



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 162 472** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 C 19/02, C 08 F 4/614, B 01 J 37/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

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

(21), (22) Заявка: 98118139/04, 02.10.1998
(24) Дата начала действия патента: 02.10.1998
(30) Приоритет: 03.10.1997 IT MI 97 A 002249
(46) Дата публикации: 27.01.2001
(56) Ссылки: EP 434469A3, 26.06.1991. RU 2079511 C1, 10.10.1996. EP 544304 A1, 02.06.1993. US 4501857 A, 26.02.1985. WO 96/18655 A1, 20.06.1996.
(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка 5/2, ООО
"Союзпатент", Высоцкой Н.Н.

(71) Заявитель:
ЭНИКЕМ С.п.А. (IT)
(72) Изобретатель: МАЗИ Франческо (IT),
САНТИ Роберто (IT), ЛОНГИНИ Джанфранко
(IT), ВАЛЛЬЕРИ Андреа (IT)
(73) Патентообладатель:
ЭНИКЕМ С.п.А. (IT)

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОНЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОНЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57)
Описывается каталитическая композиция для селективного гидрирования олефиновых двойных связей, содержащая продукт реакции между (A) по меньшей мере одним моноциклопентадиенильным комплексом переходного металла, имеющим следующую общую формулу (I): $(R)M(R^1)(R^2)(R^3)$, где M выбирают из титана, циркония и гафния, предпочтительно титана; R является анионом, содержащим η^5 -циклопентадиенильное кольцо, координированное с M; R^1 , R^2 или R^3 - органическая или неорганическая группа

анионной природы, связанная σ -связью с M; и (B) по меньшей мере одним металлоорганическим соединением магния, имеющим следующую формулу (II): $Mg(R^4)_n(R^5)_{(2-n)}$, где R^4 и R^5 являются линейной алифатической углеводородной группой, имеющей 1 - 20 атомов углерода; n - десятичное число между 0,5 и 2,0. Описываются также способ ее получения и способ гидрирования олефиноненасыщенных соединений. Технический результат - повышение активности каталитической композиции и упрощение процесса способа гидрирования. 3 с. и 22 з.п. ф-лы, 2 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 162 472** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 C 19/02, C 08 F 4/614, B**
01 J 37/00

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **98118139/04, 02.10.1998**
(24) Effective date for property rights: **02.10.1998**
(30) Priority: **03.10.1997 IT MI 97 A 002249**
(46) Date of publication: **27.01.2001**
(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka 5/2, OOO
"Sojuzpatent", Vysotskoj N.N.

(71) Applicant:
EhNIKEM S.p.A. (IT)
(72) Inventor: **MAZI Franchesko (IT),**
SANTI Roberto (IT), LONGINI Dzhanfranko
(IT), VALL'ERI Andrea (IT)
(73) Proprietor:
EhNIKEM S.p.A. (IT)

(54) **CATALYTIC COMPOSITION FOR HYDROGENATION OF OLEFINICALLY UNSATURATED COMPOUNDS, METHOD OF PREPARATION THEREOF, AND METHOD OF HYDROGENATION OF OLEFINICALLY UNSATURATED COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: organic synthesis. SUBSTANCE: catalytic composition for selective hydrogenation olefinic double bonds contains reaction product of (i) at least one monocyclopentadienyl complex of transition metal having general formula $(R)M(R^1)(R^2)(R^3)$, wherein M is selected from titanium, zirconium, and hafnium; R is anion including η^5 -cyclopentadienyl ring coordinated to M; R^1, R^2 , and R^3 are organic or inorganic

anionic-nature groups linked to M through σ -bonds and (ii) at least one organomagnesium compound having general formula $Mq(R^4)_n(R^5)_{(2-n)}$, wherein R^4 and R^5 are linear aliphatic groups with 1 to 20 carbon atoms and n is decimal number between 0.5 and 2.0. Method of preparing such composition and hydrogenation method are also described. EFFECT: increased composition activity and simplified hydrogenation process. 25 cl, 2 tbl, 13 ex

Настоящее изобретение относится к способу и катализатору селективного гидрирования олефиноненасыщенных соединений.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу селективного гидрирования мономерных или полимерных ненасыщенных соединений, содержащих по меньшей мере одну олефиновую двойную связь, и к катализатору на основе циклопентадиенильных производных металлов 4-й группы Периодической таблицы элементов, который может быть использован в упомянутом способе.

Гидрирование ненасыщенных субстратов представляет собой технологию, которую широко применяют для получения продуктов, которые могут быть использованы в различных областях: от пищевой промышленности до промышленности по производству пластмасс и т.п. Для гидрирования олефиновых двойных связей (восстановления посредством водорода) известно несколько методов, в большинстве из которых применяют газообразный водород в присутствии соответствующего катализатора. Последний обычно содержит переходный металл, как правило металл 10-й группы Периодической таблицы элементов, т.е. Ni, Pd или Pt. Если они присутствуют в гидрированном субстрате в виде примесей, они могут вызвать явление старения или в случае пищевых продуктов - токсикологические проблемы.

Известны также катализаторы гидрирования на основе других переходных металлов, обладающие меньшими недостатками по сравнению с вышеперечисленными катализаторами, но при этом они обладают меньшей каталитической активностью.

Заслуживающий внимания аспект касается гидрирования полимерных ненасыщенных субстратов, например таких, которые получены полимеризацией или сополимеризацией диенов с сопряженными двойными связями. Эти полимеры имеют в полимерной цепи двойные олефиновые связи, которые могут быть использованы для возможной вулканизации, но если их оставить неизменными, они могут сделать материал неустойчивым, в особенности к окислению. Кроме того, при гидрировании этих полимеров можно получить материалы, отличающиеся от обычных каучуков, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности.

В частности, могут быть использованы блок-сополимеры, полученные, исходя из диенов с сопряженными двойными связями и из винилзамещенных ароматических углеводородов, (в особенности стирола) в невулканизированной форме в виде термопластичных эластомеров или в виде ударопрочных прозрачных полимеров или в виде модификаторов стироловых смол и олефиновых смол. Вследствие присутствия в полимерной цепи ненасыщенных двойных связей вышеуказанные блок-сополимеры обладают низким сопротивлением окислению, озоновым и атмосферным старением. Указанное представляет собой серьезный недостаток при их использовании.

Устойчивость может быть в значительной степени увеличена путем селективного

гидрирования олефиновых двойных связей вышеприведенных сополимеров.

Известные способы гидрирования полимеров, имеющих олефиновые двойные связи, основаны на использовании: (1) гетерогенных катализаторов на носителе, которые состоят из инертных материалов (например, диоксида кремния, оксида алюминия, угля), на которые осаждают металл, например никель, платину, палладий или подобные металлы, и (2) катализаторов без носителя, полученных путем взаимодействия металлоорганического соединения никеля, кобальта, титана или подобных металлов с восстановителем, например алюминийорганическим или литийорганическим соединением.

Гетерогенные катализаторы на носителе (1) по сравнению с катализаторами без носителя (2) обладают преимуществом, состоящим в их большей активности. Это преимущество является важным, так как оно позволяет использовать более мягкие условия гидрирования и меньшее количество катализатора.

В патенте США N 4501857 описывается способ гидрирования "неживых" полимеров (без активных центров), который осуществляют в присутствии (A) бис-циклопентадиенильного производного титана и (B) по меньшей мере одного производного литийорганического соединения, при этом молярное отношение атомов лития к атомам титана составляет от 0,1 до 100.

В EP-A-434469 описан каталитический состав, который содержит (a) по меньшей мере, одно бис-циклопентадиенильное производное титана и (b) по меньшей мере одно соединение, выбранное из соединений, имеющих общую формулу (i) $M^1(AIR^1R^2R^3R^4)$ и (ii) $M^1(MgR^5R^6R^7)$, где M^1 выбирают из лития, натрия и калия. Соединение (i) может быть получено путем взаимодействия органического соединения щелочного металла с металлоорганическим производным алюминия, тогда как соединение (ii) может быть получено путем взаимодействия органического соединения щелочного металла с оксидом магния.

В EP-A-601953 описан способ гидрирования, который осуществляют в присутствии катализатора, имеющего общую формулу $Cr_2Ti(PhO)_2$ или $Cr_2Ti(CH_2PPh_2)_2$, где Cr представляет собой C_5H_5 .

Вышеприведенные металлоценовые катализаторы известной области техники характеризуются присутствием двух групп циклопентадиенильного типа, координированных с атомом титана. В соответствии с указанным обычно полагают, что активные каталитические разновидности состоят из стабилизированного комплекса титана, обладающего низкой степенью окисления. Однако эти катализаторы имеют такие каталитические активности и прочность (средний срок службы катализатора во время гидрирования), которые все же являются неподходящими для обычных промышленных процессов, для которых во многих случаях необходимо применение больших количеств металла, что приводит к последующему значительному загрязнению гидрированного продукта. Такое случается в частности тогда,

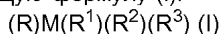
когда растворитель, в котором осуществляют процесс гидрирования, представляет собой алифатический углеводород, например циклогексан или гептан, который, с другой стороны, является предпочтительным в качестве растворителя вследствие большей летучести и меньшей токсичности по сравнению с ароматическими углеводородами.

Кроме того, также наблюдалось, что когда в качестве катализаторов гидрирования применяли вышеуказанные бис-циклопентадиенильные комплексы, параллельно происходила в значительной степени реакция изомеризации ненасыщенных углеводородов, включающих полимеры, особенно с разветвленной цепью, что приводило временами к получению высокого процентного содержания продукта, отличающегося от желательного продукта. Это в свою очередь приводило к получению двойного недостатка, состоящего в снижении селективности и увеличении трудностей при отделении нежелательных продуктов.

Заявитель нашел каталитический состав, который может быть применен при селективном гидрировании олефиновых двойных связей и с помощью которого можно преодолеть упомянутые выше недостатки, так как его можно получить простым путем, и он обеспечивает получение значительно более высоких каталитических активностей по сравнению с каталитическими активностями применяемых до сих пор катализаторов.

В соответствии с этим настоящее изобретение относится к каталитическому составу, являющемуся эффективным при селективном гидрировании олефиновых двойных связей, содержащему продукт реакции между:

(А) по меньшей мере одним циклопентадиенильным комплексом переходного металла, имеющим следующую общую формулу (I):



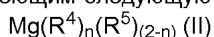
где М выбирают из титана, циркония и гафния, предпочтительно титана;

Р является анионом, содержащим η^5 -циклопентадиенильное кольцо,

координированное с М; и каждый R^1 , R^2 или R^3 независимо представляет собой органическую или неорганическую группу анионной природы, связанную σ -связью с М и, в частности, может быть гидридом, галогенидом, C_1 - C_8 -алкильной группой, C_3 - C_{12} -алкилсилильной группой, C_5 - C_8 -циклоалкильной группой, C_6 - C_{10} -арильной группой, C_1 - C_8 -алкоксильной группой, C_1 - C_8 -карбоксильной группой, C_2 - C_{10} -диалкиламидной группой и C_4 - C_{20} -алкилсилиламидной группой;

причем вышеприведенное соединение (I) является твердым, поддерживается на носителе или диспергировано в инертной жидкой среде; и

(В) по меньшей мере одним металлоорганическим соединением магния, имеющим следующую формулу (II):



где R^4 является алифатической или ароматической углеводородной группой, имеющей от 1 до 20 атомов углерода;

R^5 является галогеном или группой, например R^4 , и "n" представляет собой десятичное число между 0,5 и 2,0, предпочтительно 2.

Второй аспект настоящего изобретения относится к способу получения упомянутого катализатора, включающему, в частности, приведение вышеуказанных соединений, имеющих формулы (I) и (II), в контакт и взаимодействие друг с другом, предпочтительно в присутствии жидкой среды в качестве разбавителя.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к способу селективного гидрирования олефиновых двойных связей мономерных или полимерных олефиноненасыщенных субстратов, включающий приведение упомянутого субстрата в контакт и взаимодействие с водородом при соответствующих давлении и температуре в присутствии упомянутого катализатора и предпочтительно в инертном разбавителе, который обычно является растворителем субстрата, подлежащего гидрированию.

Как описывалось выше, соединение (I) при образовании каталитического состава настоящего изобретения может быть в твердой форме, возможно в порошковой форме, или может поддерживаться на инертном твердом веществе, например таком, как диоксид кремния, оксид алюминия или силикоалюминаты, обычно в гранулированной или порошковой форме или предпочтительно оно может быть диспергировано в инертной жидкой среде или в виде многофазной системы, когда соединение (I) является нерастворимым в упомянутой жидкости, или в виде гомогенного раствора, когда растворителем соединения, имеющего формулу (I), является жидкость.

Перед загрузкой реагентов в реакционный сосуд может быть также введен разбавитель. По отношению к соединениям, имеющим формулу (I) и (II), он должен быть инертным. Разбавитель предпочтительно выбирают из алифатических или циклоалифатических насыщенных углеводородов, имеющих от 3 до 15 атомов углерода, и соответствующих смесей. Типичными примерами таких разбавителей являются пропан, бутан, н-гексан, н-пентан, изопентан, н-гептан, октаны, деканы, циклопентан, различно алкилированные циклопентаны, циклогексан, различно алкилированные циклогексаны. Предпочтительным разбавителем является циклогексан.

Соединениями, имеющими формулу (I), которые образуют компонент (А) катализатора в соответствии с настоящим изобретением, являются моноциклопентадиенильные комплексы титана, циркония или гафния, т.е. соединения, содержащие только один

η^5 -циклопентадиенильный анион, координированный с атомом этих металлов. Соединения этого типа, а также способы их получения являются известными и определены более конкретно как соединения, в которых металл М координирован производным с R анионной группой, формально посредством извлечения H^+ -иона из циклопентадиенильного кольца, из молекулы циклопентадиенила, индена или флуорена как таковой или замещен в одном

или нескольких атомах углерода молекулярного скелета (включен или не включен в цикlopentadienильное кольцо). Обычными заместителями являются галогены, в особенности хлор или фтор, C₁₋₈-алкильные или силилалкильные группы или C₆-C₁₀-арильные или арилоксигруппы, или C₁-C₈-алкоксильные группы, необязательно галогенированные или кондензированные с одним или несколькими другими ароматическими или алифатическими кольцами, как в случае, например, 4,5-бензоинденила. Типичными, но не ограничительными примерами такой R группы являются цикlopentadienильная, инденильная 4,5,6,7-тетрагидроинденильные группы, в особенности пентаметилциклопентадиенильная.

Заместители R¹, R² и R³ в комплексе, имеющем формулу I, формально могут быть идентифицированы как неорганические или органические анионы, которые связаны с металлом M, по меньшей мере частично, ковалентной связью σ-типа, которая известна специалистам в области химии переходных металлов. Эти группы вследствие их доступности и устойчивости предпочтительно выбирают независимо друг от друга из галогенидов, карбоксилатов, амидов, алколятов и β-дикетонатов. Более предпочтительно три группы R¹, R² и R³ являются одинаковыми и их выбирают, например, из хлорида, бромиды, ацетата, трифторацетата, версатата, бутилата и пропилата, диметиламида, диэтиламида. Кроме того, в соответствии с настоящим изобретением две группы, выбранные из R¹, R² и R³, или также все три группы, могут быть присоединены друг к другу с образованием ди- или трианиона, связанного с металлом M, образуя по меньшей мере одну циклическую структуру. В конечном счете в сферу формулы (I) включены также комплексы, в которых одна из групп R¹, R² или R³ представляет собой группу, связанную с металлом M посредством гетероатома, выбранного из O, S, N, P, и в то же время связанную с цикlopentadienильной группой R посредством ковалентного мостика, который может также содержать двухвалентные группы алкиленового, ариленового или силиленового типа. Типичные примеры таких мостиковых комплексов и примеры методов синтеза представлены, например, в заявке на европейский патент 416815. Другие методы синтеза комплексов, имеющих формулу (I), описаны в специализированной литературе данной области.

В зависимости от природы групп R¹, R² и R³ растворимость комплекса в реакционном разбавителе может заметно изменяться. Органические группы, например алколяты или карбоксилаты, повышают растворимость этих комплексов в алифатических углеводородах. Однако было найдено, что в определенных случаях в конце реакции компонентов (A) и (B) или в любом случае после контактирования катализатора с водородом образованная составная часть имеет твердый вид и находится в форме тонкодисперсных частиц в суспензии в инертном разбавителе, который также

образует жидкую среду, в которой предпочтительно происходит процесс гидрирования.

Типичными, но не ограничительными примерами соединений, имеющих формулу (I), которые могут быть использованы для образования каталитического состава настоящего изобретения, являются соединения, указанные ниже:

- (η⁵-C₅H₅)TiCl₃, (η⁵-THInd)TiCl₃,
- (η⁵-Ind)Ti(NMe₂)₃,
- [Me₂Si(η⁵-Ind)(CH₂CH₂O)]TiCl₂, (η⁵-Flu)TiCl₃,
- [Me₂Si(η⁵-C₅Me₄)(NBu^t)]TiCl₂,
- (η⁵-C₅Me₅)TiCl₃, (η⁵-C₅Me₅)TiMeCl₂,
- (η⁵-C₅H₅)TiCl₂Me, (η⁵-THInd)Ti(OMe)₃,
- (η⁵-Ind)Ti(OMe)₃, (η⁵-Ind)TiCl₃,
- (η⁵-C₅H₅)TiCl₂Ph,
- [Ph₂Si(η⁵-Ind)(CH₂COO)]TiCl₂,
- (η⁵-C₅Me₅)TiCl₂Ph,
- [η⁵-(1,2-(Me)₂THInd)]TiCl₃, (η⁵-Flu)Ti(OBu)₃,
- [η⁵-(1,2-(Me)₂Ind)]TiCl₃, (η⁵-THInd)Ti(OBu)₃,
- [o-xen(η⁵-Ind)(CH₂O)]TiCl₂,
- (η⁵-C₅Me₅)Ti(OBu)₃,
- (η⁵-C₅H₅)TiCl(OCOPh)₂,
- (η⁵-C₅Me₅)TiPh(Cl)₂,
- (η⁵-C₅Me₅)Ti[OCO(CH₂)^mMe]₃,
- (η⁵-C₅Me₅)Ti(OPh)₃,
- (η⁵-C₅H₅)Ti[OCO(CH₂)^mMe]₃,
- (η⁵-Ind)Ti(OCOCF₃)₃,
- (η⁵-C₅Me₅)Ti(OCOMe)₃,
- (η⁵-Ind)Ti(OCOMe)₃,
- (η⁵-C₅H₅)Ti(Oxalix-3-arene),
- (η⁵-C₅H₅)Ti(OCOMe)₃,
- (η⁵-Flu)Ti[OCO(CH₂)^mMe]₃,
- (η⁵-THInd)Ti(OCOCF₃)₃,
- (η⁵-C₅H₅)TiCl^{1,5}(OCOCHEt(CH₂)₃Me)_{1,5},
- (η⁵-THInd)Ti(OCOMe)₃,
- (η⁵-C₅Me₅)Ti(OCOCHEt(CH₂)₃Me)₃,
- [η⁵-(1-Me³Si)Ind]TiCl₃,
- [η⁵-(1,3-(CF₃)₂C₅H₃)]Ti(OCOMe)₃,
- (η⁵-C₅Me₅)Ti(OCOCF₃)₃.

В вышеприведенных формулах использованы следующие сокращения: Me = метил, Bu = бутил, Ind = инденил, THInd = 4,5,6,7-тетрагидроинденил. Flu = флуоренил, Ph = фенил, Et = этил. Индекс "m" в формулах означает целое число между 1 и 16.

В соответствии с настоящим изобретением для получения в конце приготовления каталитического состава на носителе вышеприведенные комплексы, имеющие формулу (I), могут быть использованы в чистой форме или могут поддерживаться на инертной твердой среде, состоящей, например, из пористого неорганического твердого вещества, например диоксида кремния, оксида алюминия, силикоалюминатов, возможно дегидратированных и активированных в соответствии с известными в данной области методами, или состоящей из полимерного органического твердого вещества, например полистирола.

В соответствии с особым аспектом настоящего изобретения компонент (A) настоящего каталитического состава получают

путем контактирования комплекса, имеющего формулу (I), где R^1 , R^2 и R^3 отличаются от алкила или арила, с органическим соединением лития, предпочтительно алкиллития или ариллития.

Предпочтительными органическими соединениями лития являются метиллитий, фениллитий и бензиллитий, в особенности фениллитий. Для получения компонента (A) могут быть также выгодно использованы другие ариллитиевые соединения, в которых фенильное кольцо замещено C_{1-C_6} -алифатическими группами.

Предпочтительными комплексами, имеющими формулу (I), в этом частном аспекте являются такие, в которых группами R^1 , R^2 и R^3 являются хлоридные группы.

Органическое соединение лития и комплекс, имеющий формулу (I), приводят в контакт в таких пропорциях, чтобы атомное отношение Li/M находилось между 1 и 8, предпочтительно между 1,5 и 4. Реакция предпочтительно происходит в инертной жидкой среде, например такой, как алифатический углеводород, при температурах не выше чем 100°C , предпочтительно между 10 и 40°C , в течение времени между 5 и 30 минутами.

Магнийорганические производные, имеющие формулу (II), выбирают обычно из алкилмагниевых галогенидов, известных как соединения Гриньяра (реактивы Гриньяра), и диалкилмагниевых соединений. Обе группы соединений являются известными и опубликовано множество методов их получения. Многие из этих магниевых соединений являются коммерческими продуктами, обычно в форме раствора инертного алифатического углеводорода. Из металлоорганических соединений магния, подходящих для получения каталитического состава настоящего изобретения, предпочтительными являются диалкилмагниевые соединения, т.е. соединения, имеющие формулу (II), где как R^4 , так и R^5 выбирают из линейных или разбавленных $C_{1-C_{16}}$, предпочтительно $C_{1-C_{10}}$ -алкилов. Типичными примерами диалкилмагниевых соединений являются ди-н-бутилмагний, диизобутилмагний, диизопропилмагний, бутилизобутилмагний, дициклогексилмагний, бутилоктилмагний и соответствующие смеси.

Что касается магниевое соединения, имеющего формулу (II), которое образует компонент (B) настоящего каталитического состава, то его добавляют к реакционной среде предпочтительно в форме раствора в алифатическом или циклоалифатическом углеводородном растворителе, например в циклогексане.

В соответствии с предпочтительным вариантом настоящего изобретения реакция между компонентами (A) и (B) для образования каталитического состава происходит в присутствии модификатора (C), состоящего из полярного апротонного органического соединения, предпочтительно имеющего от 2 до 30 атомов углерода, которое обладает активирующей и стабилизирующей функцией каталитического центра. Соединения этого типа также известны как основания Льюиса и включают различные группы алифатических или ароматических органических соединений, содержащих по

меньшей мере один гетероатом, выбранный из N, P, O, S, As и Se.

Предпочтительными модификаторами (M) являются простые эфиры, например такие, как диметиловый эфир, диэтиловый эфир, ди-н-пропиловый эфир, диизопропиловый эфир, ди-н-бутиловый эфир, ди-вторбутиловый эфир, ди-трет-бутиловый эфир, дифениловый эфир, метилэтиловый эфир, этилбутиловый эфир, бутилвиниловый эфир, анизол, этилфениловый эфир, этиленгликольдиметиловый эфир, этиленгликольдибутиловый эфир, диэтиленгликольдиметиловый эфир, диэтиленгликольдиэтиловый эфир, диэтиленгликольдибутиловый эфир, полиэтиленгликольдиметиловый эфир, полиэтиленгликольдиэтиловый эфир, полиэтиленгликольдибутиловый эфир, тетрагидрофуран, альфа-метокситетрагидрофуран, простые эфиры 2-гидроксиметилтетрагидрофурана, пиран, диоксан, ди(тетрагидрофуран)пропан. В вышеприведенном списке эфиров термин "бутил" относится ко всем возможным изомерам, т.е. н-бутилу, изобутилу и трет-бутилу. В особенности предпочтительными являются циклические простые эфиры, например тетрагидрофуран или пиран и простые ди- или полиэфиры, например $C_{1-C_{20}}$ -эфиры этиленгликоля и диэтиленгликоля, и еще более предпочтительными являются C_{1-C_4} -эфиры гликоля и диэтиленгликоля.

В предпочтительном варианте молярное отношение магниевое соединения, имеющего формулу (II), к моноциклопентадиенильному производному (I) составляет между 1:1 и 20:1, более предпочтительно между 2:1 и 10:1.

Молярное отношение металла M к модификатору (C) в случае присутствия последнего предпочтительно равно более чем 0,001. Это отношение более предпочтительно находится между 0,003 и 100; для значений отношения более 100 возможное выгодное влияние координационного соединения уже является незначительным. В особенности предпочтительные отношения составляют между 0,01 и 10,0.

Модификатор (C) может быть добавлен как таковой или предпочтительно в алифатическом или циклоалифатическом углеводородном растворе, более предпочтительно в смеси с компонентом (A). В последнем случае, если компонент (A) получают в результате реакции между соединением, имеющим формулу (I), предпочтительно, когда $M = Ti$, и алкил- или ариллитием, модификатор (C) предпочтительно вводят в каталитический состав вместе с литиевым соединением. Альтернативно модификатор (C) может быть введен в реакционную среду вместе с соединением, имеющим формулу (II), или он может быть отдельно разбавлен в растворителе, используемом для процесса гидрирования.

В соответствии с особым аспектом настоящего изобретения вышеуказанные компоненты (A), (B) и, необязательно, (C) приводят в контакт, и они взаимодействуют друг с другом в присутствии ароматического углеводорода, обычно смешанного с реакционным разбавителем. Такой ароматический углеводород присутствует

предпочтительно в таких количествах, чтобы получить молярное отношение к металлу М компонента (А) в диапазоне от 10 до 1000, и его выбирают из соединений, имеющих от 6 до 20 атомов углерода, например из таких, как толуол, ксилол, этилбензол, 6-додецилбензол, нафталин, тетрамин, бифенил, индан и их смеси.

При вышеприведенных условиях в конце контакта между реагентами предпочтительно образуется высокодисперсная суспензия темного цвета: от коричневого до пурпурно-коричневого. В зависимости от природы компонентов и реакционных условий сначала может образоваться гомогенный раствор, который затем превращается в суспензию.

Что же касается температуры и времени реакции между (А), (В) и, необязательно (С), то для получения катализатора настоящего изобретения они не являются в особенности решающими и находятся в широком диапазоне пределов. Однако предпочтительно, чтобы температура составляла между 0 и 100 °С, более предпочтительно между 20 и 70 °С. Время контакта между реагентами составляет от нескольких минут до нескольких часов, обычно более 3-х минут, более предпочтительно до 2-х часов.

Получение катализатора можно осуществлять в инертной атмосфере. Термин "инертная атмосфера" относится к атмосфере газов, которые не взаимодействуют с любой из присутствующих в реакционной среде примесей. Типичными примерами этих газов являются гелий, неон, аргон и соответствующие смеси. Альтернативно может быть также использован водород. Воздух и кислород не являются подходящими, потому что они окисляют или разлагают катализатор гидрирования, делая его неактивным. Азот также является неподходящим, так как он взаимодействует с активированной формой катализатора, разрушая ее.

В соответствии с другим вариантом настоящего изобретения каталитический состав может быть получен в присутствии ненасыщенного соединения, которое подлежит гидрированию. Последнее может само образовать растворитель, в котором осуществляют получение катализатора, или его можно смешать с инертным разбавителем описанного выше типа. В частности, особенно в случае неполимерных ненасыщенных соединений подлежащее гидрированию соединение может быть добавлено к компоненту (А) перед реакцией с компонентом (В) и возможным компонентом (С) полностью или частично. Альтернативно, ненасыщенное соединение добавляют после контактирования между (А) и (В), но перед введением водорода.

Настоящее изобретение также относится к способу гидрирования олефиновых двойных связей, присутствующих как в соединениях, имеющих низкую молекулярную массу, так и в ненасыщенных олигомерах или полимерах и сополимерах, предпочтительно полученных посредством (со)полимеризации диенов с сопряженными двойными связями, который включает приведение подлежащего гидрированию субстрата в контакт с водородом в инертном разбавителе в присутствии каталитического состава по п. 1

формулы изобретения в течение периода времени, достаточного для осуществления селективного гидрирования олефиновых двойных связей, по меньшей мере на 50%, предпочтительно по меньшей мере на 90%. Неполимерные субстраты, которые могут быть гидрированы в соответствии со способом настоящего изобретения, состоят из обычных алифатических и ароматических олефинов, имеющих от 2 до 30, предпочтительно от 4 до 25 атомов углерода, например этилена, пропилена, бутена, октена, циклогексена, циклогексадиена, ундецена, циклододекатетраена, норборнена, стирола (селективно гидрируемого до этилбензола), дивинилбензолов, диенов с сопряженными двойными связями, например бутадиена, изопрена, хлоропрена, диенов с несопряженными двойными связями, например этилиденнорборнадиена, 1,4-гексадиена и подобных соединений, производных ацетиленов, например ацетиленов, 2-бутина, 1-гексина. Подходящими в качестве субстратов в равной степени являются также производные олефинов и стирола, содержащие гетероатом, например такой, как галоген, в особенности хлор и фтор, кремний, бор, серу, кислород. Другие неполимерные ненасыщенные субстраты состоят, например, из сложных эфиров ненасыщенных жирных кислот, например линолевой или рицинолеиновой кислоты, эфиров ненасыщенных кислот с короткой цепью, например таких как акриловая, метакриловая, малеиновая или фумаровая кислота, виниловых эфиров алифатических или ароматических кислот, органических иминов (обычно также называемых основаниями Шиффа).

Гидрирование этих субстратов можно осуществлять в среде инертного разбавителя, или соединение гидрирует как таковое. Способ осуществляют в соответствующих реакторах под давлением водорода в диапазоне от 0,5 до 10 МПа, предпочтительно при температурах в диапазоне от 40 до 100 °С и в течение времени в интервале от 10 минут до нескольких часов в зависимости от подлежащего гидрированию соединения и от желательной степени гидрирования. Могут быть применены мягкие условия, например, если в диене с несопряженными двойными связями гидрируют первичную двойную связь, оставляя вторичную связь нетронутой.

Что касается реакции гидрирования (со)полимеров, то ее осуществляют при обычных условиях, (температура, давление водорода, растворитель) хорошо известных в данной области. Можно применять, например, температуры в диапазоне от 40 до 150 °С, предпочтительно от 70 до 130 °С, давления в диапазоне от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,2 до 5 МПа, при этом растворители (со)полимеров предпочтительно состоят из алифатических или циклоалифатических ненасыщенных углеводородов, имеющих от 6 до 15 атомов углерода, и их соответствующих смесей. Очевидно, что более высокие температуры и давления повышают скорость гидрирования.

В соответствии с одним вариантом раствор подлежащего гидрированию полимера загружают под атмосферой водорода в реактор гидрирования и затем добавляют дисперсию катализатора. После этого всю

смесь герметизируют с помощью водорода и доводят до желательной температуры. Когда гидрирование завершилось, гидрированный полимер извлекают в соответствии с известными методиками, которые включают, например, прямую перегонку растворителя, или коагуляцию полимера с осадителем, его извлечение и последующую сушку.

Каталитические составы, которые могут быть получены способом настоящего изобретения, являются активными при применении в процессе гидрирования в очень малых количествах, например в количестве до 10 ppm (част. на миллион) М относительно подвергаемого гидрированию субстрата, при этом отношение между молями металла М и олефиновыми двойными связями составляет до 1: 60000. Это является определенным преимуществом по сравнению с известными катализаторами данной области.

(Со)полимеры упомянутых выше диенов с сопряженными двойными связями включают гомополимеры диенов с сопряженными двойными связями, сополимеры различных диенов с сопряженными двойными связями и сополимеры, полученные путем сополимеризации по меньшей мере одного диена с сопряженными двойными связями по меньшей мере с одним олефином, сополимеризуемым с вышеуказанным диеном с сопряженными двойными связями.

Типичными примерами диенов с сопряженными двойными связями являются 1,3-бутадиен, изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2-метил-1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, 4,5-диэтил-1,3-октадиен и 3-бутил-1,3-октадиен. Для получения эластомеров, обладающих превосходными физико-химическими свойствами, в качестве промежуточных соединений являются в особенности пригодными изопрен и 1,3-бутадиен, более предпочтительно 1,3-бутадиен. Поэтому типичными примерами являются полибутадиен, полиизопрен и сополимеры бутадиена и изопрена.

Олефиновыми мономерами, которые могут быть использованы при сополимеризации вместе с перечисленными выше диенами, являются все ненасыщенные мономеры, сополимеризуемые с вышеприведенными диенами с сопряженными двойными связями, в особенности винилзамещенные ароматические углеводороды. Из них в особенности подходящими являются стирол, трет-бутилстирол, альфа-метилстирол, о-метилстирол, р-метилстирол, винилнафталин. В частности, наиболее пригодным винилароматическим соединением является стирол.

Типичными примерами блок-сополимеров, которые могут быть использованы в описанном выше способе гидрирования, являются такие, которые имеют общую формулу (В-Т-А-В)_мX и (А-Т-В)_мX, где В представляет собой полидиеновые блоки, которые являются одинаковыми или отличаются друг от друга, А является поливинилароматическим блоком, Т является статистическим сополимерным сегментом, состоящим из диеновых и винилароматических мономерных звеньев, Х представляет собой сочетающийся радикал с валентностью "m", "m" представляет собой целое число от 1 до 20, содержание сегмента

Т предпочтительно составляет до 40% по весу. Когда "m" равно 1, Х представляет собой остаток охлаждающего агента, например -Si-(CH₃)₃, в том случае, когда используют монохлортриметилсилан; когда "m" равно 2 или более, Х представляет собой остаток связующего вещества, например такого, как =Si(CH₃)₂ в случае диметилдихлорсилана, = Si(CH₃) в случае метилтрихлорсилана и =Si= в случае тетрахлорида кремния.

В вышеприведенных блок-сополимерах содержание винилзамещенных ароматических углеводородов составляет от 5 до 95%, предпочтительно между 10 и 60%. В вышеприведенных сополимерах содержание 1,2 или 3,4 звеньев полидиеновой фазы может изменяться от 10 до 80%, предпочтительно от 30 до 60% в зависимости от количества и типа винилового промотора, применяемого в синтезе исходного ненасыщенного полимера.

С помощью способа настоящего изобретения можно гидрировать как упомянутые выше блок-сополимеры стирола-диена, так и статистические сополимеры с линейной или разветвленной структурой, имеющие статистически распределенные в полимерной цепи мономеры и количество 1,2 или 3,4 звеньев в диапазоне от 10 до 80% по весу.

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

(Со)полимеры, которые могут быть использованы в способе гидрирования настоящего изобретения могут быть получены в соответствии с известными способами (со)полимеризации, описание которых может быть найдено в многочисленной специальной литературе в данной области.

Используя каталитический состав настоящего изобретения, можно осуществить гидрирование полимерных субстратов с неожиданно низким количеством металла (в особенности титана) относительно массы субстрата в разбавителе, состоящем из алифатического углеводорода, которое не обеспечивают обычные способы гидрирования, осуществляемые в гомогенной фазе с общепринятыми катализаторами.

Далее настоящее изобретение иллюстрировано следующими примерами, которые, однако никоим образом не ограничивают область самого изобретения.

Пример 1.

Гидрирование 1-октена Cr*Ti(OCOCF₃)₃

0,12 ммоль
(η⁵-пентаметилциклопентадиенил)-

титантрис(трифторацетата)
[Cr*Ti(OCOCF₃)₃] (полученного в соответствии с методом, описанным в заявке на патент Италии N М 197А00432), 20 мл безводного циклогексана, 0,03 мл 0,45 М раствора н-дибутилглима в безводном циклогексане и 0,54 мл 1 М Mg-(бутила)₂ в н-гептане (коммерческий продукт Aldrich (Олдрич); атомное отношение Mg/Ti = 4,5) загрузили в атмосфере аргона в концевую пробирку, снабженную магнитной мешалкой. Смесь выдержали в течение 2-х часов при комнатной температуре (раствор приобрел

очень темную окраску). Добавили 18,8 мл 1-октена (перегнанного и хранимого в молекулярных ситах). Полученную таким образом смесь перелили через сифон в автоклав, предварительно содержащийся под аргоном. Ее герметизировали водородом под давлением 5,06 МПа (50 атм) и путем нагрева с помощью масляной бани температуру довели до 60°C (внешняя температура). Активированный таким образом процесс гидрирования продолжили в течение 90 минут, при этом для сохранения давления при постоянном значении реакционную смесь поддерживали при перемешивании и непрерывной подаче водорода. В конце реакции перемешивание прекратили и смесь охладили до комнатной температуры. Посредством перегонки получили около 18 мл октана (газовая хроматография, анализ масс газовой хроматографией и анализ методом ядерного магнитного резонанса) при по существу завершенной реакции гидрирования.

Пример 2

Гидрирование транс-4-метил-2-пентена $\text{Cr}^*\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$

0,06 ммоль комплекса $\text{Cr}^*\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$, 10 мл безводного циклогексана, 0,015 мл 0,45 М раствора н-дибутилглима в безводном циклогексане и 0,27 мл 1 М $\text{Mg}(\text{бутила})_2$ в н-гептане (атомное отношение $\text{Mg}/\text{Ti} = 4,5$) загрузили в атмосфере аргона в концевую пробирку, снабженную магнитной мешалкой. Смесь выдержали в течение 2-х часов при комнатной температуре (раствор приобрел очень темную окраску). Добавили 30 ммоль (3,5 мл) транс-4-метил-2-пентена (перегнанного и хранимого в молекулярных ситах). В этот момент раствор перелили через сифон в автоклав, предварительно содержащийся под аргоном. Затем ее герметизировали водородом под давлением 2,53 МПа (25 ат) и осуществили ту же самую процедуру, которая описана выше в примере 1. Продукт реакции фильтровали и осуществили газо-хроматографический анализ оставшегося раствора. Получили смесь 2-метилпентана/транс-4-метил-2-пентена (весовое отношение 7/1). Результаты и условия процесса суммированы в таблице 1.

Пример 3.

Гидрирование 1-октена Cr^*TiCl_3

0,12 ммоль (η^5 -пентаметилциклопентадиенил)-трихлорида титана (Cr^*TiCl_3 ; коммерческий продукт Олдрич), 20 мл безводного циклогексана, 0,03 мл 0,45 М раствора н-дибутилглима в безводном циклогексане и 0,54 мл 1 М $\text{Mg}(\text{бутила})_2$ в н-гептане (атомное отношение $\text{Mg}/\text{Ti} = 4,5$) загрузили в атмосфере аргона в концевую пробирку, снабженную магнитной мешалкой. Смесь выдержали в течение 2-х часов при комнатной температуре (раствор приобрел очень темную окраску). Добавили 18,8 мл 1-октена (перегнанного и хранимого в молекулярных ситах; молярное отношение 1-октен/ $\text{Ti} = 1000$). В этот момент раствор перелили через сифон в автоклав, предварительно содержащийся под аргоном, и осуществили ту же самую процедуру, которая описана выше в примере 1. В конечном счете его охладили до комнатной температуры. Перегонкой получили около 18 мл октана (газовая хроматография, анализ масс газовой хроматографией и анализ

методом ядерного магнитного резонанса). Результаты и условия процесса суммированы в таблице 1.

Пример 4.

Восстановление 1-октена Cr^*TiCl_3 .

0,12 ммоль Cr^*TiCl_3 , 20 мл безводного циклогексана, 0,03 мл 0,45 М раствора н-дибутилглима в безводном циклогексане и 0,54 мл 1 М $\text{Mg}(\text{бутила})_2$ в н-гептане (атомное отношение $\text{Mg}/\text{Ti} = 4,5$) загрузили в атмосфере аргона в концевую пробирку, снабженную магнитной мешалкой. Смесь выдержали в течение 2-х часов при комнатной температуре (раствор приобрел очень темную окраску). Удалили 5 мл этого раствора и добавили 18,8 мл 1-октена (перегнанного и хранимого в молекулярных ситах; молярное отношение 1-октен/ $\text{Ti} = 4000$). В этот момент раствор перелили через сифон в автоклав, предварительно содержащийся под аргоном, и осуществили ту же самую процедуру, которая описана выше в примере 1. В конечном счете ее охладили до комнатной температуры. Перегонкой получили около 18 мл октана (анализы газовой хроматографией и методом ядерного магнитного резонанса). Результаты и условия процесса суммированы в таблице 1.

Пример 5.

Гидрирование 1-октена CrTiCl_3

0,12 ммоль (η^5 -циклопентадиенил) трихлорида титана (CrTiCl_3 ; коммерческий продукт Олдрич); 20 мл безводного циклогексана, 0,03 мл 0,45 М раствора н-дибутилглима в безводном циклогексане и 0,54 мл 1 М $\text{Mg}(\text{бутила})_2$ в н-гептане (атомное отношение $\text{Mg}/\text{Ti} = 4,5$) загрузили в атмосфере аргона в концевую пробирку, снабженную магнитной мешалкой. Смесь выдержали в течение 20 часов при комнатной температуре (раствор приобрел очень темную окраску). Добавили 18,8 мл 1-октена (перегнанного и хранимого в молекулярных ситах). В этот момент раствор перелили через сифон в автоклав, предварительно содержащийся под аргоном, и осуществили ту же самую методику, которая описана выше в примере 1. В конечном счете его охладили до комнатной температуры. Посредством перегонки получили около 18 мл октана и 0,4 мл 2-октена (газовая хроматография, анализ масс газовой хроматографией и анализ методом ядерного магнитного резонанса). Результаты и условия процесса суммированы в таблице 1.

Пример 6 (сравнительный).

Гидрирование 1-октена Cr_2TiCl_2 .

0,12 ммоль бис- (η^5 -циклопентадиенил) дихлорида титана (Cr_2TiCl_2 ; коммерческий продукт Олдрич), 20 мл безводного циклогексана, 0,03 мл 0,45 М раствора н-дибутилглима в безводном циклогексане и 0,54 мл 1 М $\text{Mg}(\text{бутила})_2$ в н-гептане (атомное отношение $\text{Mg}/\text{Ti} = 4,5$) загрузили в атмосфере аргона в концевую пробирку, снабженную магнитной мешалкой. Смесь выдержали в течение 20 часов при комнатной температуре. Добавили 18,8 мл 1-октена (перегнанного и хранимого в молекулярных ситах). В этот момент раствор перелили через сифон в автоклав, предварительно содержащийся под аргоном, и осуществили ту же самую процедуру, которая описана выше в примере 1. В конечном счете его охладили до комнатной температуры. Посредством

перегонки получили около 14 мл октана и 4 мл 2-октена (газовая хроматография, анализ масс газовой хроматографией и анализ методом ядерного магнитного резонанса). Результаты и условия процесса суммированы в таблице 1.

Пример 7.

А) Получение каталитического состава.

В 100 мл трубку Шленка под атмосферой аргона загрузили следующие продукты: 0,055 г (0,25 ммоль)

циклопентадиенилтитантрихлорида

(CpTiCl_3), 20 мл циклогексана и 0,28 мл (0,50 ммоль) 1,8 М раствора фениллития в смеси циклогексана/этилового эфира при соотношении компонентов в смеси 70:30, при этом получили атомное отношение Li/Ti , равное 2. Эту смесь выдержали в атмосфере аргона при температуре в диапазоне от 20 до 30°C в течение 15 минут.

В) Реакция гидрирования.

В двухлитровый стальной реактор типа реактора Буши загрузили 800 г, 12,5 мас. % полимерного раствора типа SBS (имеющего содержание винила 45%, состав в процентах стирол/бутадиен 30, 3/69, 7 по весу и молекулярную массу 56000), затем добавили 2 мл 1 М дибутилмагния в растворе н-гептана и при перемешивании в атмосфере водорода с помощью термостата установили температуру 70°C. В приготовленный таким образом реактор добавили полученный, как описывалось выше в (А), каталитический состав, при этом получили количество Ti , равное 120 част. на млн. в расчете на сухой полимер и отношение (олефиновые двойные связи/моли титана), равное 5160. Давление водорода в реакторе довели до значения 2,4 МПа и поддерживали при этом значении в течение всего процесса гидрирования путем непрерывной подачи дополнительного количества водорода для восполнения израсходованного за время реакции. После протекания реакции в течение 60 минут температуру в реакторе довели до 90°C. Ход реакции регулировали посредством измерения постепенного уменьшения в пробах, взятых из реактора, олефиновой ненасыщенности. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Пример 8 (сравнительный).

Реакцию гидрирования осуществили с применением тех же самых методик, катализатора и соотношений между реагентами, которые приведены в примере 7, с той лишь разницей, что во время приготовления реактора после введения полимерного раствора SBS дибутилмагний не добавляли. Результаты показаны в таблице 2.

Пример 9.

Реакцию гидрирования осуществили с применением тех же самых методик, катализатора и соотношений между реагентами, которые приведены в примере 7, с той лишь разницей, что во время гидрирования температуру довели от 70 до 90 °C через 30 минут после начала реакции, а не через 60 минут. Результаты показаны в таблице 2.

Пример 10.

А) Получение каталитического состава.

В 100 мл трубку Шленка под атмосферой аргона загрузили следующие продукты: 20 мл циклогексана, затем 0,74 мл (0,74 ммоль) 1 М дибутилмагния в растворе н-гептана, затем

добавили 2,7 мл раствора трихлорида циклопентадиенилтитана (CpTiCl_3) в THF, имеющего концентрацию 10 г/л комплекса (0,123 ммоль), получив при этом молярное отношение Mg/Ti около 6. Эту смесь выдержали в атмосфере аргона в течение 30 минут при температуре в диапазоне от 20 до 30°C.

В) Реакция гидрирования.

В 1 л стальной реактор типа реактора

Буши загрузили 400 г, 12,3 мас. % полимерного раствора типа SBS (имеющего содержание винила 46,9%, состав в процентах стирол/бутадиен 29,6/70,4 и молекулярную массу 48600) и при перемешивании в атмосфере водорода с помощью термостата установили температуру 130°C. В

приготовленный таким образом реактор добавили полученный, как описывалось выше в (А), каталитический состав, при этом получили количество титана, равное 120 част. на млн. в расчете на сухой полимер и отношение (олефиновые двойные связи/моли титана), равное 5160. Давление водорода в реакторе быстро довели до значения 2,4 МПа и поддерживали при этом значении в течение всего процесса гидрирования путем непрерывной подачи дополнительного количества водорода для восполнения израсходованного за время реакции.

Температуру поддерживали при 130°C и реакцию продолжали до полного гидрирования всех олефиновых ненасыщенностей полимера. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Пример 11.

А) Получение каталитического состава.

В 100 мл трубку Шленка под атмосферой аргона загрузили следующие продукты: 20 мл циклогексана, затем 0,14 мл 1,8 М фениллития в растворе циклогексана/этилового эфира, имеющем состав в процентах 70/30 (0,246 ммоль), при этом получили молярное отношение Li/Ti , равное 2. Затем добавили 2,7 мл 10 г/л раствора трихлорида циклопентадиенилтитана в THF (CpTiCl_3) (0,123 ммоль). Смесь выдержали при температуре в диапазоне от 20 до 30°C в течение около 15 минут, затем добавили 0,25 мл (0,25 ммоль) 1 М дибутилмагния в растворе н-гептана. Полученную таким образом реакционную смесь выдержали в течение еще 15 минут.

В) Реакция гидрирования.

Реакцию гидрирования осуществили с применением того же самого полимерного субстрата и той же самой методики, которая описана выше в примере 10 (В), с той лишь разницей, что в этом случае применяли каталитический состав, который приведен выше. Поэтому гидрирование осуществили с применением количества титана, равного 120 част. на млн. в расчете на сухой полимер, и при соотношении (олефиновые связи/моли титана), равном 5160. Полученные результаты показаны в таблице 2.

Очевидно, что в зависимости от проектов и технологий, доступных в этой области, возможны многочисленные варианты и модификации, которые тем не менее полностью включены в область настоящего изобретения.

Пример 12.

Гидрогенизация 1-октена с $\text{Cr}^*\text{Ti}/\text{OCOCH}_3/3$

Октен-1 подвергают гидрогенизации по той же методике и с применением тех же реагентов примера 1 вышеупомянутой заявки с той лишь разницей, что 0,12 ммоль $\text{Cr}^*\text{Ti}/\text{OSCOCH}_3/3$ (η^5 -пентаметилциклопентадиенил) триацетат титана /получаемый по методу, описанному в итальянской патентной заявке N M197A 00432, патенте Италии N 1289987/ используются в качестве компонента-катализатора /А/. По истечении 90 минут процесса гидрогенизации около 18 мл н-октана отгоняют из реакционной смеси с по существу качественной переработкой и без какой-либо изомеризации 1-октана, введенной первоначально.

Пример 13.

Гидрогенизация 1-октана с $\text{Cr}^*\text{Ti}/\text{OSCH}_2\text{CH}_3/3$ (η^5 -пентаметилциклопентадиенил) триэтилат титана

/II/ Приготовления (η^5 -пентаметилциклопентадиенил) триэтилат титана

К раствору 1,2 г /5,32 ммоль/ (η^5 -пентаметилциклопентадиенил) триметил титана / $\text{Cr}^*\text{Ti}/\text{CH}_3/3$, получаемого по методу, описанному в упомянутой итальянской патентной заявке N M197A 00432/ в 100 мл безводного н-гексана, охлажденного до примерно 0°C с ледяной баней, постепенно прикапывают избыточное количество 1,5 мл /26 ммоль/ безводного этанола в атмосфере инертного азота. Смесь постепенно доводят до комнатной температуры и оставляют при перемешивании на 3 часа. Растворитель затем выпаривают в вакууме до тех пор, пока объем смеси не составит примерно 20 мл. После охлаждения при -20°C в течение одной ночи и фильтрации получают 1,7 г целевого η^5 -пентаметилциклопентадиенил/тр изтилат титана в виде желтых кристаллов.

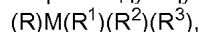
/II/ Гидрогенизация

Октен-1 гидрогенизируют по той же методике и с применением тех же реагентов, что и в примере 1 вышеупомянутой заявки с той лишь разницей, что 0,12 ммоль $\text{Cr}^*\text{Ti}/\text{OSCH}_2\text{CH}_3/3$ (η^5 -пентаметилциклопентадиенил) триэтилат титана /полученного в соответствии с описанной выше процедурой/ используют в качестве каталитического компонента /А/. После 90 минут процесса гидрогенизации примерно 18 мл н-октана отгоняют из реакционной смеси с по существу качественной переработкой и без изомеризации 1-октана, введенной первоначально.

Формула изобретения:

1. Каталитическая композиция для селективного гидрирования олефиновых двойных связей, содержащая продукт реакции между компонентом (А), представляющим собой циклопентадиенильный комплекс переходного металла 1V группы Периодической таблицы, который является твердым или диспергирован в виде суспензии или раствора в инертной жидкой среде, и компонентом (В) - металлоорганическим соединением магния, где в качестве циклопентадиенильного комплекса (А) композиция содержит моноциклопентадиенильный комплекс,

имеющий следующую формулу I:



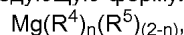
где М выбирают из титана, циркония и гафния, предпочтительно титана;

Р является анионом, содержащим

II - циклопентадиенильное кольцо, координированное с М;

R^1 , R^2 , R^3 - органическая или неорганическая группа анионной природы, связанная σ -связью с М;

в качестве (В) - соединение, имеющее следующую формулу II:



где R^4 и R^5 являются одинаковыми линейными алифатическими углеводородными группами, имеющими 1 - 20 атомов углерода;

п представляет собой десятичное число между 0,5 и 2,0.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что в соединении, имеющем формулу II, оба R^4 и R^5 являются линейными алифатическими углеводородными группами, имеющими 2 - 10 атомов углерода.

3. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что индекс n в формуле II п.1 равен 2.

4. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что в качестве инертной жидкой среды используют циклоалифатические C_3 - C_{15} насыщенные углеводороды.

5. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что компонент (А) получают путем приведения комплекса по п.1, имеющего формулу I, в контакт с ариллитием в таких пропорциях, чтобы атомное отношение Li/M находилось между 1 и 8, предпочтительно между 1,5 и 4, при температуре не выше 100°C в течение 5 - 30 мин.

6. Композиция по п. 5, отличающаяся тем, что в качестве органического соединения лития используют фениллитий.

7. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что молярное отношение (Mg/M) соединения магния, имеющего формулу II, к соединению, имеющему формулу I, находятся между 1 : 1 и 20 : 1.

8. Композиция по п. 7, отличающаяся тем, что металлом М в соединении, имеющем формулу I, является титан, и молярное отношение Mg/Ti находится между 2 : 1 и 10 : 1.

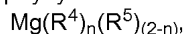
9. Способ получения каталитической композиции по любому из п.1 - 8, включающий контактирование друг с другом компонентом (А) и (В), где (А) циклопентадиенильный комплекс переходного металла 1V группы Периодической таблицы, который является твердым или диспергирован в виде суспензии или раствора в инертной жидкой среде; (В) металлоорганическое соединение магния, которые взаимодействуют в инертной жидкой среде при температуре 0 - 100°C, где в качестве компонента (А) используют моноциклопентадиенильный комплекс, имеющий формулу I $(\text{R})\text{M}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$, где М выбирают из титана, циркония и гафния, предпочтительно титана; Р является анионом, содержащим

η⁵-циклопентадиенильное кольцо,

координированное с M;

R¹, R², R³ - органическая или неорганическая группа анионной природы, связанная σ-связью с M;

в качестве (B) - соединение, имеющее формулу II:



где R⁴ и R⁵ являются одинаковыми линейными алифатическими углеводородными группами, имеющими 1 - 20 атомов углерода;

n представляет собой десятичное число между 0,5 и 2,0.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что пропорции между компонентами (A) и (B) являются такими, что соотношение между Mg и M находится между 1 и 20.

11. Способ по п.9, или 10, отличающийся тем, что инертную жидкую среду выбирают из циклоалифатических насыщенных углеводородов, имеющих 3 - 15 атомов углерода.

12. Способ по любому из пп.9 - 11, отличающийся тем, что компоненты (A) и (B) взаимодействуют в присутствии необязательного модификатора (C), состоящего из полярного апротонного органического соединения.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что модификатор (C) выбирают из органических простых эфиров, имеющих 2 - 30 атомов углерода.

14. Способ по п.12 или 13, отличающийся тем, что модификатор (C) выбирают из простых циклических эфиров и ди-С₁-С₄-алкиловых эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов 12 - 14, отличающийся тем, что модификатор (C) добавляют в смеси с компонентом (A) и реакция между компонентом (B) и смесью (A) и (C) происходит при температуре в диапазоне 20 - 70°C.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что компонент (A) получают путем реакции между соединением, имеющим формулу I, где M = Ti, и ариллитием, и модификатор (C) вводят в каталитическую композицию в смеси с соединением лития.

17. Способ по любому из пп.12 - 16,

отличающийся тем, что компоненты (A), (B) и необязательно (C) приводят в контакт, и они взаимодействуют в инертном разбавителе, который является растворителем для последующего процесса гидрирования.

5 18. Способ по любому из пп.12 - 17, отличающийся тем, что компоненты (A), (B) и необязательно (C) приводят в контакт, и они взаимодействуют в присутствии водорода.

10 19. Способ по любому из пп.12 - 17, отличающийся тем, что компоненты (A), (B) и необязательно (C) приводят в контакт, и они взаимодействуют в присутствии олефиноненасыщенного субстрата.

15 20. Способ по любому из пп.12 - 19, отличающийся тем, что упомянутую композицию не выделяют, а используют непосредственно в присутствии реакционного разбавителя.

21. Способ селективного гидрирования олефиновых двойных связей мономерного или полимерного олефиноненасыщенного субстрата, включающий приведение в контакт упомянутого субстрата с водородом, которые взаимодействуют в инертном растворителе в присутствии каталитической композиции, отличающийся тем, что взаимодействие осуществляют при соответствующем давлении и температуре в присутствии каталитической композиции по любому из пп.1 - 8 в течение периода времени, достаточного для селективного гидрирования по меньшей мере 50% олефиновых двойных связей.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что субстрат состоит из алифатических и ароматических олефинов, имеющих 2 - 30 атомов углерода.

23. Способ по п.21, отличающийся тем, что субстрат состоит из сополимера винилароматического соединения и диена с сопряженными двойными связями.

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что винилароматическим соединением является стирол и диен с сопряженными двойными связями выбирают из бутадиена и изопропена.

25. Способ по любому из пп.21 - 24, отличающийся тем, что гидрирование на неполимерных субстратах осуществляют под давлением водорода в диапазоне 0,5 - 10 МПа и при температуре в диапазоне 40 - 110°C, гидрирование на полимерных субстратах - при температуре в диапазоне 20 - 150°C и давлении водорода в диапазоне 0,1 - 10 МПа.

50

55

60

Т а б л и ц а 1

Гидрирование олефина (Т = 60°C, время = 90 мин, модификатор н-дибутилглим)

Пример	Комплекс	Молярное отношение двойные связи/Тi	Молярное отношение Mg/Ti	p ₁ гидриров. (МРа)	Олефин	Степень превращения соединения, %
1	[Cr*Ti(OCOCF ₃) ₃]	1000	4,5	5,06	1-октен	100, н-октан
2	[Cr*Ti(OCOCF ₃) ₃]	500	4,5	2,53	2-метилпент-1-ен	87,5, 2-метилпентан
3	[Cr*TiCl ₃]	1000	4,5	5,06	1-октен	100, н-октан
4	[Cr*TiCl ₃]	4000	4,5	5,06	1-октен	100, н-октан
5	[CrTiCl ₃]	1000	4,5	5,06	1-октен	98,2, н-октан
6	[Cr ₂ TiCl ₂]	1000	4,5	5,06	1-октен	78, н-октан

Т а б л и ц а 2

Гидрирование ненасыщенных полимерных субстратов в циклогексане

Пример	Катализатор	Температура (°C)	Субстрат	Степень гидрированных двойных превращен. связей, %		
				60 мин	120 мин	150 мин
7	CpTiCl ₃ +LiPh+Mg(Bu) ₂	70-90	SBS-1	59,2	89,8	98,6
8 (разл.)	CpTiCl ₃ +LiPh	70-90	SBS-1	9,4	10,6	11,2
9	CpTiCl ₃ +LiPh+Mg(Bu) ₂	70-90	SBS-1	75,3	88,1	93,1
10	CpTiCl ₃ +THF+Mg(Bu) ₂	130	SBS-2	95,5	98,8	-
11	CpTiCl ₃ +LiPh+THF+Mg(Bu) ₂	130	SBS-2	95,9	99,0	-

SBS-1: содержание винила = 45% стирол/бутадиен = 30,3/69,7 по весу, молекулярная масса = 56000
 SBS-2: содержание винила = 46,9% стирол/бутадиен = 29,6/70,4 по весу, молекулярная масса = 48600