

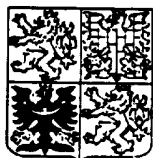
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 294

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1397-91

(22) Přihlášeno: 13. 05. 91

(30) Právo přednosti:
29. 05. 90 US 90/529807

(40) Zveřejněno: 19. 02. 92

(47) Uděleno: 17. 10. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 12. 95

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 8/04

C 08 F 2/42

C 08 F 297/02

C 08 C 19/02

C 08 C 19/44

(73) Majitel patentu:

Shell Internationale Research Maatschappij
B.V., The Hague, NL;

(72) Původce vynálezu:

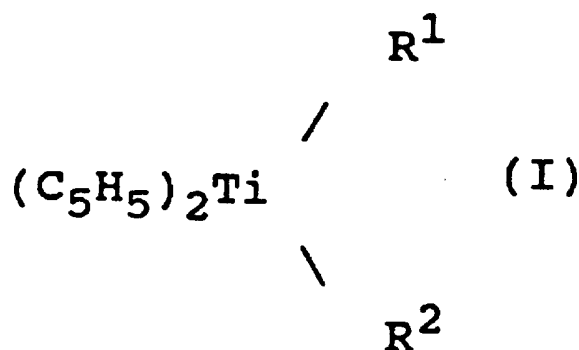
Chamberlain Linda Rae, Richmond, TX, US;
Gibler Carma Joleen, Houston, TX, US;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby hydrogenových
konjugovaných diolefinových polymerů
a kopolymerů**

(57) Anotace:

Způsob výroby hydrogenovaných konjugovaných diolefinových polymerů a kopolymerů spočívá v tom, že se přidavkem vodíku ukončí aktivní polymer získaný polymerací nebo kopolymerací nejméně konjugovaného diolefinu pomocí organokovového iniciátoru polymerace, kde kovem je lithium, ve vhodném rozpouštědle, a selektivně se hydrogenují nenasycené dvojné vazby v konjugovaných diolefinových skupinách ukončeného polymeru jeho stykem s vodíkem, pouze v přítomnosti alespoň jedné bis(cyklopentadienyl)titanové sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R^1 a R^2 jsou stejné nebo rozdílné a jsou zvoleny ze souboru sestávajícího z atomů halogenu, C_{1-8} alkylových skupin, alkoxyskupin, C_{6-8} aryloxyskupin, aralkylových skupin, cykloalkylových skupin, silylových skupin a karbonylové skupiny.



Způsob výroby hydrogenovaných konjugovaných diolefinových polymerů a kopolymerů

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu výroby selektivně hydrogenovaných konjugovaných diolefinových polymerů a kopolymerů. Vynález se zvláště týká takového způsobu, při kterém se používá hydrogenačního katalyzátoru na bázi titanu.

Dosavadní stav techniky

Hydrogenace nebo selektivní hydrogenace polymerů získaných z konjugovaných dienů se provádí za použití některého z řady hydrogenačních způsobů, které jsou známy z dosavadního stavu techniky. Například hydrogenace se provádí za použití způsobů, které jsou například popsány v US patent. spisech č. 3 494 942, 3 634 594, 3 670 054, 3 700 633 a Ře 27 145. Tyto způsoby známy z dosavadního stavu techniky pro hydrogenaci polymerů obsahujících ethylenicky nenasycené zbytky a pro hydrogenaci nebo selektivní hydrogenaci polymerů obsahujících aromatické nebo ethylenicky nenasycené zbytky spočívají v reakci, při které se používá vhodného katalyzátoru, zvláště katalyzátoru nebo katalyzátorového prokurzoru zahrnujícího kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků.

Při způsobech popsáných v předcházejících patentech se katalyzátor připravuje tím, že se sloučí kov z VIII. skupiny periodické soustavy prvků, zvláště nikl nebo kobalt, ve formě své sloučeniny s vhodným redukčním činidlem, jako je alkyhlhliník. Kromě toho i když alkyhlhliníky jsou výhodná redukční činidla, z dosavadního stavu techniky je známo, že alkyly a hydridy kovů z IA, IIA a IIIB skupiny periodické soustavy prvků jsou účinná redukční činidla, zvláště pokud jde o lithium, hořčík a hliník. Obecně se sloučenina kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků nechá sloučit s alkylovaným kovem z IA, IIA nebo IIIB skupiny periodické soustavy prvků nebo hydridem takového kovu v koncentraci, která poskytne poměr mezi kovem z IA, IIA a/nebo IIIB skupiny periodické soustavy prvků a kovem z VIII. skupiny periodické soustavy prvků v rozmezí od 0,1:1 do 20:1, s výhodou shora 1:1 do 10:1. Jak je uvedeno ve jmenovaných patentech, hydrogenační katalyzátory se obvykle připravují sloučením sloučeniny kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků a redukčního činidla ve vhodném rozpouštědle nebo ředidle za teploty v rozmezí od 20 do 60 °C, předtím než se katalyzátor zavede do hydrogenačního reaktoru.

V roce 1985 uvedl Kishimoto a kol. v US patentu č. 4 501 857, že se selektivní hydrogenace nenasycených dvojných vazeb v konjugovaných diolefinových polymerech může dosáhnout hydrogenací takových polymerů v přítomnosti alespoň jedné bis(cyklopentadienyl)titanové sloučeniny a alespoň jedné sloučeniny lithia s uhlovodíkem, přičemž jako sloučenina lithia s uhlovodíkem se může přidat sloučenina nebo aktivní polymer, který obsahuje atom lithia ve svém řetězci. Evropský patentový spis č. 0 339 986 uvádí, že podobný hydrogenační účinek se může dosáhnout se stejnými sloučeninami titanu, které jsou v kombinaci s alkoxyolithnou slou-

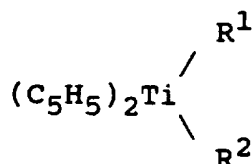
čeninou, jež může být přidána buď přímo, nebo jako reakční směs organolithné sloučeniny s alkoholovým nebo fenolovým derivátem. Použití těchto katalytických systémů je výhodné, protože katalyzátory jsou vysoce účinné. Jejich účinek se projevuje i v tak malých množstvích, že nepůsobí nepříznivě na stabilitu hydrogenovaného polymeru a nevyžaduje se stupeň odstranění minerálních látek. Kromě toho je možné provádět hydrogenaci za mírných podmínek.

V US patentu č. 4 673 714 jsou popsány bis(cyklopentadienyl)titanové sloučeniny, pomocí kterých se výhodněji hydrogenují nenasycené dvojné vazby konjugovaných diolefinů, aniž by se vyžadovalo použití alkyllithné sloučeniny. Těmito titanovými sloučeninami jsou bis(cyklopentadienyl)titan-diarylové sloučeniny. Vyloučení potřeby používat sloučeninu lithia s uhlovodíkem je třeba pokládat za významný přínos vynálezu, který je popsán v US patentu č. 4 673 714.

Podstata vynálezu

Tento vynález se týká způsobu výroby hydrogenovaných konjugovaných diolefinových polymerů a kopolymerů, který spočívá v tom, že se

- a) přidavkem vodíku ukončí aktivní polymer, získaný polymerací nebo kopolymerací nejméně konjugovaného diolefinu pomocí organokovového iniciátoru polymerace, kde kovem je lithium, ve vhodném rozpouštědle,
- b) selektivně hydrogenují nenasycené dvojné vazby v konjugovaných diolefinových skupinách ukončeného polymeru jeho stykem s vodíkem, pouze v přítomnosti alespoň jedné bis(cyklopentadienyl)titanové sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R^1 a R^2

jsou stejné nebo rozdílné a jsou zvoleny ze souboru sestávajícího z atomů halogenu, C_1 -8 alkylových skupin, alkoxyskupin, C_6 -8 aryloxyskupin, aralkylových skupin, cykloalkylových skupin, silylových skupin a karbonylové skupiny.

Aktivní konjugované diolefinové polymery, které se obvykle mohou používat při způsobu podle tohoto vynálezu, zahrnují konjugované diolefinové homopolymery, kopolymery dvou nebo většího počtu konjugovaných diolefinů a alespoň jednoho konjugovaného diolefinu a sekundárního anionicky polymerovatelného monomeru, kterým s výhodou je alkenylaromatická sloučenina. Konjugované diolefinové polymery zahrnují statistické kopolymery, blokové

kopolymery a konické (tapered) kopolymery, přičemž kopolymery mohou být lineární, rozvětvené nebo radiální. Blokované kopolymery zahrnující alespoň dvě koncové alkenylaromatické blokované skupiny a jednu mezi nimi uspořádanou konjugovanou dienovou blokovanou skupinu jsou výhodnou skupinou blokovaných kopolymerů pro způsob podle tohoto vynálezu.

Z obecného hlediska se používá aniontového technického postupu prováděného v roztoku, přičemž konjugované diolefinové polymery a kopolymery konjugovaných diolefinů a alkenylaromatických sloučenin se vyrábějí stykem monomeru nebo monomerů určených k polymeraci současně nebo postupně s iniciátorem aniontové polymerace, jako lithiem nebo jeho alkylderiváty, amidy, silanoláty, naftalidy, bifenyly a anthracenylovými deriváty. Je výhodné používat takové sloučeniny ve vhodném rozpouštědle za teploty v rozmezí od -150 do 300 °C, s výhodou za teploty od 0 do 100 °C. Zvláště účinnými iniciátory aniontové polymerace jsou organolithné sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

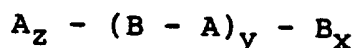
R představuje alifatickou, cykloalifatickou, aromatickou nebo alkylem substituovanou aromatickou uhlovodíkovou skupinu obsahující od 1 do 20 atomů uhlíku a

n znamená celé číslo od 1 do 4.

Konjugované diolefiny, které se mohou aniontově polymerovat zahrnují konjugované diolefiny obsahující od 4 do 12 atomů uhlíku, jako je 1,3-butadien, isopren, piperylen, methylpentadien, fenylbutadien, 3,4-dimethyl-1,3-hexadien, 4,5-diethyl-1,3-oktadien a podobně. Při polymeraci jsou výhodné konjugované diolefiny, které obsahují od 4 do 8 atomů uhlíku. Alkenylaromatické uhlovodíky, které se mohou kopolymerovat, zahrnují vinylarylové sloučeniny, jako je styren, různé styreny substituované alkylovou skupinou, různé styreny substituované alkoxykupinou, 2-vinylpyridin, 4-vinylpyridin, vinylnaftalen, naftaleny substituované alkylovou skupinou a podobně.

Obecně se může použít libovolné z rozpouštědel známých v dosavadním stavu techniky k výrobě takových polymerů. Vhodná rozpouštědla zahrnují uhlovodíky s přímým nebo rozvětveným řetězcem, jako je pentan, hexan, heptan, oktan a podobně, stejně jako jejich deriváty substituované alkylovou skupinou, cykloalifatické uhlovodíky, jako je cyklopentan, cyklohexan, cykloheptan a podobně, jakož i jejich deriváty substituované alkylovou skupinou, jejich aromatické deriváty a deriváty substituované alkylovou skupinou, aromatické uhlovodíky a jejich deriváty substituované alkylovou skupinou, jako je benzen, naftalen, toluen, xylen a podobně, hydrogenované aromatické uhlovodíky, jako je tetralin, dekalin a podobně, halogenované uhlovodíky, částečně halogenované uhlovodíky, jako je chlorbenzen, chlortoluen a podobně, přímé a cyklické ethery, jako je methylether, methylethylether, diethylether, tetrahydrofuran a podobně.

Konjugované diolefinové polymery a konjugované diolefin-alkenylaromatické kopolymery, které se mohou používat při způsobu podle tohoto vynálezu, zahrnují kopolymery popsané v US patentech č. 3 135 716, 3 150 209, 3 496 154, 3 498 960, 4 145 298 a 4 238 202. Kopolymery konjugovaného diolefinu s alkenylaromatickým uhlovodíkem, které se mohou používat při způsobu podle tohoto vynálezu, také zahrnují blokové kopolymery, jako kopolymery popsané v US patentech č. 3 231 635, 3 265 765 a 3 322 856. Z obecného hlediska, lineární a rozvětvené blokové kopolymery, které se mohou používat při způsobu podle tohoto vynálezu, zahrnují kopolymery představované obecným vzorcem



ve kterém

A představuje lineární nebo rozvětvený polymerní blok sestávající z převládajících skupin monomeru tvořeného mono-alkenylaromatickým uhlovodíkem,

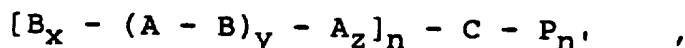
B představuje lineární nebo rozvětvený polymerní blok sestávající z převládajících skupin monomeru tvořeného konjugovaným diolefinem,

x a z jsou nezávisle na sobě čísla rovná nule nebo 1,

y představuje celé číslo v rozmezí od nuly do 15,

přičemž součet $x + z + y$ je roven nebo větší než 2.

Kopolymery, které mohou být zpracovány podle tohoto vynálezu, také zahrnují spřažené a radiálové blokové kopolymery, jako například kopolymery popsané v US patentu č. 4 033 888, 4 077 893, 4 141 847, 4 391 949 a 4 444 953. Spřažené a radiálové blokové kopolymery, které mohou být zpracovány podle tohoto vynálezu, zahrnují kopolymery představované obecným vzorcem



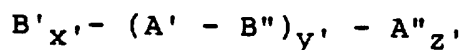
ve kterém

A, B, x, y a z mají význam uvedený shora,

n a n' znamenají nezávisle na sobě čísla od 1 do 100, přičemž součet $n + n'$ je roven nebo větší než 3,

C představuje jádro spřaženého nebo radiálového polymeru vytvořeného s polyfunkčním interakčním činidlem a každé

P je stejný nebo rozdílný polymerní blok nebo polymerní úsek obecného vzorce

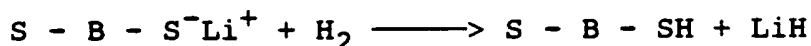


kde

- A" znamená polymerní blok obsahující převládající skupiny monomeru tvořeného monoalkenylaromatickým uhlovodíkem,
- B' představuje polymerní blok obsahující převládající skupiny monomeru tvořeného konjugovaným diolefinem,
- A' - B" představuje polymerní blok obsahující skupiny monomeru tvořeného monoalkenylaromatickým uhlovodíkem (A') a skupinami monomeru tvořeného konjugovaným diolefinem (B"), přičemž skupiny monomeru A' - B" mohou mít statistické, konické nebo blokové uspořádání a pokud A' - B" představuje blok, A' blok může být stejný nebo rozdílný od A" a B" může být stejný nebo rozdílný od B',
- x' a z' představují nezávisle na sobě číslo 0 nebo 1 a
- y' znamená číslo od 0 do 15, s podmínkou, že součet y' + y' + z' je roven nebo větší než 1.

Radiální polymery mohou být symetrické nebo asymetrické.

Při způsobu výroby hydrogenovaných polymerů podle tohoto vynálezu se aktivní polymery zakončí působením plynného vodíku na místo běžně používaného terminačního činidla tvořeného alkoholem. Aktivní polymer nebo přesněji aktivní konec polymerního řetězce se ukončí tím, že se na něho aduje vodík. Teoretická reakce vedoucí k ukončení řetězce je ukázána za použití S - B - S blokového kopolymeru k ilustrativnímu účelu:



Jak bylo ukázáno shora, je vytvořena teorie, že lithiumhydrid se vytváří během způsobu vedoucího k zakončení řetězce. Látka vzniklá při tomto způsobu není reaktivním iniciátorem polymerace. Lithiumhydrid je inertní při polymeraci a není na překážku řízení molekulové hmotnosti při následující vsádkové polymeraci, jako může být alkohol.

Obvykle je vhodné uvést do styku a intenzivně míchat na konci polymerační reakce polymerační roztok s plynným vodíkem. Tento styk a intenzivní míchání se může dosáhnout zaváděním plynného vodíku rozstříkovačem do míchané nádoby obsahující roztok polymeru. Doba styku by měla být alespoň 10 sekund, s výhodou okolo 20 minut, aby se umožnila dostatečná doba styku k proběhnutí reakce. Tato doba pro dostatečný styk je závislá na účinnosti vybavení umožňujícího styk s plynem, rozpustnosti plynu, viskozitě roztoku a teplotě. Podle jiného provedení by se dalo používat kontinuálního systému, při kterém se vodík čerpá do roztoku, předtím než dojde k statickému promíchání v reaktoru s pístovým tokem. Vodík lze také rozpustit ve vhodném roztoku a tento roztok přidat k polymeračnímu roztoku, kde má dojít k zakončení řetězce. Při jiném způsobu by se vodík mohl absorbovat v absorpčním lóži a potom by se přes toto lóže ponechal protékat roztok polymeru.

Styk s vodíkem by se dal také dosáhnout přidavkem materiálu, který uvolňuje vodík při rozkladu, například přidavkem diimidu.

Pokud se použije tohoto zlepšení, vyhne se problémům s použitím alkoholu, to znamená s tvorbou alkoxidu lithného a přebytku alkoholu, jako nečistot. Kromě toho bylo zjištěno, že tento způsob má významou přednost, pokud se hydrogenuje zhotovený polymer. Bylo nalezeno, že když se použije způsobu podle tohoto vynálezu, hydrogenační katalyzátor na bázi bis(cyklopentadienyl)titanu se může použít bez sloučeniny lithia s uhlovodíkem nebo alkoxyolithia jako promotoru, pokud se přidá s katalyzátorem nebo je přítomen v aktivním polymeru.

Jak již bylo uvedeno shora, hydrogenační stupeň podle tohoto vynálezu se provádí v přítomnosti bis(cyklopentadienyl)titanové sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R^1 a R^2 jsou stejné nebo rozdílné a jsou zvoleny ze souboru zahrnujícího atomy halogenu, C_{1-8} alkylové skupiny, alkoxy- skupiny, C_{6-8} aryloxyskupiny, aralkylové skupiny, cyklo- alkylové skupiny, silylové skupiny a karbonylovou skupinu.

Hydrogenační stupeň se provádí v nepřítomnosti sloučenin lithia s uhlovodíkem nebo alkoxyolithných sloučenin.

Zvláštní bis(cyklopentadienyl)ové sloučeniny, které se mohou používat podle tohoto vynálezu zahrnují bis(cyklopentadienyl) titandichlorid, bis(cyklopentadienyl)titandibromid, bis(cyklopentadienyl)titandijodid, bis(cyklopentadienyl)titandifluorid, bis(cyklopentadienyl)dikarbonyltitan, bis(cyklopentadienyl)dimethyltitan, bis(cyklopentadienyl)diethyltitan, bis(cyklopentadienyl)dibutyltitan, kde pod butyl se zahrnuje n-butylová, sek.-butylová a terc.-butylová skupina, bis(cyklopentadienyl)(trimethylsilylmethyl)titan, bis(cyklopentadienyl)dibenzyltitan, bis(cyklopentadienyl)dihexyltitan, bis(cyklopentadienyl)titan- dimethoxid, bis(cyklopentadienyl)titandiethoxid, bis(cyklopentadienyl)titandibutoxid, bis(cyklopentadienyl)titandipentyloxid, bis(cyklopentadienyl)titandineopentyloxid, bis(cyklopentadienyl) titandifenyloxid a veškeré směsi těchto sloučenin. Výhodnou sloučeninou titanu je bis(cyklopentadienyl)titandichlorid, protože jde o látku snadno zpracovatelnou, stabilní na vzduchu a dostupnou na trhu.

Při způsobu podle vynálezu se budou selektivně hydrogenovat dvojné vazby polymerovaných konjugovaných diolefinů z polymerů, které jsou popsány shora, aniž by došlo k hydrogenaci zbytku alkenylaromatického uhlovodíku, který je v polymeru přítomen, v jakémkoli stupni. Procento hydrogenace vyšší než 50 se dosahuje

snadno. Bylo však zjištěno, že k dosažení procenta hydrogenace vyššího než 95, které se často požaduje, musí být poměr lithia k titanu alespoň 2:1, s výhodou alespoň 6:1, zvláště účelně alespoň 10:1. Takový poměr stačí k tomu, aby lithium zajistilo rychlou a dostačující interakci mezi oběma kovy. Polymer o vyšší viskozitě (vyšší molekulové hmotnosti) může vyžadovat vyšší poměr, protože nastává menší pohyblivost kovů v hmotě polymeru. Jestliže se chce zvýšit poměr lithia k titanu pomocí lithiumhydridu, může se toho dosáhnout in situ přidáním organolithné sloučeniny a zaváděním (například rozstříkáváním) vodíku v polymeru, buď před, nebo po ukončení polymerace.

Z obecného hlediska se hydrogenace provádí ve vhodném rozpouštědle za teploty v rozmezí od 0 do 120 °C, s výhodou za teploty v rozmezí od 60 do 90 °C, při parciálním tlaku vodíku od 6,9 kPa do 8,28 MPa, s výhodou za tlaku od 0,69 do 1,38 MPa. Obvykle se používá koncentrace katalyzátoru v rozmezí od 0,01 mol na 100 g polymeru do 20 mmol na 100 g polymeru, s výhodou od 0,04 mmol na 100 g polymeru do 1 mmol na 100 g polymeru. Doba styku s vodíkem obvykle trvá od 30 do 360 minut. Mezi vhodná rozpouštědla pro hydrogenaci se mimo jiné zahrnuje n-heptan, n-pentan, tetrahydrofuran, cyklohexan, toluen, hexan a benzen. Protože v polymeru po hydrogenaci je přítomno malé množství katalyzátoru, není nutné z polymeru odstraňovat hydrogenační katalyzátor a jeho zbytky. Avšak jestliže je odstranění žádoucí, může se provést za použití způsobů dobře známých z dosavadního stavu techniky. Hydrogenace se může provádět rozdílnými způsoby, jako vsádkovými, kontinuálními a polokontinuálními způsoby.

Příklady provedení vynálezu

Tento vynález je dále ilustrován následujícími příklady, kterých se týkají tyto informace:

Homopolybutadiénové, polystyren-polybutadien-polysterénové a polyisopren-polystyrenové blokové kopolymery jsou zakončeny vodíkem. Obvykle se na konci polymerační reakce za intenzivního míchání v aktivní hmotě polymeru rozprašuje plynný vodík (1,0 SCFM) po dobu 5 až 60 minut. Obvykle teplota polymerní hmoty činí 60 °C a během zakončovacího stupně se nepozoruje zvýšení teploty. Během tohoto rozprašovacího stupně celkový tlak vodíku v reaktoru je v rozmezí od 276 do 690 kPa. Ukončení reakce se dá potvrdit čtyřmi nezávislými způsoby. První z nich spočívá v kolorimetrickém zkoušení hmoty polymeru. Styryllithium aktivního konce má absorpční maximum při vlnové délce 328 μm a tak leží v oblasti oranžové barvy, která přechází na bezbarvé zbarvení při zakončení aktivního konce. Tím se pozoruje ukončení řetězce vodíkem, při odebrání vzorků z reaktoru. Změna barvy se dá stanovit vizuálním pozorováním, stejně jako kolorimetricky. Druhý způsob stanovení zakončení řetězce je založen na gelové chromatografii. Analýza zakončení polymerů vodíkem stanovená gelovou chromatografií ukazuje, že již se netvoří polymer o vyšší molekulové hmotnosti. Nepřítomnost polymeru o vyšší molekulové hmotnosti ukazuje, že polymer nebyl zesítován. Zesítování je obvyklou nežádoucí vedlejší reakcí ve hmotě polymeru, kde nejsou zakončeny řetězce. Jiný způsob používaný k ověření, zda došlo k ukončení řetězce, spočívá v ²H NMR spektrální analýze. K zakončení řetězců aktivního polymeru se použije plynného deuteria. Během zakončování řetězců se

vzorky podrobí ^2H NMR spektrální analýze. Ukončení řetězců polymeru je v podstatě úplné, když nedochází ke vzrůstu inkorporace deuteria. Poslední používaný způsob vyžaduje přidávání monomerního styrenu zpět k ukončenému polymeru. Jestliže po rozprášení stále existují nějaké aktivní konce, budou se po přidání monomeru polymerovat.

Příklad 1

272 kg násady polysteren-polybutadien-polystyrenového ($\text{S-B-S}^-\text{Li}^+$) blokového kopolymeru o molekulové hmotnosti 50 000 se vyrobí aniontovou polymerací za použití sek.-butyllithia jako iniciátoru v tlakovém reaktoru o objemu 568 litrů. Polymerace se provádí ve směsi cyklohexanu a diethyletheru. Výsledný roztok polymeru obsahuje 20 % hmot. polymeru.

Na konci polymerační reakce činí reakční teplota přibližně 60 °C. V reaktoru se rozprašuje vodík přibližně po dobu 20 minut. Ke stanovení, zda zakončení reakce je úplné, se použije kolorimetr, protože $\text{S-B-S}^-\text{Li}^+$ má zřetelné oranžové zbarvení. Kolorimetrické stanovení ještě po 15 minutách od začátku rozprašování ukazuje zbarvení. Po této době se ventil na přívodu do reaktoru zavře a reaktor se udržuje za tlaku vodíku 550 kPa. Teplota se zvýší k poklesu viskozity a zlepšení přenosu hmoty. Roztok se míchá dalších 20 minut. Během této doby hodnoty odčítané na kolorimetru poklesnou na základní linii, která se vztahuje k polystyren-polybutadien-polystyrenovému (S-B-S) polymeru s ukončenými řetězci.

Veškeré hydrogenační pokusy se provádějí za podobných podmínek, pokud není uvedeno jinak. Obvyklý chod experimentální hydrogenace spočívá v jejím tlakovém provedení ve čtyřlitrovém reaktoru obsahujícím hmot. 12 až 25 % roztok polymeru. V reaktoru se udržuje teplota 70 °C. Za těchto podmínek se do reaktoru přidá bis(cyklopentadienyl)titandichlorid (Cp_2TiCl_2) ve formě suspenze v toluenu nebo cyklohexanu. Po přidání katalyzátoru se reaktor natlakuje plynným vodíkem na tlak 970 kPa. Reakce se nechá probíhat po dobu 3 hodin a během této doby se odebírají vzorky z reaktoru a analyzují protonovou NMR spektrální analýzou, ke stanovení konečného procenta konverze olefinu. Konečné vzorky se podrobí gelové chromatografii, aby se stanovilo, zda nedošlo k nějakým změnám ve stavbě molekuly.

Příklady 2 až 7

(Hydrogenace polymeru s řetězcí zakončenými vodíkem, s různým množstvím bis(cyklopentadienyl)titandichloridového katalyzátoru.)

Polystyren-polybutadien-polystyrenový polymer o molekulové hmotnosti 50 000 se vyrobí obdobně jako v příkladě 1. Roztok polymeru obsahuje 20 % hmot. polymeru. Polymer se hydrogenuje s různým množstvím katalyzátoru, jak je uvedeno v tabulce 1. Výsledky hydrogenačních pokusů se také uvádějí v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad	Titan (mmol) na 100 g polymeru	Poměr lithia k titanu	Konverze (%) olefinu
2	0,04	56:1	97,2
3	0,08	28:1	98,5
4	0,16	14:1	99,6
5	0,48	5:1	99,3
6	0,80	3:1	98,5
7	2,24	1:1	87,5

Obr. 1 graficky představuje hydrogenační pokusy obsažené v tabulce 1 a uvádí procentuální konverzi olefinu v závislosti na čase. Na ose y je na obr. 1 vyneseno procento konverze a na ose x je vynesena reakční doba, uvedená v minutách. Pozoruje se, že katalyzátor obsahující od 0,04 do 0,80 mmol titanu na 100 g výsledného polymeru vede ke konverzi olefinu vyšší než 97 % během 3 hodin. Jak se dalo očekávat, rychlost hydrogenace klesá s poklesem obsahu titanu v katalyzátoru, přičemž nejnižší obsah titanu v katalyzátoru, 0,04 mmol titanu na 100 g polymeru, vyžaduje podstatně delší reakční dobu. U katalyzátoru obsahujícího 2,24 mmol titanu na 100 g polymeru se pozoruje, že aktivita katalyzátoru je z počátku neuvěřitelně prudká, ale rychle se ustálí na konverzi pouhých 87,5 % olefinu. Při žádném z těchto hydrogenačních pokusů se nepozoruje, že existuje optimální koncentrace titanu, která by byla závislá na koncentraci lithiumhydridu, přítomného ze stupně zakončení polymerace. Zatímco v pokusech prováděných s 0,04 až 0,80 mmol titanu na 100 gramů polymeru je vždy přebytek lithiumhydridu (poměr lithia k titanu činí od 56:1 do 3:1), pokus s obsahem 2,24 mmol titanu na 100 g polymeru je vypočten na poměr lithia k titanu, který je roven 1:1.

Příklad 8

(Hydrogenace polymeru s řetězcí zakončenými vodíkem, s bis(cyklopentadienyl)titandiethoxidovým katalyzátorem.)

Polystyren-polybutadien-polystyrenový polymer o molekulové hmotnosti 50 000 se vyrobí jako je popsáno v příkladě 1. Roztok polymeru obsahuje 20 % hmot. polymeru. Do reaktoru se přidá bis(cyklopentadienyl)titandiethoxid v množství odpovídajícím 0,33 mmol titanu na 100 g polymeru, ve formě suspenze v cyklohexanu. Po přidání katalyzátoru se v reaktoru zvýší tlak na 970 kPa vodíku a teplota se udržuje 70 °C. Hydrogenační reakce se nechá probíhat po dobu 3 hodin. Konečná konverze olefinu činí 98 %.

Srovnávací příklad A

(Hydrogenace polymeru s řetězcí zakončenými methanolem.)

Do čtyřlitrového reaktoru se vnese hmot. 5% roztok polystyren-polybutadien-polystyrenového polymeru o molekulové hmotnosti

50 000, jehož řetězce byly zakončeny methanolem. Na roztok se rozprašuje vodík po dobu 20 minut. Obsah reaktoru se zahřeje na teplotu 40 °C a tlak vodíku v reaktoru se upraví na 480 kPa. Do reaktoru se vnese bis(cyklopentadienyl)titandichlorid v množství odpovídajícím 3,2 mmol titanu na 100 g polymeru, ve formě suspenze katalyzátoru v toluenu. Během prvních 150 minut nenastává hydrogenace. Po 150 minutách se přidá 7,5 mmol sek.-butyllithia a hydrogenace proběhne na 82 % konverzi.

Srovnávací příklad B

(Hydrogenace polymeru s řetězcí ukončenými methanolem.)

Do čtyřlitrového reaktoru se vnese hmot. 20% roztok polystyren-polybutadien-polystyrenového polymeru o molekulové hmotnosti 50 000, jehož řetězce byly zakončeny methanolem. Obsah reaktoru se zahřeje na teplotu 40 °C. Na roztok se rozprašuje vodík po dobu 20 minut. Teplota v reaktoru se udržuje 70 °C a tlak vodíku v reaktoru se upraví na 970 kPa. Do reaktoru se přidá bis(cyklopentadienyl)titandichlorid v množství odpovídajícím 0,8 mmol titanu na 100 g polymeru, ve formě suspenze katalyzátoru v toluenu. Během prvních 120 minut nedochází k hydrogenaci. Po 120 minutách se do reaktoru přidá 15 mmol sek.-butyllithia. Hydrogenace proběhne na 62 % konverzi.

Srovnávací příklad C

(Hydrogenace polymeru s řetězcí ukončenými vodíkem o vysoké molekulové hmotnosti.)

Jako v příkladě 1 se vyrobí polystyren-polybutadien-polystyrenový polymer o molekulové hmotnosti 165 700. Roztok polymeru obsahuje polymer v množství 12,1 % hmot. Polymer se hydrogenuje v přítomnosti bis(cyklopentadienyl)titandichloridu v množství odpovídajícím 0,16 mmol titanu na 100 g polymeru. Poměr lithiumhydridu k titanu při zkoušce hydrogenace činí 4:1. Konečná konverze olefinu je 10 %. Tento poměr lithiumhydridu k titanu nepostačuje pro polymer s tak vysokou molekulovou hmotností.

Příklad 9

(Hydrogenace polymeru s řetězcí ukončenými vodíkem o vysoké molekulové hmotnosti.)

K polymeru vyrobenému syntézou podle příkladu 1 se přidá 1,8 mmol sek.-butyllithia, potom se provede rozprášení vodíku a roztok polymeru se intenzivně míchá s plynným vodíkem po dobu 20 minut. K zajištění, že všechno sek.-butyllithium zreagovalo s plynným vodíkem se k roztoku polymeru přidá styren jako monomer. Absence oranžového zabarvení (ke kterému by došlo, pokud by sek.butyllithium reagovalo se styrenem) je dokladem, že pouze lithiumhydrid je přítomen v roztoku polymeru. K nadávkovanému polymeru se přidá nyní bis(cyklopentadienyl)titandichlorid v množství odpovídajícím 0,16 mmol titanu na 100 g polymeru a hydrogenací reakce se nechá probíhat. Poměr lithiumhydridu

k titanu v průběhu hydrogenace činí 10:1. Konečná konverze olefinu je 98,7 %. Tak dodatečným lithiuhydridem, tvořícím se in situ, se úspěšně může hydrogenovat polymer o vysoké molekulové hmotnosti.

Příklad 10

(Hydrogenace polymeru s řetězcem ukončeným vodíkem s vysoké molekulové hmotnosti.)

K polymeru vyrobenému syntézou podle příkladu 1 (obsah 12,1 % pevných látek) se přidá 1,8 mmol sek.-butyllithia. Na roztok polymeru se nerozstříkuje plyný vodík, takže se další lithiuhydrid netvoří. K roztoku polymeru se nyní přidá bis(cyklopentadienyl)titandichlorid v množství odpovídajícím 0,16 mmol titanu na 100 g polymeru a nechá se probíhat hydrogenační reakce. Poměr lithiuhydridu k titanu činí v průběhu hydrogenace 6:1. Konečná konverze olefinu odpovídá 14,3 %.

Srovnávací příklad D

(Hydrogenace polymeru s řetězcí zakončenými vodíkem o vysoké molekulové hmotnosti.)

K polymeru vyrobenému syntézou podle příkladu 1 (obsah 12,1 % pevných látek) se přidá směs 1,8 mmol sek.butyllithia a 1,8 mmol 2,6-di-terc.-butyl-4-methylfenolu. Polymer se míchá přibližně 3 minuty. Neprovede se rozstříkování vodíku, takže žádný dodatekový lithiuhydrid se netvoří. K roztoku polymeru se dále přidá bis(cyklopentadienyl)titandichlorid v množství odpovídajícím 0,16 mmol titanu na 100 g polymeru a nechá se probíhat hydrogenační reakce. Poměr LiOR k titanu pro hydrogenační pokus činí 6:1. Konečná konverze olefinu je 0 %.

Srovnávací příklad E

(Hydrogenace polymeru s řetězcí ukončenými vodíkem o vysoké molekulové hmotnosti.)

K polymeru vyrobenému syntézou podle příkladu 1 (obsah 12,1 % pevných látek) se přidá 13 mmol pevného lithiuhydridu protože se lithiuhydrid nepřipravuje in situ. Roztok polymeru se postříkuje plyným vodíkem nebo plyným dusíkem po dobu 20 minut. K roztoku polymeru se nyní přidá bis(cyklopentadienyl)titandichlorid v množství odpovídajícím 0,16 mmol na 100 g polymeru a nechá se probíhat hydrogenační reakce. Poměr lithiuhydridu k titanu při tomto hydrogenačním pokusu činí 43:1. Konečná konverze olefinu je 0 %.

V tabulce 2 jsou shrnuty hydrogenační pokusy prováděné s polymerem o vysoké molekulové hmotnosti, připraveným jak uvedeno shora.

Tabulka 2

Příklad	Titan (mmol) na 100 g polymeru	Poměr LiH:Ti	Poměr LiX:Ti	Konverze (%) olefinu
srovnávací příklad C	0,16	4:1	-	10,0
9	0,16	10:1	-	98,7
10	0,16	4:1	6:1	14,3
srovnávací příklad D	0,16	4:1	6:1	0,0
srovnávací příklad E	0,16	4:1	39:1	0,0

X = R (butyl), OR (2,6-di-terc.-butylfenoxid) nebo atom vodíku.

Příklad 11

(Hydrogenace polymeru s řetězcí ukončenými vodíkem o vysoké molekulové hmotnosti s dodatečným lithiumhydridem vznikajícím v polymeračním reaktoru.)

K zásadě aktivního polystyren-polybutadien-polystyrenového blokového kopolymeru o molekulové hmotnosti 165 700 se přidá sek.-butyllithium. Reakční teplota činí přibližně 60 °C. V reaktoru se potom rozstříkuje vodík přibližně během 20 minut, aby se dosáhlo vzniku lithiumhydridu reakcí vodíku se sek.-butyllithiem a také ukončení polymerace. Výsledný roztok polymeru obsahuje 12,1 % hmot. polymeru. Množství lithiumhydridu přítomného v polymeračním roztoku způsobuje poměr lithiumhydridu k titanu odpovídající 10:1 pro hydrogenační reakci. Roztok polymeru se tlakově přenesse do čtyřlitrového reaktoru a zahřeje na teplotu 70 °C. K polymeračnímu roztoku se potom přidá bis(cyklopentadienyl)titan-dichlorid v množství odpovídajícím 0,08 mmol titanu na 100 g polymeru. Reaktor se potom upraví na tlak 970 kPa vodíkem. Během 120 minut proběhne hydrogenace olefinu na 99 %. Není zřejmé, že by došlo k hydrogenaci polystyrenu.

Příklad 12

(Hydrogenace polymeru s řetězcí ukončenými vodíkem o vysoké molekulové hmotnosti s lithiumhydridem vyrobeným mimo hydrogenační reaktor.)

Ve 100 ml tlakové nádobě se k 20 g cyklohexanu přidá 3,6 mmol sek.-butyllithia. Do tlakové nádoby se zavádí vodík až na tlak 970 kPa a míchá po dobu 10 minut, přičemž vzniká lithiumhydrid. K roztoku se potom přidá hmotnostně 20% roztok polymeru o molekulové hmotnosti 50 000, přičemž polymerem je polystyren-polybutadien-polystyrenový polymer. Roztok polymeru se potom ponechá míchat po dobu přibližně 20 minut. Obsah reaktoru se ohřeje na teplotu 70 °C a plyným vodíkem se zvýší tlak na 970 kPa. Do reaktoru se potom vnese bis(cyklopentadienyl)titan-dichlorid v množství obsahujícím 0,08 mmol titanu na 100 g polymeru, ve formě suspenze v cyklohexanu. Během 150 minut hydrogenace olefinu proběhne na 96 %. Není zřejmé, že by došlo k hydrogenaci polystyrenu.

Příklad 13

(Hydrogenace polymeru s řetězcí ukončenými vodíkem při polo-kontinuálním způsobu.)

Násada blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyrenového typu s řetězcí ukončenými vodíkem, o molekulové hmotnosti 50 000, se rozdělí do dvou čtyřlitrových reaktorů. Do reaktoru 1 se nevnese žádný katalyzátor. Do reaktoru 2 se přidá bis(cyklopentadienyl)titandichlorid v množství odpovídajícím 0,08 mol titanu na 100 g polymeru. Reaktor 2 se potom zahřeje na teplotu 70 °C a plyným vodíkem se upraví na tlak 970 kPa. Když se dosáhne příslušné teploty a tlaku, roztok polymeru z reaktoru 1 se nadávkuje do reaktoru 2. Rychlost přidávání roztoku polymeru z reaktoru 1 do reaktoru 2 činí 13 g/min. Celková doba přidávání roztoku polymeru z reaktoru 1 do reaktoru 2 obnáší 1 hodinu. Na konci jednohodinové reakční doby činí konverze olefinu 88 %. Obsah reaktoru 2, který nyní obsahuje veškerý roztok polymeru, se potom nechá míchat jednu hodinu za teploty 70 °C a tlaku vodíku 970 kPa. Na konci této doby celková konverze olefinu činí 98 %.

Příklad 14

(Hydrogenace polymeru s řetězcí ukončenými vodíkem, s předem smíchanou směsí katalyzátoru a kokatalyzátoru.)

Do 100 ml tlakové nádoby se vnese k 50 g cyklohexanu 1,8 mmol sek.-butyllithia. V tlakové nádobě se zvýší tlak vodíku na 970 kPa a obsah se míchá po dobu 5 minut, kdy se vytvoří lithiumhydrid. Roztok se odtlačuje a do tlakové nádoby se přidá bis(cyklopentadienyl)titandichlorid v množství odpovídajícím 0,16 mmol titanu na 100 g polymeru. Obsah tlakové nádoby se potom vystaví tlaku vodíku 970 kPa a míchá po dobu 5 minut. K 20% hmot. roztoku polymeru polystyren-polybutadien-polystyrenového typu o molekulové hmotnosti 165 700 se přidá roztok katalyzátoru. Obsah reaktoru se zahřeje na teplotu 70 °C a natlakuje vodíkem na tlak 970 kPa. Během 180 minut proběhne hydrogenace na 98 %.

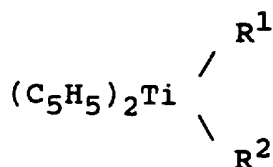
Příklad 15

(Hydrogenace polymeru s řetězcí ukončenými vodíkem, který obsahuje polyisopren.)

Hmot. 20% roztok polymeru polystyren-polyisopren-polystyrenového typu, o molekulové hmotnosti 100 000, který má řetězce ukončené vodíkem, se vnese do čtyřlitrového reaktoru. Do reaktoru se potom přidá 30 mmol sek.-butyllithia. Na roztok se rozprašuje vodík po dobu 30 minut, aby se veškeré sek.-butyllithium převedlo na lithiumhydrid. Potom se obsah reaktoru zahřeje na teplotu 90 °C a reaktor se natlakuje vodíkem na tlak 3,45 MPa. Ve formě suspenze katalyzátoru v toluenu se do reaktoru vnese bis(cyklopentadienyl)titandichlorid v množství odpovídajícím 1,6 mmol titanu na 100 g polymeru. Během 180 minut proběhne hydrogenace ze 77 %. Není zřejmé, že by se hydrogenoval polystyren.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

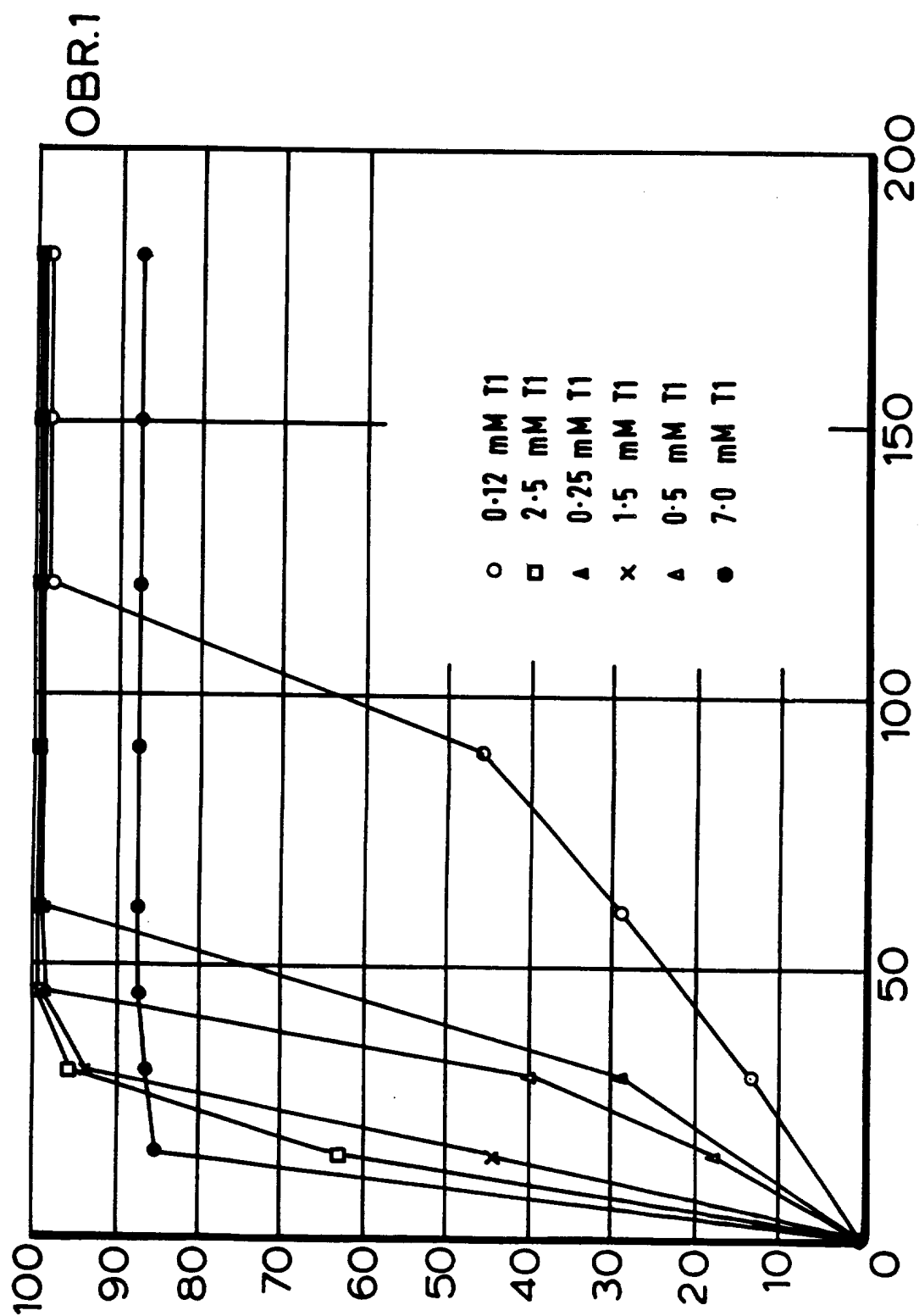
1. Způsob výroby hydrogenovaných konjugovaných diolefinových polymerů a kopolymerů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se
 - a) přidavkem vodíku ukončí aktivní polymer, získaný polymerací nebo kopolymerací nejméně konjugovaného diolefinu pomocí organokovového iniciátoru polymerace, kde kovem je lithium, ve vhodném rozpouštědle,
 - b) selektivně hydrogenují nenasycené dvojné vazby v konjugovaných diolefinových skupinách ukončeného polymeru jeho stykem s vodíkem, pouze v přítomnosti alespoň jedné bis(cyklopentadienyl)titanové sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

- R^1 a R^2 jsou stejné nebo rozdílné a jsou zvoleny ze souboru sestávajícího z atomů halogenu, C_{1-8} alkylových skupin, alkokyskupin, C_{6-8} aryloxyskupin, aralkylových skupin, cykloalkylových skupin, silylových skupin a karbonylové skupiny.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ukončení řetězců polymeru nebo kopolymeru se provádí stykem a intenzivním mícháním polymeračního roztoku na konci polymerační reakce.
 3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se vodík aplikuje rozprašováním.
 4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hydrogenace provádí za teploty v rozmezí od 0 do 120 °C a tlaku v rozmezí od 6,9 do 8 300 kPa, Při koncentraci katalyzátoru v rozmezí od 0,01 do 20 mmol titanu na 100 g polymeru při styku probíhajícím během reakční doby v rozmezí od 15 do 1 440 minut.
 5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hydrogenační stupeň provádí v přítomnosti lithiumhydridu, vzniklého in situ během stupně ukončení řetězců aktivního polymeru.
 6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poměr lithia ke kovovému titanu během hydrogenace je alespoň 2:1.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dodatkový lithiuhydrid se tvoří in situ přidáním organokovové sloučeniny, kde kovem je lithium, a zavedením vodíku do roztoku polymeru před přidáním hydrogennačního katalyzátoru.
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hydrogenace provádí za teploty v rozmezí od 60 do 90 °C a tlaku v rozmezí od 690 do 1 380 kPa, koncentrace katalyzátoru je v rozmezí od 0,04 do 1,0 mmol titanu na 100 g polymeru, molární poměru lithiuhydridu k titanu je alespoň 6:1 a styk probíhá během reakční doby v rozmezí od 30 do 360 minut.
9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že molární poměr lithiuhydridu k titanu je alespoň 10:1.
10. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že lithiovým iniciátorem, který se má použít pro počáteční polymeraci, je sek.-butyllithium.
11. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titanovou sloučeninou je bis(cyklopentadienyl)titandichlorid.
12. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že konjugovaný diolefin se volí ze souboru zahrnujícího butadien a isopren.
13. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že diolefin se kopolymeruje s aromatickým uhlovodíkem, který je substituován vinylem.
14. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že diolefin se kopolymeruje s monomermem zvoleným ze souboru zahrnujícího styren a deriváty styrenu.
15. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že s kopolymerem je blokový kopolymer obsahující alespoň jeden konjugovaný dienový polymerní blok a alespoň jeden styrenový blok nebo blok vzniklý z derivátu styrenu.
16. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se alespoň 50 % nenasyčených vazeb v konjugovaných dienových skupinách hydrogenuje.
17. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se alespoň 95 % nenasyčených vazeb v konjugovaných dienových skupinách hydrogenuje.



Konec dokumentu