过物理方式完全除去催化剂。因此,在制造经氢化的含不饱和双键的化合物时使用的挤出机中,具有可能会发生过滤器堵塞的问题。

[0008] 如上所述,一直以来将得到以下氢化催化剂作为课题,该氢化催化剂无需大量使用、经济上有利,储藏稳定性也高,并且即使在对具有空间位阻的烯键式不饱和双键进行氢化的情况下也可以发挥出充分的氢化活性,而且在经氢化的含不饱和双键的化合物的制造中挤出机的过滤器堵塞性低。

[0009] 在专利文献1和2中公开了将特定的二茂钛化合物与烷基锂组合而对烯烃化合物进行氢化的方法;在专利文献3和4中公开了将茂金属化合物与有机铝、有机锌、有机镁等组合而对烯键式不饱和(共)聚合物进行氢化的方法;在专利文献5和6中公开了将特定的二茂钛化合物与烷基锂组合而对含烯键式不饱和基团的活性聚合物进行氢化的方法。

[0010] 另外,在专利文献7中公开了将特定的二茂钛化合物与烷氧基锂组合而对含烯键式不饱和双键的聚合物中的烯键式双键进行氢化的方法。需要说明的是,该方法中进一步需要烷氧基锂以外的昂贵的有机金属化合物作为还原剂。

[0011] 此外,在专利文献8中公开了将特定的二茂钛化合物、烯烃化合物与还原剂组合而对含烯键式不饱和双键的聚合物进行氢化的方法。

[0012] 此外,在专利文献9中公开了将具有环戊二烯基的5个氢全部取代为甲基的五甲基

环戊二烯基的茂金属化合物与还原剂组合而对烯烃化合物进行氢化的方法。

[0013] 此外,在专利文献10和11中公开了利用包含特定的二茂钛化合物、还原剂、含烯键式不饱和双键的聚合物、极性化合物的氢化用催化剂组合物对烯烃化合物进行氢化的方法。

[0014] 另外,在专利文献12中公开了利用包含特定的茂金属化合物与选自由共轭二烯单体、乙炔系化合物和乙炔系单体中的化合物的氢化用催化剂组合物对烯烃化合物进行氢化的方法。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开昭61-33132号公报

[0018] 专利文献2:日本特开平1-53851号公报

[0019] 专利文献3:日本特开昭61-28507号公报

[0020] 专利文献4:日本特开昭62-209103号公报

[0021] 专利文献5:日本特开昭61-47706号公报

[0022] 专利文献6:日本特开昭63-5402号公报

[0023] 专利文献7:日本特开平1-275605号公报

[0024] 专利文献8:日本特开平2-172537号公报

[0025] 专利文献9:日本特开平4-96904号公报

[0026] 专利文献10:日本特开平08-33846号公报

[0027] 专利文献11:日本特开平08-41081号公报

[0028] 专利文献12:日本特开2004-269665号公报

发明内容

[0029] 发明要解决的课题

[0030] 但是,在上述现有的技术中,在氢化活性、储藏稳定性以及制造时的挤出机的低过滤器堵塞性等方面均尚未得到充分的特性。

[0031] 因此,本发明中,目的在于提供一种氢化用催化剂组合物的制造方法,其能够在经济上有利地将含烯键式不饱和双键的化合物(包括含有烯键式不饱和双键的聚合物)氢化,储藏稳定性也优异,氢化活性高,经氢化的含不饱和双键的化合物的制造时挤出机的过滤器堵塞性低。

[0032] 用于解决课题的方案

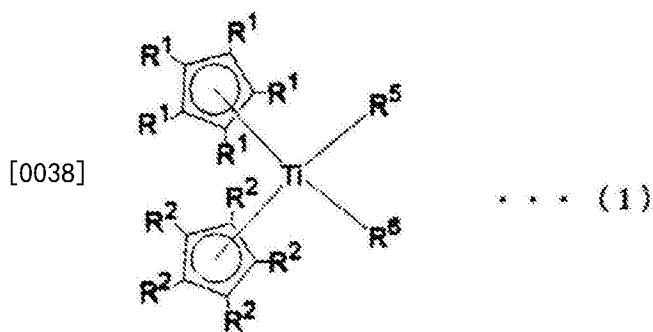
[0033] 为了解决上述现有技术的课题,本发明人进行了反复深入的研究,结果发现:通过在特定的条件下制造含有(A)特定的二茂钛化合物、(B)包含特定的金属元素的化合物、(C)不饱和化合物的氢化用催化剂组合物,可以解决上述现有技术的课题,由此完成了本发明。

[0034] 即,本发明如下所述。

[0035] [1]

[0036] 一种氢化用催化剂组合物的制造方法,该制造方法使用下述化合物:

[0037] (A):下述通式(1)所示的二茂钛化合物;



[0039] (式(1)中, R^5 、 R^6 表示选自由氢、C1~C12的烷基、芳氧基、烷氧基、卤基以及羰基组成的组中的基团, R^5 、 R^6 相同或不同。 R^1 、 R^2 表示选自由氢、C1~C12的烷基组成的组中的基团, R^1 、 R^2 相同或不同。其中, R^1 和 R^2 全部为氢或全部为C1~C12的烷基的情况除外。)

[0040] (B): 含有选自由Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca元素组成的组中的至少一种以上元素的化合物; 和

[0041] (C): 不饱和化合物,

[0042] 该制造方法包括以下工序:

[0043] 至少对上述(A)施加剪切速度为1000 (1/s) 以上的剪切力的施力工序; 和

[0044] 将上述(A)、(B)、(C)混合的工序。

[0045] [2]

[0046] 如上述[1]所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 上述(C)是侧链的烯键式不饱和双键量相对于全部烯键式不饱和双键量的比率为0.25~1.0的不饱和聚合物(C1)。

[0047] [3]

[0048] 如上述[1]所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 上述(C)是分子量为400以下的不饱和化合物(C2)。

[0049] [4]

[0050] 如上述[1]~[3]中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 使上述(C)与上述(A)的质量比(= (C)/(A))为0.1~8的范围。

[0051] [5]

[0052] 如上述[1]、[2]、[4]、[5]中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 使上述(C)与上述(A)的质量比(= (C)/(A))为0.1~4的范围。

[0053] [6]

[0054] 如权利要求1、2、4、5中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 上述(C)是侧链的烯键式不饱和双键量相对于全部烯键式不饱和双键量的比率为0.25~1.0的不饱和聚合物(C1),

[0055] 使上述(C1)与上述(A)的质量比(= (C1)/(A))为0.3~8的范围。

[0056] [7]

[0057] 如上述[1]~[6]中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 在上述施力工序后, 具有将上述(A)和上述(B)混合的工序。

[0058] [8]

[0059] 如上述[7]所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 在上述施力工序后, 具

有在上述 (A) 和上述 (C) 的混合物的存在下添加上述 (B) 并进行混合的工序。

[0060] [9]

[0061] 如上述 [8] 所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 在对上述 (A) 和上述 (C) 的混合物施加剪切速度为 1000 (1/s) 以上的剪切力的施力工序后、或者在该施力工序中, 具有添加上述 (B) 并将上述 (A)、(B)、(C) 混合的工序。

[0062] [10]

[0063] 如上述 [1]~[9] 中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 其具有进一步混合极性化合物 (D) 的工序,

[0064] 使上述 (D) 与上述 (A) 的质量比 ($= (D) / (A)$) 为 0.01~2 的范围。

[0065] [11]

[0066] 如上述 [1]~[10] 中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 其具有进一步混合极性化合物 (D) 的工序,

[0067] 使上述 (D) 与上述 (A) 的质量比 ($= (D) / (A)$) 为 0.01~1 的范围。

[0068] [12]

[0069] 如上述 [1]~[11] 中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 上述 (B) 为有机锂化合物。

[0070] [13]

[0071] 如上述 [1]~[12] 中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法, 其中, 作为上述 (C) 不饱和化合物, 使用共轭二烯系聚合物、或者共轭二烯与乙烯基芳香族烃的共聚物。

[0072] [14]

[0073] 一种氢化用催化剂组合物, 其是由上述 [1]~[13] 中任一项所述的氢化用催化剂组合物的制造方法得到的。

[0074] 发明的效果

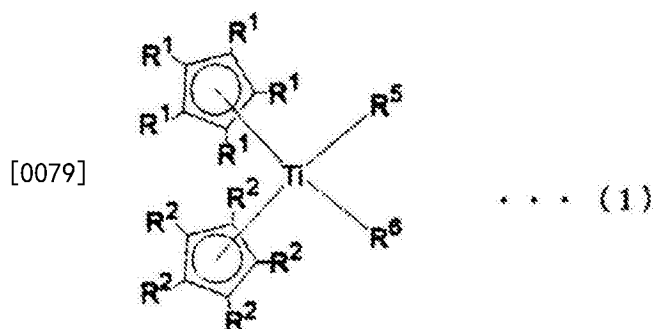
[0075] 根据本发明, 能够提供一种氢化用催化剂组合物的制造方法, 其在制备初期和储藏后的氢化活性均高, 储藏稳定性优异, 经氢化的含不饱和双键的化合物的制备中挤出机的过滤器堵塞性低。

具体实施方式

[0076] 下面, 对本具体实施方式 (下文中, 称为“本实施方式”) 进行详细说明。以下的本实施方式是用于说明本发明的例示, 并不将本发明限定于以下的内容。本发明可以在其要点的范围内适当变形而实施。

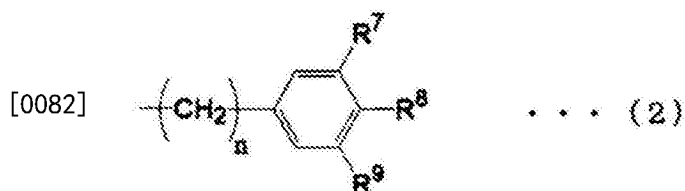
[0077] [氢化用催化剂组合物的制造方法]

[0078] 本实施方式的氢化用催化剂组合物的制造方法包括使用 (A): 下述通式 (1) 所示的二茂钛化合物和下述 (B)、(C)。



[0080] (上述式(1)中, R^5 、 R^6 表示选自由氢、C1~C12的烃基、芳氧基、烷氧基、卤基以及羰基组成的组中的基团, R^5 、 R^6 相同或不同。 R^1 、 R^2 表示选自由氢、C1~C12的烃基组成的组中的基团, R^1 、 R^2 相同或不同。其中, R^1 和 R^2 全部为氢或全部为C1~C12的烃基的情况除外。)

[0081] 上述通式(1)中, 作为 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 的C1~C12的烃基, 例如还包括下述通式(2)表示的取代基。



[0083] $R^7 \sim R^9$ 表示氢或C1~C4的烷基烃基, $R^7 \sim R^9$ 中的至少任一者为氢, $n=0$ 或1。

[0084] (B): 含有选自由Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca元素组成的组中的至少一种以上元素的化合物。

[0085] (C): 不饱和化合物。

[0086] 本实施方式的氢化用催化剂组合物的制造方法中, 包括以下工序: 至少对上述(A)施加剪切速度为1000 (1/s) 以上的剪切力的施力工序; 和将上述(A)、(B)、(C)混合的工序。

[0087] 首先, 对用于制造目标氢化用催化剂组合物的成分进行说明。

[0088] (A)成分: 二茂钛化合物)

[0089] 作为上述(A)成分: 二茂钛化合物, 可以举出但不限于例如双(η (5)-甲基环戊二烯)二氢化钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二氢化钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二氢化钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二氢化钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二氢化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二甲基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二甲基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二甲基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二甲基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二甲基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二乙基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二乙基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二乙基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二乙基钛、

[0090] 双(η (5)-正丁基环戊二烯)二乙基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二仲丁基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二仲丁基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二仲丁基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二仲丁基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二仲丁基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二己基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二己基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二己基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二己基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二己基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二辛基钛、

[0091] 双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二辛基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二辛基钛、双

(η (5)-丙基环戊二烯)二辛基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二辛基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二甲氧基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二甲氧基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二甲氧基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二甲氧基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二甲氧基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二乙氧基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二乙氧基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二乙氧基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二乙氧基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二乙氧基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二丙氧基钛、

[0092] 双(η (5)-二甲基环戊二烯)二丙氧基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二丙氧基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二丙氧基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二丙氧基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二丁氧基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二丁氧基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二丁氧基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二丁氧基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二丁氧基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-1,3-甲基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二(间甲苯基)钛、

[0093] 双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二(间甲苯基)钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二(间甲苯基)钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二(间甲苯基)钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二(间甲苯基)钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-1,3-甲基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二(间,对二甲苯基)钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二(间,对二甲苯基)钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二(间,对二甲苯基)钛、

[0094] 双(η (5)-丙基环戊二烯)二(间,对二甲苯基)钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二(间,对二甲苯基)钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二(4-乙基苯基)钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二(4-乙基苯基)钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二(4-乙基苯基)钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二(4-乙基苯基)钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二(4-乙基苯基)钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二(4-己基苯基)钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二(4-己基苯基)钛、

[0095] 双(η (5)-乙基环戊二烯)二(4-己基苯基)钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二(4-己基苯基)钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二(4-己基苯基)钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二苯氧基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二苯氧基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二苯氧基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二苯氧基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二苯氧基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二(4-己基苯基)钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二氟化钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二氟化钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二氟化钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二氟化钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二氟化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二氯化钛、

[0096] 双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二溴化钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二溴化钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二溴化钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二溴化钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二溴化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二碘化钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二碘化钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二碘化钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二碘化钛、

[0097] 双(η (5)-正丁基环戊二烯)二碘化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)甲基氯化钛、双(η

(5)-二-1,3-甲基环戊二烯) 甲基氯化钛、双(η (5)-乙基环戊二烯) 甲基氯化钛、双(η (5)-丙基环戊二烯) 甲基氯化钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯) 甲基氯化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯) 乙氧基氯化钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯) 乙氧基氯化钛、双(η (5)-乙基环戊二烯) 乙氧基氯化钛、双(η (5)-丙基环戊二烯) 乙氧基氯化钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯) 乙氧基氯化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯) 苯氧基氯化钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯) 苯氧基氯化钛、双(η (5)-乙基环戊二烯) 苯氧基氯化钛、双(η (5)-丙基环戊二烯) 苯氧基氯化钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯) 苯氧基氯化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯) 二苄基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯) 二苄基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯) 二苄基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯) 二苄基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯) 二苄基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯) 二羰基钛、双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯) 二羰基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯) 二羰基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯) 二羰基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯) 二羰基钛等。

[0098] 这些可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0099] 这些具有烷基取代的环戊二烯基的二茂钛化合物不限于上述示例,还优选使用上述以外的环戊二烯环的烷基的取代数为2、3、4的二茂钛化合物。

[0100] 通过使用上述各种二茂钛化合物,利用本实施方式的制造方法得到的氢化用催化剂组合物可以将烯烃化合物(含烯键式不饱和双键的化合物、下文中有时仅记为烯烃化合物)的烯键式不饱和双键氢化,并且耐热性优异。

[0101] 为了得到尤其对于共轭二烯系聚合物或共轭二烯与乙烯基芳香族烃的共聚物中的烯键式不饱和双键的氢化活性高、且在广泛的温度区域中可将不饱和双键氢化的氢化用催化剂组合物,作为上述(A)成分:二茂钛化合物,优选使用双(η (5)-甲基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二甲基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二甲基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二甲基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二甲基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-乙基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-丙基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二苯基钛。

[0102] 此外,从在空气中也可稳定地操作的方面考虑,作为上述(A)成分:二茂钛化合物,优选使用双(η (5)-甲基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二氯化钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二苯基钛、双(η (5)-甲基环戊二烯)二(对甲苯基)钛、双(η (5)-正丁基环戊二烯)二(对甲苯基)钛。

[0103] 上述的(A)成分:二茂钛化合物例如可以通过使四价的二茂钛卤化物与芳基锂反应而合成,该四价的二茂钛卤化物具有带有烷基取代基的环戊二烯基。所合成的二茂钛化合物的结构可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 、MS谱确定。

[0104] (B):含有选自由Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca元素组成的组中的至少一种以上元素的化合物)

[0105] 作为上述(B):化合物(下文中有时记为化合物(B)、成分(B)、(B)成分、(B)),在能够将上述(A)成分还原的公知的有机金属化合物和含金属化合物中,使用含有选自由Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca元素组成的组中的至少一种以上元素的化合物。

[0106] 作为(B)成分,没有特别限定,例如可以举出有机锂化合物、有机钠化合物、有机钾化合物、有机锌化合物、有机镁化合物、有机铝化合物、有机钙化合物等。

[0107] 这些可以仅单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0108] 作为(B)成分的有机锂化合物可以举出但不限于例如甲基锂、乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、异丁基锂、叔丁基锂、正戊基锂、正己基锂、苯基锂、环戊二烯锂、间甲苯基锂、对甲苯基锂、二甲苯基锂、二甲氨基锂、二乙氨基锂、甲氧基锂、乙氧基锂、正丙氧基锂、异丙氧基锂、正丁氧基锂、仲丁氧基锂、叔丁氧基锂、戊氧基锂、己氧基锂、庚氧基锂、辛氧基锂、苯氧基锂、4-甲基苯氧基锂、苄氧基锂、4-甲基苄氧基锂等。

[0109] 另外,作为(B)成分,还可以使用使酚系的稳定剂与上述各种有机锂反应而得到的苯氧基锂化合物。

[0110] 作为上述酚系的稳定剂,可以举出但不限于例如1-氧-3-甲基-4-异丙基苯、2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、4-羟基甲基-2,6-二叔丁基苯酚、丁基羟基苯甲醚、2-(1-甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2-甲基-4,6-二壬基苯酚、2,6-二叔丁基- α -二甲氨基对甲酚、亚甲基-双-(二甲基-4,6-苯酚)、2,2'-亚甲基-双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双-(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基-双-(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基-双-(2,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双-(6- α -甲基-苄基对甲酚)等。

[0111] 作为上述酚系的稳定剂,在上述具体例中,最通用的2,6-二叔丁基对甲酚的羟基为-OLi的2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基锂特别适宜。

[0112] 另外,除了上述物质外,作为(B)成分的有机锂化合物还可以举出三甲基甲硅烷基锂、二乙基甲基甲硅烷基锂、二甲基乙基甲硅烷基锂、三乙基甲硅烷基锂、三苯基甲硅烷基锂等有机硅锂化合物。

[0113] 作为(B)成分的有机钠化合物可以举出但不限于例如甲基钠、乙基钠、正丙基钠、异丙基钠、正丁基钠、仲丁基钠、异丁基钠、叔丁基钠、正戊基钠、正己基钠、苯基钠、环戊二烯钠、间甲苯基钠、对甲苯基钠、二甲苯基钠、萘基钠等。

[0114] 作为(B)成分的有机钾化合物可以举出但不限于例如甲基钾、乙基钾、正丙基钾、异丙基钾、正丁基钾、仲丁基钾、异丁基钾、叔丁基钾、正戊基钾、正己基钾、三苯基甲基钾、苯基钾、苯基乙基钾、环戊二烯钾、间甲苯基钾、对甲苯基钾、二甲苯基钾、萘基钾等。

[0115] 作为(B)成分的有机镁化合物可以举出但不限于例如二甲基镁、二乙基镁、二丁基镁、乙基丁基镁、甲基溴化镁、乙基氯化镁、乙基溴化镁、乙基氯化镁、苯基溴化镁、苯基氯化镁、叔丁基氯化镁、叔丁基溴化镁等。

[0116] (B)成分有时也用作共轭二烯化合物和/或乙烯基芳香族烃化合物的活性阴离子聚合引发剂,在作为被氢化物的烯烃化合物为具有(B)成分中包含的金属的活性末端的共轭二烯系聚合物、或共轭二烯与乙烯基芳香族烃的共聚物(活性聚合物)的情况下,这些活性末端也作为(B)成分发挥作用。

[0117] 作为(B)成分的有机锌化合物可以举出但不限于例如二乙基锌、双(η (5)-环戊二烯)锌、二苯基锌等。

[0118] 作为(B)成分的有机铝化合物可以举出但不限于例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三苯基铝、二乙基氯化铝、二甲基氯化铝、乙基二氯化铝、甲基倍半铝氯化物、乙基倍

半铝氯化物、二乙基氢化铝、二异丁基氢化铝、三苯基铝、三(2-乙基己基)铝、(2-乙基己基)二氯化铝、甲基铝氧烷、乙基铝氧烷等。

[0119] 除此之外,作为(B)成分,还可以使用氢化锂、氢化钾、氢化钠、氢化钙等碱(土)金属氢化物;氢化铝钠、氢化铝钾、二异丁基氢化铝钠、三(叔丁氧基)氢化铝、三乙基氢化铝钠、二异丁基氢化铝钠、三乙基氢化铝钠、三乙氧基氢化铝钠、三乙基氢化铝锂等含有2种以上金属的氢化物。

[0120] 另外,通过使上述有机碱金属化合物和有机铝化合物预先反应而合成的络合物、使有机碱金属化合物和有机镁化合物预先反应而合成的络合物(酸根型络合物)等也可以作为(B)成分使用。

[0121] 需要说明的是,从氢化活性高的方面出发,作为成分(B)的有机金属化合物/含金属化合物,优选含有Li、Al的化合物。

[0122] 作为上述含有Li、Al的化合物,例如可以举出三乙基铝、三异丁基铝、仲丁基锂、正丁基锂作为优选的化合物。

[0123] 从氢化用催化剂组合物的制备初期和储藏后的氢化活性、经氢化的含不饱和双键的化合物的制备制造时挤出机的低过滤器堵塞性的方面出发,更优选有机锂化合物。

[0124] ((C):不饱和化合物)

[0125] 上述(C):不饱和化合物(下文中,有时记为(C)不饱和化合物、(C)成分、成分(C)、(C))是分子中至少具有一个以上不饱和基团的化合物。

[0126] 本实施方式中,从能够在经济上有利地将含烯键式不饱和双键的化合物氢化、储藏稳定性优异、进料性良好、可通过氢化工序制造无色性优异的聚合物的方面考虑,上述(C)成分:不饱和化合物优选侧链的烯键式不饱和双键量相对于全部烯键式不饱和双键量的比率为0.25~1.0的不饱和聚合物(C1)(下文中,有时记为(C1)不饱和聚合物、(C1)成分、成分(C1)、(C1))。

[0127] 另外,如后所述,从能够在经济上有利地将含烯键式不饱和双键的化合物(包含含有烯键式不饱和双键的聚合物)氢化、储藏稳定性优异、进料性良好、可通过氢化工序制造无色性优异的聚合物的方面考虑,对于(C)成分:不饱和化合物,还可以举出分子中具有1个以上不饱和基团的分子量为400以下的不饱和化合物(C2)(下文中,有时记为(C2)不饱和化合物、(C2)成分、成分(C2)、(C2))作为优选方式。

[0128] (C)成分:不饱和化合物可以通过使用后述特定的单体来制造,(C1)成分:不饱和聚合物可以通过将后述特定的单体聚合来制造。

[0129] 作为上述单体,可以举出共轭二烯,一般可以举出具有4~约12个烃的共轭二烯。

[0130] 作为上述单体,可以举出但不限于例如1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯等。

[0131] 它们可以单独聚合,也可以将两种以上共聚。其中,优选能够对(C1)成分进行工业大规模生产、操作比较容易的1,3-丁二烯、异戊二烯,优选作为它们的均聚物或共聚物的聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯/异戊二烯共聚物。

[0132] 另外,可以将降冰片二烯、环戊二烯、2,3-二氢双环戊二烯和它们的烷基取代物均聚、或者将两种以上组合而进行共聚。

[0133] 从提高侧链的烯键式不饱和双键量的比率的方面考虑, (C1) 成分: 不饱和聚合物优选为共轭二烯系聚合物、或者上述共轭二烯与芳香族乙烯基化合物的共聚物。

[0134] 作为芳香族乙烯基化合物, 可以举出但不限于例如苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯基乙烯、N,N-二乙基对氨基乙基苯乙烯等, 特别优选苯乙烯。

[0135] 作为具体的共聚物的示例, 最优选丁二烯/苯乙烯共聚物、异戊二烯/苯乙烯共聚物等。

[0136] 这些共聚物可以为无规、嵌段、星型嵌段、递变嵌段等任一种, 没有特别限定。

[0137] 另外, 在 (C1) 成分: 不饱和聚合物为共轭二烯与芳香族乙烯基化合物的共聚物的情况下, 作为结合芳香族乙烯基化合物的量, 优选为70质量%以下。

[0138] (C1) 成分: 不饱和聚合物可以具有羟基、羧基、氨基、环氧基等官能团。

[0139] 对于 (C1) 成分: 不饱和聚合物来说, 从本实施方式的氢化用催化剂组合物的氢化活性、处理性、进料性、储藏稳定性的方面出发, 数均分子量优选超过400、更优选为500以上, 从处理性的方面出发, 优选为100万以下。

[0140] (C1) 成分为数均分子量更优选为500以上2万以下、进一步优选为800以上1.5万以下、更进一步优选为1000以上1万以下。

[0141] (C1) 成分为数均分子量(聚苯乙烯换算值) 可以通过GPC(凝胶渗透色谱法) 测定。

[0142] 需要说明的是, 上述进料性良好是指, 将氢化用催化剂组合物在特定的环境下保存一定时间后, 通过特定的配管进行供给等时, 配管无堵塞, 能够连续地维持顺利的供给状态。

[0143] 另外, 处理性良好是指, 在制成溶液时粘度低, 混合性或输送速度高, 难以附着于器具或配管等上。

[0144] 对 (C1) 成分: 不饱和聚合物来说, 从本实施方式的制造方法中制备的氢化用催化剂组合物的氢化活性、处理性(溶液的低粘度化)、与进料性有关的储藏稳定性、经氢化的含不饱和双键的化合物的制备制造时挤出机的低过滤器堵塞性的方面出发, 侧链的烯键式不饱和双键量相对于全部烯键式不饱和双键的比率优选为0.25~1.0。

[0145] 侧链的烯键式不饱和双键量相对于全部烯键式不饱和双键量的比率是指,

[0146] 若将“侧链的烯键式不饱和双键相对于全部烯键式不饱和双键量的比率”设为X、

[0147] 将[位于成分聚合物的侧链的烯键式不饱和碳碳双键数]设为Y、

[0148] 将[成分聚合物的全部烯键式不饱和碳碳双键总数]设为Z、

[0149] 则由 $X=Y/Z$ 定义, X的值优选为0.25~1.0的范围。

[0150] 该值的范围意味着: 在使用聚丁二烯作为 (C1) 成分: 不饱和聚合物的具体例时, 侧链的烯键式不饱和双键(1,2键)相对于全部烯键式不饱和双键(顺式1,4键、反式1,4键、1,2键)为0.25~1(25mol%~100mol%)的范围。

[0151] 上述X更优选为0.40~1.0的范围、进一步优选为0.50~0.95的范围、更进一步优选为0.60~0.95。

[0152] 上述X: 侧链的烯键式不饱和双键相对于全部烯键式不饱和双键的比率可以通过NMR进行测定。

[0153] 上述 (C1) 成分: 不饱和化合物与 (A) 成分: 二茂钛化合物的质量比((C1)/(A)) 优选

为0.1~8。

[0154] 从本实施方式的制造方法中制备的氢化用催化剂组合物的氢化活性、处理性、与进料性有关的储藏稳定性的方面出发，(C1)成分：不饱和聚合物与(A)成分：二茂钛化合物的质量比((C1)/(A))优选为0.1以上、更优选为0.3以上。从与进料性有关的储藏稳定性、经济性、进而抑制使用上述氢化用催化剂组合物进行了氢化的氢化聚合物的黄变化的方面出发，优选为8以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下、更进一步优选为2以下。

[0155] (C1)与(A)的质量比((C1)/(A))更优选为0.4~5的范围、进一步优选为0.5~3的范围、更进一步优选为0.7~2的范围。

[0156] 另外，从本实施方式的制造方法中制造的氢化用催化剂组合物的氢化活性、处理性(低粘度化)、与进料性有关的储藏稳定性的方面出发，相对于1mol(A)成分的二茂钛化合物，总(C1)成分：不饱和聚合物中的侧链的烯键式不饱和双键量的总量(mol)优选为0.3mol以上，从抑制聚合物的黄变化的方面考虑，优选为30mol以下。另外，更优选为0.5mol~20mol的范围、进一步优选为1.0mol~15mol的范围、更进一步优选为2.0mol~12mol的范围。

[0157] 本实施方式中，作为上述(C)成分：不饱和化合物，如上所述，从能够在经济上有利地将含烯键式不饱和双键的化合物(包含含有烯键式不饱和双键的聚合物)氢化、储藏稳定性优异、进料性良好、可通过氢化工序制造无色性优异的聚合物的方面考虑，还可以优选使用分子中具有1个以上不饱和基团的分子量400以下的化合物(C2)(下文中，有时记为(C2)不饱和化合物、(C2)成分、成分(C2)、(C2))。从氢化用催化剂组合物的储藏后的进料性的方面出发，(C2)成分的分子量为400以下、优选为300以下、更优选为200以下、进一步优选为150以下。

[0158] (C2)成分：不饱和化合物可以通过将特定的单体聚合而制造。

[0159] 作为上述单体，可以举出但不限于例如1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯等一般具有4~约12个烃的共轭二烯、单萜烯、乙烯基芳香族化合物、降冰片二烯、环戊二烯、环己二烯、2,3-二氢双环戊二烯、乙炔类。

[0160] 这些可以仅单独使用一种，也可以也可以合用两种以上，使其共聚。

[0161] 从利用本实施方式的氢化用催化剂组合物的制造方法得到的氢化用催化剂组合物的制备初期和储藏后的氢化活性、以及经氢化的含不饱和双键的化合物的制备制造时挤出机的低过滤器堵塞性的方面出发，不饱和化合物(C2)中的不饱和基团量确定为优选的范围。

[0162] 即，从氢化用催化剂组合物的制备初期和储藏后的氢化活性、以及经氢化的含不饱和双键的化合物的制备制造时挤出机的低过滤器堵塞性的方面出发，1mol(C2)成分中的不饱和基团量优选为2mol以上。从氢化用催化剂组合物的制备初期和储藏后的氢化活性及进料性、经氢化的含不饱和双键的化合物的制备制造时挤出机的低过滤器堵塞性、抑制经氢化的烯烃化合物的聚合物的黄变化的方面出发，优选为5mol以下的范围。更优选为2mol以上4mol以下的范围、进一步优选为2mol以上3mol以下的范围、更进一步优选为3mol。

[0163] (C2)中的不饱和基团量可以通过NMR进行测定。

[0164] 从本实施方式的制造方法中制备的氢化用催化剂组合物的氢化活性、处理性、与

进料性有关的储藏稳定性的方面出发, (C2) 成分: 不饱和化合物与 (A) 成分: 二茂钛化合物的质量比 ($= (C2) / (A)$) 优选为 0.1 以上, 从与进料性有关的储藏稳定性、经济性、进而抑制使用上述氢化用催化剂组合物进行了氢化的氢化聚合物的黄变化的方面出发, 优选为 8.0 以下。

[0165] 从所制备的氢化用催化剂组合物的氢化活性、处理性、与进料性有关的储藏稳定性、经济性、抑制氢化聚合物的黄变化的方面出发, (C2) 与 (A) 的质量比 ($= (C2) / (A)$) 优选为 0.1~8 的范围、更优选为 0.1~4 的范围、进一步优选为 0.5~3 的范围、更进一步优选为 1.0~2.5 的范围。

[0166] 如上所述, 通过使用 (C2) 分子量为 400 以下的不饱和化合物作为 (C) 不饱和化合物, 本实施方式的制造方法中制备的氢化用催化剂组合物的储藏稳定性优异, 进料性良好, 并且在储藏后进料性也优异。

[0167] 另外, 通过使 (C2) 的不饱和基团量在与 (A) 成分的摩尔比中为上述范围, 可以减少对作为氢化对象的聚合物中的烯键式不饱和双键以外的氢化量, 可得到高的氢化活性。

[0168] (D) 成分: 极性化合物

[0169] 本实施方式的氢化用催化剂组合物的制造方法中, 从制备初期和储藏后的氢化活性高、在经氢化的含不饱和双键的化合物的制备中可实现挤出机的过滤器堵塞性降低的方面考虑, 优选进一步添加下述 (D) 成分: 极性化合物 (下文中, 有时记为极性化合物 (D)、(D) 成分、(D))。

[0170] (D) 成分: 极性化合物是指具有 N、O 或 S 的化合物, 可以举出例如醇化合物、醚化合物、硫醚化合物、酮化合物、亚砷化合物、羧酸化合物、羧酸酯化合物、醛化合物、内酰胺化合物、内酯化合物、胺化合物、酰胺化合物、腈化合物、环氧化合物和肟化合物。

[0171] 作为这些极性化合物, 可以举出以下的化合物作为具体例。

[0172] 作为上述醇化合物, 可以举出但不限于例如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、己醇及其异构体、庚醇及其异构体、辛醇及其异构体、辛醇、壬醇及其异构体、癸醇及其异构体、苯甲醇、苯酚、甲酚、2,6-二叔丁基对甲酚等一元醇; 乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇和作为它们的异构体的二醇 (二元醇) 等。另外, 还可以为甘油等三元醇或乙醇胺、缩水甘油醇等一分子中具有其它官能团的醇化合物。

[0173] 作为上述醚化合物, 可以举出但不限于例如二甲醚、二乙醚、二正丙醚、二异丙醚、二正丁醚、二仲丁醚、二苯醚、甲乙醚、乙基丁基醚、丁基乙烯基醚、苯甲醚、乙基苯基醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、呋喃、四氢呋喃、 α -甲氧基四氢呋喃、吡喃、四氢吡喃、二氧六环等。

[0174] 另外, 也可以为如四氢呋喃羧酸那样的分子中具有其它官能团的化合物。

[0175] 作为上述硫醚化合物, 可以举出但不限于例如二甲硫醚、二乙硫醚、二正丁基硫醚、二仲丁基硫醚、二叔丁基硫醚、二苯硫醚、甲基乙基硫醚、乙基丁基硫醚、茴香硫醚、乙基苯基硫醚、噻吩、四氢噻吩等。

[0176] 作为上述酮化合物, 可以举出但不限于例如丙酮、二乙基酮、二正丙基酮、二异丙基酮、二正丁基酮、二仲丁基酮、二叔丁基酮、二苯甲酮、甲基乙基酮、苯乙酮、苄基苯基酮、苯丙酮、环戊酮、环己酮、双乙酰、乙酰丙酮、苯甲酰丙酮等。

[0177] 作为上述亚砷化合物, 可以举出但不限于例如二甲基亚砷、二乙基亚砷、四亚甲基

亚砷、五亚甲基亚砷、二苯基亚砷、二苄基亚砷、对甲苯基亚砷等。

[0178] 作为上述羧酸化合物,可以举出但不限于例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、环己基丙酸、环己基己酸、苯甲酸、苯乙酸、邻甲基苯甲酸、间甲基苯甲酸、对甲基苯甲酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等一元酸;草酸、马来酸、丙二酸、富马酸、琥珀酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二酸、联苯甲酸等二元酸;以及偏苯三酸、均苯四酸等多元酸和它们的衍生物。另外,例如,还可以为如羟基苯甲酸那样的一分子中具有其它官能团的化合物。

[0179] 作为上述羧酸酯,可以举出但不限于例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、环己基丙酸、环己基己酸、苯甲酸、苯乙酸、邻甲基苯甲酸、间甲基苯甲酸、对甲基苯甲酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等一元酸;草酸、马来酸、丙二酸、富马酸、琥珀酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二酸、联苯甲酸等二元酸与甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、己醇及其异构体、庚醇及其异构体、辛醇及其异构体、辛醇、壬醇及其异构体、癸醇及其异构体、苯甲醇、苯酚、甲酚、缩水甘油醇等醇类的酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等 β -酮酯。

[0180] 作为上述内酯化合物,可以举出但不限于例如 β -丙内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯和与下述酸对应的内酯化合物。

[0181] 即,作为上述酸,可以举出例如2-甲基-3-羟基丙酸、3-羟基壬烷或3-羟基壬酸、2-十二烷基-3-羟基丙酸、2-环戊基-3-羟基丙酸、2-正丁基-3-环己基-3-羟基丙酸、2-苯基-3-羟基十三烷酸、2-(2-乙基环戊基)-3-羟基丙酸、2-甲基苯基-3-羟基丙酸、3-苄基-3-羟基丙酸、2,2-二甲基-3-羟基丙酸、2-甲基-5-羟基戊酸、3-环己基-5-羟基戊酸、4-苯基-5-羟基戊酸、2-庚基-4-环戊基-5-羟基戊酸、3-(2-环己基乙基)-5-羟基戊酸、2-(2-苯基乙基)-4-(4-环己基苄基)-5-羟基戊酸、苄基-5-羟基戊酸、3-乙基-5-异丙基-6-羟基己酸、2-环戊基-4-己基-6-羟基己酸、2-环戊基-4-己基-6-羟基己酸、3-苯基-6-羟基己酸、3-(3,5-二乙基-环己基)-5-乙基-6-羟基己酸、4-(3-苯基-丙基)-6-羟基己酸、2-苄基-5-异丁基-6-羟基己酸、7-苯基-6-羟基-辛烯酸、2,2-二(1-环己烯基)-5-羟基-5-庚烯酸、2,2-二丙烯基-5-羟基-5-庚烯酸、2,2-二甲基-4-丙烯基-3-羟基-3,5-庚二烯酸等。

[0182] 作为上述胺化合物,可以举出但不限于例如甲胺、乙胺、异丙胺、正丁胺、仲丁胺、叔丁胺、正戊胺、仲戊胺、叔戊胺、正己胺、正庚胺、苯胺、苄胺、邻茴香胺、间茴香胺、对茴香胺、 α -萘胺、二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二仲丁胺、二异丁胺、二叔丁胺、二正戊胺、二异戊胺、二苄胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-乙基邻甲苯胺、N-乙基间甲苯胺、N-乙基对甲苯胺、三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三异戊胺、三正己胺、三苄胺、三苯基甲基胺、N,N-二甲基苄基胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二乙基邻甲苯胺、N,N-二乙基间甲苯胺、N,N-二乙基对甲苯胺、N,N-二甲基- α -萘胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、吡咯烷、哌啶、N-甲基吡咯烷、N-甲基哌啶、吡啶、哌嗪、2-乙酰基吡啶、N-苄基哌嗪、喹啉、吗啉等。

[0183] 上述酰胺化合物是分子中具有至少一个 $-C(=O)-N<$ 或 $-C(=S)-N<$ 键的化合物,可以举出但不限于例如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙酰胺、丙酰胺、苯甲酰胺、乙酰苯胺、苯甲酰苯胺、N-甲基乙酰苯胺、N,N-二甲硫基甲酰胺、N,N-二甲基-N,N'-(对二甲氨基)苯甲酰胺、N-亚乙基-N-甲基-8-喹啉羧基酰胺、N,N-二甲基烟酰胺、N,

N-二甲基甲基丙烯酰胺、N-甲基邻苯二甲酰亚胺、N-苯基邻苯二甲酰亚胺、N-乙酰基-ε-己内酰胺、N,N,N',N'-四甲基邻苯二甲酰胺、10-乙酰基吩噻嗪、3,7-双(二甲氨基)-10-苯甲酰基吩噻嗪、10-乙酰基吩噻嗪、3,7-双(二甲氨基)-10-苯甲酰基吩噻嗪、N-乙基-N-甲基-8-喹啉羧基酰胺等;以及N,N'-二甲基脲、N,N'-二乙基脲、N,N'-二甲基亚乙基脲、N,N,N',N'-四甲基脲、N,N-二甲基-N',N'-二乙基脲、N,N-二甲基-N',N'-二苯基脲等直链状脲化合物。

[0184] 作为上述腈化合物,可以举出但不限于例如环氧丁烯(1,3-ブタジエンモノオキシド)、1,3-丁二烯氧化物(1,3-ブタジエンオキシド)、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧环己烷、1,2-环氧环十二烷、1,2-环氧癸烷、1,2-环氧二十烷、1,2-环氧庚烷、1,2-环氧十六烷、1,2-环氧十六烷、1,2-环氧十八烷、1,2-环氧辛烷、乙二醇二缩水甘油基醚、1,2-环氧十四烷、环氧己烷、环氧异丁烷、1,7-辛二烯环氧化物、2-苯基环氧丙烷、环氧丙烷、反式-均二苯代乙烯氧化物、氧化苯乙烯、环氧化1,2-聚丁二烯、环氧化亚麻子油、缩水甘油基甲醚、缩水甘油基正丁醚、缩水甘油基烯丙醚、缩水甘油基甲基丙烯酸酯、缩水甘油基丙烯酸酯等。

[0185] 作为上述肟化合物,可以举出但不限于例如丙酮肟、甲基乙基酮肟、二乙基酮肟、苯乙酮肟、二苯甲酮肟、苄基苯基甲酮肟、环戊酮肟、环己酮肟、苯甲醛肟等。

[0186] 上述(D)成分:极性化合物可以仅单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0187] 作为极性化合物,优选不具有活性氢的极性化合物,其中更优选胺化合物或醚化合物,进一步优选胺化合物。

[0188] 从本实施方式的制造方法中制备的氢化用催化剂组合物的制备初期和储藏后的氢化活性高、经氢化的含不饱和双键的化合物的制备制造时挤出机的过滤器堵塞性低的方面考虑,上述(D)成分与上述(A)成分的质量比(= (D)/(A))优选为0.01以上,从储藏稳定性或经济性的方面出发,优选为2以下。

[0189] 上述(D)成分与上述(A)成分的质量比(= (D)/(A))更优选为0.01~1的范围、进一步优选为0.015~0.50的范围、更进一步优选为0.020~0.30的范围、再进一步优选为0.015~0.30的范围。

[0190] (混合方法)

[0191] 本实施方式的氢化用催化剂组合物的制造方法中,根据需要利用特定的溶剂将上述的(A)成分、(B)成分和(C)成分、必要时的(D)成分混合。

[0192] 本实施方式的氢化用催化剂组合物的制造方法中,从高氢化活性或者经氢化的含不饱和双键的化合物的制造时挤出机的低过滤器堵塞性的方面出发,至少对(A)成分施加剪切速度为1,000 (1/s)以上的剪切力。本说明书中,将其称为“施力工序”。

[0193] <施力工序>

[0194] 上述施力工序中,作为用于施加剪切力的装置,可以举出但不限于例如搅拌机、包含乳化机的均化器、或者泵等。

[0195] 从高氢化活性或者经氢化的含不饱和双键的化合物的制造时挤出机的低过滤器堵塞性的方面出发,剪切速度为1000 (1/s)以上、优选为3,000 (1/s)以上、更优选为10,000 (1/s)以上。

[0196] 此处所说的剪切速度是指,为了施加上述剪切力而使用的装置的剪切速度达到最大之处的剪切速度。

[0197] 例如,包括以恒定速度旋转的转子(旋转部)和定子(固定部)的装置的剪切速度(V_s)可以如下求出:将转子的圆周速度(V_u)除以转子与定子间的最小间隙(d),由此以(V_s (1/s) = V_u/d) 求出该剪切速度(V_s)。

[0198] 一般来说,越为外侧则转子的圆周速度越高,因此,若间隙(d)为恒定而不取决于装置内的部位,则将转子的最外周的圆周速度除以(d)而得到的值定义为本实施方式中的剪切速度。

[0199] 从高氢化活性或者经氢化的含不饱和双键的化合物的制造时挤出机的低过滤器堵塞性的方面考虑,施加剪切力的时间优选为5分钟以上72小时以内。更优选为20分钟以上48小时以内、进一步优选为2小时以内24小时以内。

[0200] 上述(A)成分为固体的情况下,优选利用剪切力细小地进行粉碎。

[0201] 从氢化用催化剂组合物的制备初期和储藏后的氢化活性高、经氢化的含不饱和双键的化合物的制备制造时挤出机的过滤器堵塞性低的方面考虑,在对上述(A)成分施加了剪切力后,优选将上述(A)成分与上述(B)成分混合。

[0202] 在添加上述(B)时,(A)成分为固体的情况下,从氢化活性及挤出机的过滤器堵塞性的方面出发,(A)成分的平均粒径优选为100 μm 以下。更优选为50 μm 以下、进一步优选为30 μm 以下、更进一步优选为15 μm 以下。

[0203] 需要说明的是,对施加剪切力时的(A)成分的状态没有特别限定,可以为液体状、固液混合状或者固体状中的任一种,从处理性的方面出发,优选液体状或固液混合状。

[0204] 本实施方式的氢化用催化剂组合物的制造方法中,从氢化用催化剂组合物的制备初期和储藏后的氢化活性高、经氢化的含不饱和双键的化合物的制备制造时挤出机的过滤器堵塞性低的方面考虑,更优选具有在上述(A)成分和上述(C)成分的混合物的存在下添加上述(B)成分并进行混合的工序。

[0205] 本实施方式的氢化用催化剂组合物的制造方法中,从氢化用催化剂组合物的制备初期和储藏后的氢化活性均高、经氢化的含不饱和双键的化合物的完成时挤出机的过滤器堵塞性低的方面考虑,更优选在对上述(A)成分和上述(C)成分的混合物实施施力工序后、或者在该施力工序中,具有添加上述(B)并将上述(A)成分、(B)成分、(C)成分混合的工序。

[0206] 本实施方式的氢化用催化剂组合物的制造方法中,从将制备初期和储藏后的氢化活性均提高、在经氢化的含不饱和双键的化合物的制备制造时可得到挤出机的低过滤器堵塞性的方面考虑,优选在对上述(A)成分、上述(C)成分和上述(D)成分的混合物实施施力工序后、或者在该施力工序中,具有添加上述(B)成分并将上述(A)成分、(B)成分、(C)成分以及(D)成分混合的工序。

[0207] 对于氢化用催化剂组合物,可以预先利用与被氢化物的反应体系不同的催化剂槽进行制备,之后导入后述的被氢化物存在的反应体系中,也可以分别向反应体系导入氢化用催化剂组合物的成分。

[0208] 利用本实施方式的制造方法得到的氢化用催化剂组合物由于储藏稳定性优异,因而适合于预先用不同的催化剂槽制备后导入反应体系中的方法。

[0209] 在被氢化物为共轭二烯系聚合物或共轭二烯与乙烯基芳香族烃的共聚物的情况下,该聚合物或共聚物通过以有机碱金属或有机碱土金属作为引发剂的活性阴离子聚合进行制造的情况下,在向氢化工序的反应体系导入氢化用催化剂组合物的成分时,聚合物或

共聚物的活性末端也可以部分或全部用作上述 (B) 成分。

[0210] 另外,在氢化前且作为被氢化物的聚合物或共聚物的聚合后,可以使活性末端部分或全部失活。

[0211] 在向反应体系分别导入氢化用催化剂组合物的成分的情况下,反应体系中存在过量部分的失活剂(该失活剂针对作为被氢化物的聚合物或共聚物的活性末端)时,它们也可以视为 (D) 成分、或者 (D) 成分的一部分。

[0212] 需要说明的是,在该情况下,上述的 (D) 成分与 (A) 成分的质量比 ($= (D) / (A)$) 可以通过将过量部分的失活剂视为 (D) 成分来算出。

[0213] 预先用与被氢化物的反应体系不同的催化剂槽进行氢化用催化剂组合物的制造的情况下的气氛可以为惰性气体气氛,也可以为氢气气氛。

[0214] 制造温度以及氢化用催化剂组合物的储藏温度优选为 $-50^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的范围、更优选为 $-20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

[0215] 氢化用催化剂组合物的制造所需要的时间还因制造温度而异,在 25°C 的温度条件下,为几秒 $\sim$ 60天、优选为1分钟 $\sim$ 20天。

[0216] 在预先用与被氢化物的反应体系不同的催化剂槽进行氢化用催化剂组合物的制造的情况下,关于构成氢化用催化剂组合物的 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分以及 (D) 成分,以溶解于惰性有机溶剂中的溶液的形式使用时容易操作,是合适的。

[0217] 在以溶液形式使用时所使用的惰性有机溶剂可使用与氢化反应的任何参与体均不反应的溶剂。优选为与氢化反应中使用的溶剂相同的溶剂。

[0218] 在预先用与被氢化物的反应体系不同的催化剂槽进行氢化用催化剂组合物的制造的情况下,将所制备的氢化用催化剂组合物输送至收纳有被氢化物的氢化反应器(氢化槽)中,从氢化活性高的方面出发,此时优选在氢气气氛下进行。

[0219] 从氢化活性高及抑制氢化聚合物的黄变化的方面出发,输送时的温度优选 $-30^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度、更优选为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

[0220] 另外,从氢化活性高的方面出发,氢化用催化剂组合物优选在即将对被氢化物进行氢化反应前进行添加。

[0221] 用于表现出高氢化活性和氢化选择性的各成分的混合比例以成分 (B) 的金属摩尔数与成分 (A) 的金属 (Ti) 摩尔数的比例(下文中为 Metal (B) / Metal (A) 摩尔比) 计优选为约 20 以下的范围。

[0222] 通过以 Metal (B) / Metal (A) 摩尔比 $= 0.5 \sim 10$ 的范围的方式选择成分 (A) 与成分 (B) 的混合比例,氢化用催化剂组合物的氢化活性提高,因此该摩尔比是最合适的。

[0223] 在被氢化物为由活性阴离子聚合得到的活性聚合物的情况下,由于活性末端作为还原剂发挥作用,因此在将具有活性末端的聚合物氢化时,可以达到上述最佳的 Metal (B) / Metal (A) 摩尔比,从更长时间的稳定的氢化反应的方面出发,更优选预先用各种具有活性氢和/或卤素的化合物使活性末端失活。

[0224] 作为上述具有活性氢的化合物,可以举出但不限于例如水和甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、4-庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、月桂醇、烯丙醇、环己醇、环戊醇、苯甲醇等醇类;苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、对烯丙基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、二甲苯酚、二氢蒽

醌、二羟基香豆素、1-羟基蒽醌、间羟基苯甲醇、间苯二酚、4,4',4''-亚甲基三苯酚等酚类。

[0225] 另外,作为酸,可以举出但不限于例如乙酸、丙酸、丁酸、异乙酸、戊酸、己酸、庚酸、十氢化萘酸、十四烷酸、硬脂酸、山嵛酸、苯甲酸等有机羧酸等。

[0226] 另外,作为具有卤素的化合物,可以举出但不限于例如苄基氯、三甲基甲硅烷基氯化物(溴化物)、叔丁基甲硅烷基氯化物(溴化物)、氯(溴)甲烷、氯(溴)乙烷、氯(溴)丙烷、氯(溴)代正丁烷等。

[0227] 它们可以仅单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0228] [氢化用催化剂组合物]

[0229] 如上所述,使用(A):二茂钛化合物;(B):含有选自由Li、Na、K、Mg、Zn、Al、Ca元素组成的组中的至少一种以上元素的化合物;和(C):不饱和化合物,至少对上述(A)施加剪切速度为1000(1/s)以上的剪切力,并将上述(A)、(B)、(C)混合,由此得到氢化用催化剂组合物。

[0230] [使用了氢化用催化剂组合物的氢化方法]

[0231] 利用本实施方式的制造方法制备的氢化用催化剂组合物可以在对作为具有烯键式不饱和双键的全部化合物的被氢化物进行氢化的工序中使用。

[0232] 例如,还可以适用乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯等及它们的异构体等脂肪族烯烃;环戊烯、甲基环戊烯、环戊二烯、环己烯、甲基环己烯、环己二烯等脂环式烯烃;苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等单体类;不饱和脂肪酸及其衍生物、不饱和液态低聚物等分子中含有至少一个烯键式不饱和双键的低分子聚合物等。

[0233] 另外,利用本实施方式的制造方法制备的氢化用催化剂组合物还可以适用于共轭二烯系聚合物、共轭二烯与烯烃单体的共聚物中的、烯键式不饱和双键的选择性氢化。

[0234] 此处所说的选择性氢化是指,对共轭二烯系聚合物、共轭二烯与烯烃单体的共聚物的共轭二烯部分的烯键式不饱和双键选择性地氢化,例如,在使用乙烯基芳香族化合物作为上述烯烃单体的情况下,是指芳香环的碳-碳双键实质上不被氢化。

[0235] 共轭二烯系聚合物、共轭二烯与烯烃单体的共聚物的烯键式不饱和双键的选择性氢化物作为弹性体或热塑性弹性体在工业上有用。

[0236] 在上述被氢化物为共轭二烯系聚合物或共轭二烯的共聚物的情况下,作为该共轭二烯,一般可以举出具有4~约12个碳原子的共轭二烯。作为该共轭二烯,可以举出但不限于例如1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯等。

[0237] 从工业上能够有利地展开、可得到物性优异的弹性体的方面考虑,优选1,3-丁二烯、异戊二烯。

[0238] 丁二烯部分的微观结构有1,2键和1,4键(顺式+反式),但本实施方式的氢化用催化剂组合物可以对任一者定量地进行氢化。

[0239] 另外,异戊二烯部分在1,2键、3,4键的侧链和1,4键(顺式+反式)的主链有烯键式不饱和键,但由本实施方式的制造方法得到的氢化用催化剂组合物均可以定量地进行氢化。

[0240] 通过本实施方式的氢化用催化剂组合物所氢化的化合物的结构和氢化率可以利用¹H-NMR进行测定。

[0241] 根据使用了利用本实施方式的制造方法制备的氢化用催化剂组合物的氢化方法,

可以使丁二烯部分的1,2键、1,4键以及异戊二烯部分的1,2键、3,4键的侧链特别选择性地氢化。

[0242] 作为被氢化用催化剂组合物所氢化的共轭二烯系聚合物的主要成分,在选择了1,3-丁二烯的情况下,特别为了从低温至室温使弹性体弹性得以表现,对被氢化物来说,作为丁二烯单元部分的微观结构,1,2键的量优选为8%以上、更优选为20%以上、特别优选的范围为30%~80%。

[0243] 另外,作为将利用氢化用催化剂组合物进行氢化的被氢化物的共轭二烯系聚合物的主要成分,在选择了异戊二烯的情况下,出于同样的理由,对被氢化物来说,作为异戊二烯单元的微观结构,1,4键的量优选为50%以上、更优选为75%以上。

[0244] 为了充分发挥出仅选择性地将被氢化物的共轭二烯单元的不饱和双键氢化的效果、得到工业上有用且价值高的弹性体或热塑性弹性体,作为被氢化物,特别优选共轭二烯与乙烯基芳香族烃的共聚物。

[0245] 作为能够与共轭二烯共聚的乙烯基芳香族烃,可以举出但不限于例如苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯基乙烯、N,N-二甲基对氨基乙基苯、N,N-二乙基对氨基乙基苯等。特别是,从聚合的容易性及经济性的方面出发,优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。

[0246] 作为上述共轭二烯与乙烯基取代芳香族烃的共聚物,由于可提供工业价值高的氢化共聚物,丁二烯/苯乙烯共聚物、异戊二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/异戊二烯/苯乙烯共聚物等是合适的,但不仅限于此。这些共轭二烯与乙烯基取代芳香族烃的共聚物可以为无规、嵌段、递变嵌段共聚物等的任一种,没有特别限定。

[0247] 若利用由本实施方式的制造方法制备的氢化用催化剂组合物并选择后述的优选氢化条件,则实质上不发生该共聚物中的乙烯基取代芳香族烃单元的碳-碳双键(芳香环)的氢化。

[0248] 使用了利用本实施方式的制造方法制备的氢化用催化剂组合物的氢化反应优选通过使被氢化物在溶解于惰性有机溶剂的溶液中与氢接触而进行。

[0249] 此处所说的“惰性有机溶剂”是指溶剂与氢化反应的任何参与体均不反应的有机溶剂。

[0250] 作为惰性有机溶剂,可以举出但不限于例如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷等脂肪族烃类;环己烷、环庚烷、环庚烷等脂环式烃类;二乙醚、四氢呋喃等醚类。这些可以仅单独使用一种,也可以作为混合物使用两种以上。

[0251] 另外,仅限于在所选择的氢化条件下芳香族双键不被氢化时也可以使用苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烃。

[0252] 氢化反应一般通过下述方式实施:将上述被氢化物溶液在氢气或惰性气氛下保持于特定的温度,在搅拌下或不搅拌的条件下添加氢化用催化剂组合物,接着导入氢气并加压至特定压力。惰性气氛是指例如氮、氩、氦、氙等与氢化反应的任何参与体均不反应的气氛。若为空气气氛或氧气气氛,则由于会氧化氢化催化剂组合物、引起失活,因而不是优选的。

[0253] 利用本实施方式的制造方法制备的氢化用催化剂组合物由于储藏稳定性优异,因而适合于将被氢化物和氢化用催化剂组合物连续供给至进行氢化反应的反应器的氢化方

法(连续氢化)。

[0254] 另外,利用本实施方式的制造方法制备的氢化用催化剂组合物也可以使用以分批方式进行氢化的方法。

[0255] 关于氢化工序中的氢化用催化剂组合物的添加量,以成分(A)的摩尔量换算,相对于被氢化物100g,优选0.001毫摩尔~20毫摩尔的范围。

[0256] 若为该添加量范围,在被氢化物为共轭二烯与乙烯基取代芳香族烃的共聚物的情况下,可以将烯键式不饱和双键优先氢化,实质上不发生共聚物中的芳香环的双键的氢化,因而可实现极高的氢化选择性。

[0257] 以成分(A)的摩尔量换算,即使氢化用催化剂组合物的添加量相对于被氢化物100g为超过20毫摩尔的量,也可以进行氢化反应,但使用所需量以上的氢化用催化剂组合物并不经济,并且氢化反应后的氢化用催化剂组合物的去除、脱灰复杂等等,在工序上不利。

[0258] 另外,关于在所选择的条件下使聚合物的共轭二烯单元的不饱和双键定量氢化的氢化用催化剂组合物的优选添加量,以成分(A)的摩尔量换算,相对于被氢化物100g可以使用0.01毫摩尔~5毫摩尔。

[0259] 氢化反应优选将气态的氢导入氢化反应槽中。

[0260] 氢化反应更优选在搅拌下进行,由此可以使所导入的氢足够迅速地与被氢化物接触。

[0261] 氢化反应通常在0℃~200℃的温度范围实施。

[0262] 若小于0℃,则氢化速度变慢,需要大量的氢化用催化剂组合物,因而不经济;另外在超过200℃的温度下,容易并发副反应或分解、凝胶化,氢化用催化剂组合物还有可能失活,氢化活性降低,因而不优选。

[0263] 更优选的温度范围为20℃~180℃。

[0264] 氢化反应中使用的氢的压力优选为1kgf/cm²~100kgf/cm²。

[0265] 若小于1kgf/cm²,则氢化速度变慢,氢化率变得不充分。若压力超过100kgf/cm²,则在升压的同时氢化反应几乎完成,会引起不必要的副反应或凝胶化,因而不优选。

[0266] 更优选的氢化氢气压力为2kgf/cm²~30kgf/cm²,根据与氢化用催化剂组合物添加量等的关系选择最佳氢气压力。实质上,随着上述氢化用催化剂组合物量变少,氢气压力优选选择高压侧来实施。

[0267] 另外,氢化反应时间通常为几秒~50小时。

[0268] 根据所期望的氢化率,在上述范围内适当选择氢化反应时间和氢化压力。

[0269] 通过上述氢化工序,烯烃化合物的烯键式不饱和双键、共轭二烯系共聚物和共轭二烯与乙烯基芳香族烃的共聚物中的烯键式不饱和双键可根据目的得到任意的氢化率。

[0270] 在利用由本实施方式的制造方法制备的氢化用催化剂组合物进行氢化反应后,通过蒸馏、沉淀等化学或物理手段可以容易地从含有氢化物的溶液中分离氢化物。

[0271] 特别是在被氢化物为聚合物的情况下,可以根据需要由进行了氢化反应的聚合物溶液除去氢化用催化剂组合物的残渣,从溶液中分离出氢化后的聚合物。

[0272] 作为分离的方法,例如可以举出以下方法:向氢化后的反应液中加入丙酮或醇等对于氢化聚合物为不良溶剂的极性溶剂,使聚合物沉淀而进行回收的方法;在搅拌下将氢

化后的反应液投入热水中后,与溶剂一起蒸馏回收的方法;或者直接加热反应液将溶剂蒸馏除去的方法;等等。

[0273] 实施例

[0274] 下面,举出具体的实施例和比较例来详细说明本发明,但本发明不限于以下实施例。

[0275] 首先,下面示出在实施例、比较例中进行的评价方法。

[0276] [评价方法]

[0277] <氢化率>

[0278] 实施例1~18、实施例21~34和比较例1~8、比较例11~13分批进行氢化,实施例19~20、实施例35~36、比较例9~10、比较例14~15进行连续氢化。

[0279] 在全部实施例、比较例中,按照Ti量为150ppm的方式,对后述的氢化用的聚合物溶液添加氢化用催化剂组合物,利用下述NMR对以氢气压力5kgf/cm²、90℃、停留时间30分钟的条件进行氢化反应时的氢化率进行了测定。

[0280] 对于在制备氢化用催化剂组合物后随即(初期)使用的情况、和制备后在30℃保存30天后使用的情况这两者进行了评价。

[0281] 氢化率高时判断为良好,将99.5%以上记为◎,将99.0%以上且小于99.5%记为○,将97.0%以上且小于99.0%记为△,将小于97%记为×

[0282] (NMR:氢化率的测定方法)

[0283] 共轭二烯中的不饱和基团的氢化率是利用核磁共振光谱解析(NMR)在下述条件下测定的。

[0284] 氢化反应后,使其在大量的甲醇中沉淀,由此回收氢化聚合物,接下来进行丙酮提取、真空干燥,进行¹H-NMR测定。

[0285] 测定设备:JNM-LA400(JEOL制造)

[0286] 溶剂:氘代氯仿

[0287] 测定样品:将后述氢化用的聚合物氢化前后的抽样物

[0288] 样品浓度:50mg/mL

[0289] 观测频率:400MHz

[0290] 化学位移基准:TMS(四甲基硅烷)

[0291] 脉冲延迟:2.904秒

[0292] 扫描次数:64次

[0293] 脉冲宽度:45°

[0294] 测定温度:26℃

[0295] <挤出机的过滤器堵塞性>

[0296] 在上述氢化率的测定中使用的、利用制备后随即(初期)的氢化用催化剂组合物进行了氢化反应后的氢化聚合物中,相对于氢化聚合物100质量份,添加了3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯0.3质量份作为稳定剂。

[0297] 在汽提用的水中添加20ppm的 α -(对壬基苯基)- ω -羟基聚(氧乙烯)的二氢二烯磷酸酯与单氢二烯磷酸酯的混合物(聚(氧乙烯)的氧化乙烯单元的平均值为9~10)作为团粒(crumb)化剂,以90℃~98℃的温度进行汽提,去除溶剂。

[0298] 进行了溶剂去除后的槽内的上述汽提后的浆料中的聚合物浓度为约5质量%。

[0299] 接下来,将上述得到的团粒状聚合物的水分散体即浆料送至旋转式筛,得到含水率为约45质量%的含水团粒。将该含水团粒送至单螺杆挤出机型脱水机,得到经脱水的聚合物。

[0300] 其后,将上述得到的聚合物(氢化聚合物)供给至双螺杆一级排气口挤出机,以料筒温度220℃、螺杆转速200转/分钟、排气口的压力约200mmHg绝对压力的条件挤出,并进行干燥。

[0301] 此时,直至安装于挤出机前端部的200目的过滤器堵塞、压力达到20kgf/cm²以上为止的时间长时,判断为经济上良好,按照以下的基准进行评价。

[0302] 3小时以上为良好,记为◎;2小时以上且小于3小时其次良好,记为○;1小时以上且小于2小时再次良好,记为△;小于1小时为差,记为×。

[0303] 下面示出在实施例和比较例中制备的氢化用催化剂组合物的构成成分。

[0304] [(A)成分]

[0305] ((A-1):双(η(5)-环戊二烯)钛二(对甲苯基)的合成)

[0306] 向具备搅拌机、滴液漏斗以及回流冷凝器的1L容量的三口烧瓶(下文中,有时记为装置)中加入无水乙醚200mL。

[0307] 用干燥氮气干燥装置,将锂金属丝碎片17.4g(2.5摩尔)剪落至烧瓶中,在室温下少量滴加乙醚300mL、对溴甲苯171g(1摩尔)的溶液后,在回流下缓慢地加入全部量的对溴甲苯的乙醚溶液。

[0308] 反应终止后,在氮气气氛下过滤反应溶液,得到无色透明的对甲苯基锂溶液。

[0309] 向用干燥氮气置换后的具备搅拌机、滴液漏斗的2L三口烧瓶中加入双(η(5)-环戊二烯)二氯化钛99.6g(0.4摩尔)以及无水乙醚500mL。

[0310] 在搅拌下于室温将之前合成的对甲苯基锂的乙醚溶液滴加约2小时。

[0311] 在空气中滤除反应混合物,用二氯甲烷清洗不溶部分后,将滤液和清洗液合并,在减压下除去溶剂。

[0312] 将残留物溶解于少量的二氯甲烷中后,加入石油醚进行重结晶。

[0313] 将所得到的结晶滤除,使滤液再次浓缩,重复上述操作,得到双(η(5)-环戊二烯)二(对甲苯基)钛。

[0314] 收率为87%。

[0315] 所得到的结晶为橙黄色针状,对于甲苯、环己烷的溶解性良好,熔点为145℃,元素分析值:C,80.0、H,6.7、Ti,13.3。

[0316] ((A-2):双(η(5)-环戊二烯)二(苯基)钛的合成)

[0317] 不使用上述(A-1)中使用的对溴甲苯而使用溴苯157g(1摩尔)。其他条件与上述(A-1)同样地进行合成,得到苯基锂。

[0318] 使用该苯基锂,通过与上述(A-1)同样的工序得到双(η(5)-环戊二烯)二苯基钛。生成量为120g(收率90%)。所得到的结晶为橙黄色针状,对于甲苯、环己烷的溶解性稍好,熔点为147℃,元素分析值:C,79.5、H,6.1、Ti,14.4。

[0319] ((A-3):双(η(5)-环戊二烯)二(3,4-二甲苯基)钛的合成)

[0320] 不使用上述(A-1)中使用的对溴甲苯而使用4-溴邻二甲苯(1摩尔)。其他条件与上

述(A-1)同样地进行合成,得到双(η (5)-环戊二烯)二(3,4-二甲苯基)钛。收率为83%。所得到的结晶为黄色针状结晶,对于甲苯、环己烷的溶解性良好,熔点为155℃,元素分析值:C, 80.6、H, 7.2、Ti, 12.2。

[0321] (A-4):双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二氯化钛)

[0322] 使用了使日本精化株式会社制造的试剂在二氯甲烷中重结晶而得到的物质。

[0323] [(B)成分]

[0324] (B-1):直接使用三乙基铝:己烷溶液(东曹阿克苏社制造)。

[0325] (B-2):在惰性气氛下对仲丁基锂:己烷溶液(关东化学试剂)进行过滤,使用黄色透明的部分。

[0326] [(C)成分]

[0327] (C-PB):使用了聚丁二烯Ricon142(Ricon社制造、侧链的烯键式不饱和双键量相对于全部烯键式不饱和双键量的比率为0.55、数均分子量4000)。

[0328] (C-1):月桂烯

[0329] (C-2):异戊二烯

[0330] (C-3):1,7-辛二烯

[0331] [(D)成分]

[0332] (D-1):四氢呋喃

[0333] (D-2):N,N,N',N'-四甲基乙二胺

[0334] [实施例1~20]、[比较例1~10]

[0335] 如下制备氢化用催化剂组合物。

[0336] 实施例1~15、实施例18~20以及比较例1~10中,按照下述表1所示的比例将(A)成分、(C)成分以及(D)成分混合,对于它们,使用下述装置并根据下述条件施加2小时剪切力,其后添加(B)成分,接着施加30分钟剪切力。

[0337] 实施例16中,按照下述表1所示的比例,对于(A)成分和(C)成分,使用下述装置并根据下述条件施加2小时剪切力,其后添加(B)成分,接着施加30分钟剪切力,其后添加(D)成分,接着施加30分钟剪切力。

[0338] 实施例17中,按照下述表1所示的比例,对于(A)成分,使用下述装置并根据下述条件施加2小时剪切力,其后添加(B)成分,接着施加30分钟剪切力,其后添加(C)成分和(D)成分,接着施加30分钟剪切力。

[0339] (实施例1~4、7、9~20中使用的施加剪切力的装置和条件)

[0340] 均化器:HOMO MIXER MARKII (PRIMIX株式会社、商品名、0.2kW)

[0341] 处理量:成分(A)的浓度为4质量%的环己烷溶液1.5kg

[0342] 转速:1200rpm、剪切速度:3500(1/s)

[0343] (实施例5中使用的施加剪切力的装置和条件)

[0344] 均化器:HOMO MIXER MARKII (PRIMIX株式会社、商品名、0.2kW)

[0345] 处理量:成分(A)的浓度为4质量%的环己烷溶液1.5kg

[0346] 转速:12000rpm、剪切速度:35000(1/s)

[0347] (实施例6、8中使用的施加剪切力的装置和条件)

[0348] 乳化分散机:CAVITRON CD1010(大平洋机工株式会社、商品名、7.5kW)

- [0349] 处理量:成分(A)的浓度为4质量%的环己烷溶液100kg
- [0350] 转速:5000rpm、剪切速度:51600 (1/s)
- [0351] (比较例1~10中使用的施加剪切力的装置和条件)
- [0352] 乳化分散机:HOMODISPER (PRIMIX株式会社、商品名、0.2kW)
- [0353] 处理量:成分(A)的浓度为4质量%的环己烷溶液2.5kg
- [0354] 转速:600rpm、剪切速度:126 (1/s)
- [0355] [实施例21~36]、[比较例11~15]
- [0356] 如下制造氢化用催化剂组合物。
- [0357] 实施例21~28、实施例31~36以及比较例11~15中,按照下述表2所示的比例将(A)成分、(C)成分以及(D)成分混合,对于它们,使用下述装置并根据下述条件施加2小时剪切力,其后添加(B)成分,接着施加30分钟剪切力。
- [0358] 实施例29中,按照下述表2所示的比例,对于(A)成分和(C)成分,使用下述装置并根据下述条件施加2小时剪切力,其后添加(B)成分,接着施加30分钟剪切力,其后添加(D)成分,接着施加30分钟剪切力。
- [0359] 实施例30中,按照下述表2所示的比例,对于(A)成分,使用下述装置并根据下述条件施加2小时剪切力,其后添加(B)成分,接着施加30分钟剪切力,其后添加(C)成分和(D)成分,接着施加30分钟剪切力。
- [0360] (实施例21~23、25、27~36中使用的施加剪切力的装置和条件)
- [0361] 均化器:HOMO MIXER MARKII (PRIMIX株式会社、商品名、0.2kW)
- [0362] 处理量:成分(A)的浓度为4质量%的环己烷溶液1.5kg
- [0363] 转速:1200rpm、剪切速度:3500 (1/s)
- [0364] (实施例24中使用的施加剪切力的装置和条件)
- [0365] 均化器:HOMO MIXER MARKII (PRIMIX株式会社、商品名、0.2kW)
- [0366] 处理量:成分(A)的浓度为4质量%的环己烷溶液1.5kg
- [0367] 转速:12000rpm、剪切速度:35000 (1/s)
- [0368] (实施例26中使用的施加剪切力的装置和条件)
- [0369] 乳化分散机:CAVITRON CD1010 (大平洋机工株式会社、商品名、7.5kW)
- [0370] 处理量:成分(A)的浓度为4质量%的环己烷溶液100kg
- [0371] 转速:5000rpm、剪切速度:51600 (1/s)
- [0372] (比较例11~15中使用的施加剪切力的装置和条件)
- [0373] 乳化分散机:HOMODISPER (PRIMIX株式会社、商品名、0.2kW)
- [0374] 处理量:成分(A)的浓度为4质量%的环己烷溶液2.5kg
- [0375] 转速:600rpm、剪切速度:126 (1/s)
- [0376] [氢化用的聚合物]
- [0377] 如下制备氢化用的聚合物。
- [0378] (苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的聚合)
- [0379] 向高压釜中加入环己烷400kg、苯乙烯单体15kg和正丁基锂110g及四氢呋喃2.5kg在搅拌下于60℃聚合3小时,接下来加入1,3-丁二烯单体70kg,在60℃聚合3小时。
- [0380] 最后添加苯乙烯单体15kg,在60℃聚合3小时。

[0381] 用水使活性末端失活。

[0382] 所得到的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物为完全嵌段共聚物,苯乙烯含量为30质量%,丁二烯单元的1,2-乙烯基键含量为45mol%,利用GPC(聚苯乙烯换算分子量)测定的重均分子量为约6万。

[0383] 上述苯乙烯含量、丁二烯单元的1,2-乙烯基键含量通过上述氢化率的测定中使用的NMR进行测定。

[0384] 下述表1、表2中,分别示出了聚合物的氢化率及挤出机的过滤器堵塞性的评价。

[0385] [表1]

[0386]

	氢化用催化剂组合物							剪切速度 (1/s)	评价结果			
	(A)		(B)		(C)		(D) 相对于(A)的 质量比 (%)		聚合物的氢化率			
	种类	(mmol)	种类	(mmol)	种类	相对于(A)的 质量比 (%)			种类	30天后		
											初期	挤出机的 过滤器堵塞性
实施例	1	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	-	○	△	△
	2	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	○	○	○
	3	A-2	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	○	○	○
	4	A-3	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	○	○	○
	5	A-3	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	◎	◎	◎
	6	A-3	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	◎	◎	◎
	7	A-4	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	◎	◎	○
	8	A-4	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	◎	◎	◎
	9	A-1	0.015	B-2	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	◎	◎	◎
	10	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.2	◎	○	○
比较例	11	A-4	0.015	B-2	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	◎	○	◎
	12	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	◎	○	◎
	13	A-1	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	◎	◎	◎
	14	A-2	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	◎	◎	◎
	15	A-3	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	◎	◎	◎
	16	A-3	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	◎	○	◎
	17	A-3	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	◎	○	○
	18	A-4	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	◎	◎	◎
	19	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	○	○	○
	20	A-4	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	◎	◎	◎
比较例	1	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	○	△	×
	2	A-2	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	○	△	×
	3	A-3	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	○	△	×
	4	A-4	0.015	B-1	0.0375	C-PB	4	D-2	0.5	○	△	×
	5	A-1	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	○	○	×
	6	A-2	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	○	○	×
	7	A-3	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	○	○	×
	8	A-4	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	×	×	×
	9	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	△	×	×
	10	A-4	0.015	B-2	0.0375	C-PB	2	D-2	0.2	×	×	×

[0387]

[表 2]

		氢化用催化剂组合物								剪切速度 (1/s)	评价结果		
		(A)		(B)		(C)		(D)			聚合物的氢化率		挤出机的 过滤器堵塞性
种类	(mmol)	种类	(mmol)	种类	相对于(A) 的质量比 (%)	种类	相对于(A) 的质量比 (%)	初期	30天后				
实施例	21	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	-	○	△	○		
	22	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	○	○	○		
	23	A-3	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	○	○	○		
	24	A-3	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	◎	○	◎		
	25	A-4	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	○	○	○		
	26	A-4	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	◎	○	○		
	27	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-1	4	D-1	○	△	○		
	28	A-1	0.015	B-2	0.0375	C-1	2	D-1	◎	○	◎		
	29	A-1	0.015	B-2	0.0375	C-1	2	D-1	◎	○	○		
	30	A-1	0.015	B-2	0.0375	C-1	2	D-1	○	○	○		
	31	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-2	2	D-1	○	△	○		
	32	A-1	0.015	B-2	0.0375	C-3	2	D-1	○	○	◎		
比较例	33	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-2	◎	○	○		
	34	A-4	0.015	B-2	0.0375	C-1	2	D-2	◎	○	◎		
	35	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	○	△	○		
	36	A-4	0.015	B-2	0.0375	C-1	2	D-2	◎	○	○		
	11	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	-	△	×	×		
	12	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	○	△	×		
	13	A-4	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	○	△	×		
	14	A-1	0.015	B-1	0.0375	C-1	2	D-1	△	△	×		
	15	A-4	0.015	B-2	0.0375	C-1	2	D-2	×	×	×		

[0388] 需要说明的是,表1、表2中,(A)成分:(A-1)~(A-4)、(B)成分:(B-1)、(B-2)、(C)成分:(C-PB)、(C-1)~(C-3)、(D)成分:(D-1)、(D-2)如下所示。

[0389] (A)成分

[0390] (A-1):双(η(5)-环戊二烯)二(对甲苯基)钛

[0391] (A-2): 双(η (5)-环戊二烯)二(苯基)钛

[0392] (A-3): 双(η (5)-环戊二烯)二(3,4-二甲苯基)钛

[0393] (A-4): 双(η (5)-1,3-二甲基环戊二烯)二氯化钛

[0394] (B) 成分

[0395] (B-1): 三乙基铝

[0396] (B-2): 仲丁基锂

[0397] (C) 成分

[0398] (C-PB): 聚丁二烯

[0399] (C-1): 月桂烯

[0400] (C-2): 异戊二烯

[0401] (C-3): 1,7-辛二烯

[0402] (D) 成分

[0403] (D-1): 四氢呋喃

[0404] (D-2): N,N,N',N'-四甲基乙二胺

[0405] 可知: 在使用实施例1~36中制备的氢化用催化剂组合物的情况下, 氢化活性高, 可以降低经氢化的聚合物的制造时挤出机的过滤器堵塞性。

[0406] 本申请基于2012年10月24日向日本国专利局提交的日本专利申请(日本特愿2012-235006)和(日本特愿2012-235009), 以参考的形式将其内容引入本说明书。

[0407] 工业实用性

[0408] 利用本发明的氢化用催化剂组合物的制造方法得到的氢化用催化剂组合物作为用于制造用作聚丙烯或聚乙烯的改性剂的氢化聚合物化合物的氢化工序中所用的氢化用催化剂组合物具有工业实用性。