(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 11 394 T2** 2005.11.24

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 311 561 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 11 394.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/08607**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 984 738.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/034799**
(86) PCT-Anmeldetag: **25.07.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **02.05.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.05.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **08.06.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.11.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08F 8/04**
C08C 19/02

(30) Unionspriorität:
00306435 **28.07.2000** **EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
KRATON Polymers Research B.V., Amsterdam, NL

(72) Erfinder:
DE JONG, Wouter, NL-1031 CM Amsterdam, NL

(74) Vertreter:
Stolmár und Kollegen, 80331 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TEILHYDRIERTEN BUTADIENPOLYMEREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung partiell hydrierter Butadienpolymere. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines partiell hydrierten Butadienpolymers, das nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende 1,2-Butadieneinheiten (A) und nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende Ethyleneinheiten (D), berechnet bezogen auf den gesamten Mol/Mol Gehalt an periodisch wiederkehrenden Einheiten, umfasst. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren, umfassend mindestens einen partiell hydrierten Polybutadienblock, der nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende 1,2-Dieneinheiten (A) und nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende Ethyleneinheiten (D) umfasst, berechnet bezogen auf den gesamten Mol/Mol Gehalt an periodisch wiederkehrenden Einheiten.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Es ist bekannt, dass konjugierte Dienpolymere eine Mischung aus periodisch wiederkehrenden Einheiten von Strukturen aufweisen, die im Stand der Technik mit (cis oder trans) 1,4- und 1,2-Strukturen bezeichnet werden. Die ersteren führen zu einer Ungesättigtheit in dem Polymergerüst und die letzteren führen zur Bindung ungesättigter Gruppen (Vinylgruppen) an das Gerüst. Es wurde festgestellt, dass konjugierte Dienpolymere mit selektiv hydrierten 1,2-Butadien (Butylen)-Einheiten eine Reihe wünschenswerter Eigenschaften aufweisen. Zum Beispiel führt die Abwesenheit von Vinylgruppen zu einer verbesserten Wärmebeständigkeit, während die übrige im Wesentlichen unbeeinflusste Ungesättigtheit in dem Gerüst zu einer guten Verarbeitbarkeit und zu guten Elastomereigenschaften bei niedriger Temperatur führt.

[0003] Im U.S. 3700748 werden Blockpolymere bereitgestellt, die eine im Wesentlichen verbesserte Fähigkeit zur Bildung stabiler elastomerer polarer Derivate aufweisen, wobei diese Blockpolymere durch Blockpolymerisation eines Monovinylarens mit Butadien, wobei der Butadienblock ungefähr zwischen 8 und 80 Prozent 1,2-Struktur enthält, und anschließendem selektiven Hydrieren (in Gegenwart eines auf Nickel basierenden Katalysators), um die Ungesättigtheit in den angehängten Vinylgruppen wesentlich zu eliminieren, hergestellt werden. Dieses Verfahren ist jedoch nicht sehr selektiv, da sowohl Butadienblöcke mit 1,2-Struktur als auch solche mit 1,4-Struktur hydriert werden.

[0004] US 3663635, DE 3401983, US 5039755, US 513272, EP 339986, EP 434469, EP 544304, EP 795564, EP 810231, und die WO 9525130 beschrieben Katalysatorsysteme, die zur Hydrierung konjugierter Dien(co)polymere geeignet sind. Diese Katalysatorsysteme werden durch Umsetzung von Titanocen oder einem ähnlichen Metallocengruppe der Gruppe 4 aus dem Periodensystem der Elemente (das heißt ein Ferrocen-ähnliches Molekül, das auf einem Metall der Gruppe 4 des Periodensystems der Elemente und 2 η5-Liganden basiert) mit einem Metallhydrid oder eine Organometallverbindung und in Kontakt bringen (aktivieren) der resultierenden Katalysatormischung mit Wasserstoff hergestellt. Diese Katalysatorsysteme weisen eine sehr hohe Hydrierungsaktivität auf, jedoch sind keine in der Lage (von keinen ist bekannt, dass sie in der Lage sind) die konjugierten Dien(co)polymere zu partiell hydrierten (Co)polymeren zu hydrieren.

[0005] In einer Veröffentlichung mit dem Titel „Metallocenes: homogeneous catalysts for elastomer hydrogenation" beschreiben die Autoren M.D. Parellada, J.A. Barrio, J.A. Delgado, (Rev. R. Aced. Cienc. Exactas, Fis. Nat. Madrid (1993), 87(1), 127–9) die Vorteile eines Katalysators vom Metallocentyp zur Hydrierung styrolhaltiger Blockcopolymere über Hydrierkatalysatoren vom Zieglertyp. Es wird gesagt, dass ein Ersetzen eines Cyclopentadien (Cp)-Rings durch einen Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*)-Ring in diesen Titankomplexen zu einer etwas größeren Stabilität und höheren Selektivität führt, wobei zuerst eher die Vinylbindungen als die Olefinbindungen innerhalb der Copolymere hydriert werden. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung partiell hydrierter Polymere wird jedoch nicht offenbart.

[0006] Die EP beschreibt ein Verfahren zur partiellen Hydrierung eines styrolhaltigen Blockcopolymers in Gegenwart von Cp*CpTiX2 und n-Butyllithium. Obwohl das gesamte oder nahezu das gesamte 1,2-Polybutadien hydriert wird, wird ebenfalls ein bedeutender Teil des 1,4-Polybutadiens hydriert. (vergleiche die Beispiele 12 bis 15). Vielmehr erläutert diese Anmeldung die Schwierigkeit des Erhaltens (hochselektiv) partiell hydrierter Polymere, worin die periodisch wiederkehrenden 1,2-Butadieneinheiten jedoch nicht die periodisch wiederkehrenden 1,4-Butadieneinheiten hydriert werden.

[0007] Die EP 584860 beschreibt ein Verfahren zur partiellen Hydrierung konjugierter Dienpolymere, das se-

lektiv Butadieneinheiten jedoch keine (oder weniger) Isopreneinheiten hydriert. Dieses Verfahren ist auch nicht sehr selektiv, was die Hydrierung von nur Butadienblöcken mit 1,2-Struktur, beziehungsweise 3,4-Struktur (im Falle von Isopren) betrifft.

[0008] In der JP 04096904 beschreibt Asahi ein Verfahren zur Hydrierung von Olefinverbindungen unter Verwendung einer auf Titan, Zirkonium oder Hafnium basierenden Metallocenverbindung als Hydrierkatalysator und in Gegenwart einer reduzierenden Verbindung. Diese Anmeldung beschreibt zum Beispiel die Hydrierung 7 verschiedener (Bloyk)copolymere mit $Cp^*_2TiCl_2$ und Dibutylmagnesium oder n-Butyllithium als Katalysator. Die Hydrierung war in jedem Beispiel nahezu vollständig; eine Herstellung der vorstehend erwähnten partiell hydrierten konjugierten Dienpolymere wird nicht beschrieben.

[0009] In der EP 302505 beschreibt Asahi partiell hydrierte Butadienpolymere oder partiell hydrierte statistische Butadien/Styrolcopolymere und ein Verfahren zu deren Herstellung. Obwohl „jeder Katalysator und alle Herstellungsverfahren verwendet werden können" (Seite 5, Zeile 8) weist die Beschreibung jedoch ebenfalls darauf hin, dass „die selektive partielle Hydrierung der vorliegenden Erfindung unter extrem milden Reaktionsbedingungen ausgeführt werden muss ..." (Seite 5, Zeilen 12–13). Es würde daher scheinen, dass die Herstellung partiell hydrierter konjugierter Dienpolymere eine strenge Kontrolle der Reaktionsbedingungen erfordert. Außerdem ist die in diesem Patent erläuterte Hydrierung bezüglich der periodisch wiederkehrenden 1,2-konjugierten Dieneinheiten nicht selektiv: sogar ohne in der Nähe einer vollständigen Hydrierung der „Vinyl-Bindungseinheit [B]" zu sein, ist die Hydrierung des „gesamten Butadienteils [A]" schon größer als der „Vinylbindungsgehalt [V]" (vergleiche Tabelle 1 dieses Patents), ist hingegen die „Vinylbindungseinheit [B]" vollständig hydriert, so ist ebenfalls der 1,4-Bindungsgehalt wesentlich verringert (vergleiche die Tabellen 5 bis 8 dieses Patents).

[0010] In der JP 08106490 beschreibt Asahi eine Verbesserung dieses Verfahrens, wobei ein partiell hydriertes Butadienpolymer mit selektiver Hydrierung der periodisch wiederkehrenden 1,2-Dieneinheiten hergestellt wird. Gemäß dieser Anmeldung müssen mindestens 90 % der periodisch wiederkehrenden 1,2-Dieneinheiten mit einem Katalysator hydriert werden, der ein r1/r2-Verhältnis von mehr als 5 aufweist, worin „r1 der Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrierung der periodisch wiederkehrenden 1,2-Dieneinheiten entspricht und worin „r2" bei identischen Reaktionsbedingungen der Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrierung der periodisch wiederkehrenden 1,4-Dieneinheiten entspricht. Eine Verbindung, die ein durch ein substituiertes Metallocen komplexgebundenes Titan umfasst, wird als ein Beispiel für einen geeigneten Hydrierkatalysator zur Verfügung gestellt. Jedoch scheint noch immer eine strenge Kontrolle der Hydrierungsreaktion notwendig, um eine Hydrierung der periodisch wiederkehrenden 1,4-Dieneinheiten zu vermeiden.

[0011] In der US 5925717 wird die Hydrierung von Wasserstoff-terminierten SBS-Blockcopolymeren in Gegenwart von gegebenenfalls substituierten Titanindenyl- und/oder Bisindenylverbindungen als Katalysatoren offenbart. Es wird gesagt, dass derartige Katalysatoren gleich aktiv in Bezug auf periodisch wiederkehrende 1,4-konjugierte Dieneinheiten wie auf periodisch wiederkehrende 1,2-konjugierte Dieneinheiten sind (Spalte 6, Zeilen 52–58).

[0012] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein attraktives Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen partiell hydrierten konjugierten Dienpolymere bereitzustellen, das keine strenge Kontrolle der Reaktionsbedingungen erfordert.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Dementsprechend stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines partiell hydrierten Butadienpolymers bereit, umfassend nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende 1,2-Butadieneinheiten (A) und nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende Ethyleneinheiten (D), berechnet bezogen auf den gesamten Mol/Mol Gehalt an periodisch wiederkehrenden Einheiten,
worin ein Butadienpolymer, umfassend periodisch wiederkehrende 1,2-Butadieneinheiten (A) und periodisch wiederkehrende 1,4-Butadieneinheiten (B) in Gegenwart von Wasserstoff und einer auf Titan-, Zirkonium- und/oder Hafnium-basierenden Metallocenverbindung als Hydrierkatalysator und einem Co-Katalysator hydriert wird,
dadurch gekennzeichnet, dass

a) der Hydrierkatalysator ein Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit von r1/r1 von größer als 5, vorzugsweise größer als 15 aufweist, worin r1 und r2 die Hydriergeschwindigkeiten der periodisch wiederkehrenden Einheiten (A) beziehungsweise (B) unter den gleichen Reaktionsbedingungen sind,
b) der Co-Katalysator ein Alkalimetallhydrid ist, der als solcher zugegeben wird oder in situ hergestellt wird,

und
c) die Hydrierung des konjugierten Diens durchgeführt wird, bis wenigstens 97 % der periodisch wiederkehrenden Einheiten (A) hydriert worden sind.

Genaue Beschreibung der Erfindung

[0014] Das Metallocen der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente kann zu den Metallocenen ähnlich sein, die in den vorstehend erwähnten Dokumenten erwähnt wurden. Derartige Verbindungen können durch die folgende allgemeine Formel

$L_2M\ X_2$ (II)

dargestellt werden, worin M ein Metall, ausgewählt aus Ti, Zr und Hf darstellt, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, C_1-C_{12} Kohlenwasserstoffgruppen, C_1-C_{12} Hydrocarbonoxygruppen, C_1-C_{12} Hydrocarbonylsilylgruppen, Halogengruppen und Carbonylgruppen; und jedes L unabhängig ausgewählt ist aus einer Cyclopentadienylgruppe, einer Indenylgruppe oder einer 5-gliedrigen heterocyclischen Gruppe, wobei jede mindestens einen Substituenten trägt, wobei jeder Substituent oder alle Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C_1-C_{12} Kohlenwasserstoffgruppen, C_1-C_{12} Hydrocarbonoxygruppen, Halogengruppen und Carbonylgruppen und sterisch anspruchsvollen Substituenten, die ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie zum Beispiel Hydrocarbonylsilylgruppen, eine C_4-C_{10} Dihydrocarbylaminogruppe.

[0015] Jeder Ligand L kann Teil eines kondensierten Ringsystems sein, das heißt eine Indenyl- oder Fluorenylgruppe, wie in der EP 795564, EP 830895 und US 3663635 offenbart ist.

[0016] Jeder Ligand L kann (ebenfalls) ein heterocyclisches Ringsystems sein, das heißt eine Phospholylgruppe, wie in der EP 810213 offenbart ist.

[0017] Beide Liganden L können (ebenfalls) aneinander gebunden sein, das heißt durch eine Dialkylsilylgruppe, wie in der EP 545844 offenbart ist.

[0018] Geeignete Substituenten, womit die Gruppen L substituiert sind, umfassen Halogenatome, Hydrocarbylgruppen, die gegebenenfalls Heteroatome mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen enthalten. Derartige Heteroatome umfassen Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Silizium und Halogene.

[0019] Bevorzugte Substituenten sind C_1-C_6 Alkylgruppen, C_1-C_6 Alkoxygruppen, C_6-C_{10} Arylgruppen, C_6-C_{10} Aryloxygruppen, Bis(C_1-C_4 Alkyl)silylgruppen und Tris(C_1-C_4 Alkyl)silylgruppen und Chloratome.

[0020] Die Zahl der Substituenten kann leicht durch empirische Verfahren bestimmt werden. Zum Beispiel wird es im Falle eines Metallocens, das zwei substituierte Indenyl- oder Fluorenylgruppen als einen einzigen Substituenten (an der 1-, 2- oder 3-Position) umfasst, normalerweise genügen, ein r1/r2 Verhältnis zu bewirken, das größer als 5 ist. Geeignete Beispiele für monosubstituierte Indenyle umfassen: Methyl-, Isopropyl-, tert-Butyl-, Phenyl-, Chlor, Bismethylsilyl-, Bisethylamino-, Pentafluorphenyl- und Bis(n-butyl)phosphinoindenyl (entweder in der 1- oder 2-Position). Geeignete Beispiele für die di-substituierten Indenyle umfassen: 1,2-Dimethyl-, 1,3-Dimethyl-1-Methyl-2-ethyl-, und 1-Methyl-2-chlorindenyl. Tatsächlich weist ein Titanmetallocen, das zwei 1-Trimethylsilylindenylgruppen umfasst, ein Verhältnis von r1/r2 von mehr als 15 auf, das heißt, ungefähr 22 (bestimmt bei der ^{1}H NMR Analyse der bei 70 °C und 30 kg/cm^2 Wasserstoff hergestellten Reaktionsprodukte), das im bevorzugten Bereich liegt. Im Falle einer substituierten Phosphorylgruppe sind im Allgemeinen mindestens zwei Substituenten erforderlich. Im Falle einer substituierten Cyclopentadienylgruppe sind schließlich im Allgemeinen mindestens 3 Substituenten, vorzugsweise an den 1-, 2- und 4-Positionen erforderlich. Beispiele geeigneter substituierter Cyclopentadienylgruppen umfassen 1,2,4-Trimethyl-, 1,2,4-Tris(tert-butyl)-, Tetramethyl- und Pentamethylcyclopentadienyl. Die Verwendung von Pentamethylcyclopentadienyl als Ligand wird zu einem Metallocen führen, das ein Verhältnis von r1/r2 von ungefähr 230 aufweist. Falls die Substituenten selbst sterisch sehr anspruchsvoll sind, können sogar weniger Substituenten ausreichend sein.

[0021] Beispiele bevorzugter Liganden umfassen daher: Pentamethylcyclopentadienyl, 1-Trimethylsilylindenyl, 2-Methylindenyl, 1,2-Dimethylindenyl, 2-Phenylindenyl, 1,3-Dimethylindenyl, 1,3-Di(tert-butyl)indenyl, 2-tert-Butylindenyl und 1,2,3-Trimethylindenyl.

[0022] Die vorstehend verwendeten Begriffe Hydrocarbyl und Hydrocarbonyl umfassen Alkyl- und Alkoxy-

gruppen (cyclische, lineare oder verzweigte), Aryl- und Aryloxygruppen und substituierte Varianten davon.

[0023] Jedes X ist vorzugsweise ein Halogenatom, bevorzugter ein Chloratom. Daher ist das besonders bevorzugte Metallocen der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid ($Cp^*_2TiCl_2$).

[0024] Das Metallocen wird in Mengen von 0,001 bis 10, typischerweise von 0,005 bis 50 mmol auf 100 g ungesättigte Verbindung und vorzugsweise in Mengen im Bereich von 0,01 bis 1 mmol/100 g verwendet. Zur Beschleunigung des Hydrierungsverfahrens kann mehr verwendet werden, jedoch kann unter Voraussetzung einer großen Aktivität des Katalysatorsystems weniger verwendet werden, um die Kosten und die Auswirkung auf die Umwelt des Katalysatorsystems zu verringern.

[0025] Das üblichere als Co-Katalysator verwendete Alkalimetallhydrid ist Lithiumhydrid, die Lithiumverbindungen häufig als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Das Lithiumhydrid kann als solches zugegeben werden, es kann jedoch ebenfalls in situ durch Abbruch des lebenden Polymers (erkennbar durch das Verschwinden der typischen Orangefärbung) oder durch Umsetzung eines zugegeben Lithiumalkyls mit Wasserstoff hergestellt werden. Die Herstellung des Lithiumhydrids durch Abbruch des lebenden Polymers wird bevorzugt. Der Co-Katalysator kann jedoch ebenfalls ein Natrium- oder Kaliumhydrid sein.

[0026] Das ursprüngliche molare Verhältnis von Co-Katalysator zu Metallocenhydrierkatalysator kann in einem großen Bereich variieren. Dieses Verhältnis kann somit von 2 bis 100, beispielsweise von 4 bis 50 variieren.

[0027] Es ist das Verdienst der vorliegenden Erfindung, dass die Hydrierungsreaktion relativ einfach und unkompliziert ist. In der bevorzugten Ausführungsform wird zum Beispiel ein Zement, der lebendes Polymer enthält, durch Zugabe von Wasserstoff und starkem Rühren bis die typische Farbe des lebenden Polymers verschwunden ist, abgebrochen. Das Metallocen wird entweder in einem geeigneten inerten Lösungsmittel gelöst, zu dem nachfolgend der Co-Katalysator zugegeben wird, oder umgekehrt. Keine spezifischen Druck- und Temperaturbedingungen werden angewandt. Zum Beispiel können das Metallocen und der Co-Katalysator umgesetzt werden, indem diese Komponenten während 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 20 Minuten bei einer Temperatur im Bereich von 20–90 °C und bei einem Druck im Bereich von 0,0 bis 51 kg/cm^2 in Kontakt gebracht werden.

[0028] Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung können zur Hydrierung der Doppelbindungen von Butadienpolymeren und Copolymeren verwendet werden. Insbesondere können sie zur selektiven Hydrierung derartiger Polymere und Copolymere mit mittleren Molekulargewichten, das heißt mit einer massegemittelten Molekülmasse im Bereich von 500 bis 1.000.000, verwendet werden. Besonders interessante Copolymere sind Copolymere aus 1,3-Butadien und einem weiteren konjugierten Dien und/oder einer vinylaromatischen Verbindung, wie zum Beispiel Styrol oder alpha-Methylstyrol und/oder einer acrylischen Verbindung, wie zum Beispiel Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat. Diese Copolymere umfassen statistische Copolymere, in denen die Comonomere statistisch entlang der Polymerkette verteilt sind, vernetzte Copolymere und reine oder graduelle Blockcopolymere.

[0029] Die Blockcopolymere sind besonders interessant, da einige von ihnen thermoplastische Elastomere sind, die in industrieller Sicht verwendbar sind. Derartige Blockcopolymere bestehen aus:

a) mindestens einem Polymerblock, der überwiegend aus einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen hergestellt ist oder überwiegend aus einer oder mehreren acrylischen Verbindungen hergestellt ist, und

b) mindestens einem Polymerblock, der überwiegend aus Butadien hergestellt ist.

[0030] Der Begriff „überwiegend" bedeutet in diesem Zusammenhang mindestens 80 Mol%. Diese Blockcopolymere umfassen lineare und verzweigte und radiale und sternförmige Copolymere. Eine weitere Gruppe interessanter Blockcopolymere umfasst Polymere, die aus mindestens einem, überwiegend aus Butadien hergestellten Polymerblock bestehen und mindestens einem überwiegend aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, die andere als Butadien sind, hergestellten Polymerblock bestehen. Die in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise verwendeten Blockcopolymere sind so genannte styrolhaltige Blockcopolymere, die zwischen 10 und 90 Gewichts-% vinylaromatische Verbindungen enthalten. Die bevorzugten Copolymere sind diejenigen, die näherungsweise 25 bis 80 Prozent 1,2-vinylische Bindungen in dem Butadienblock enthalten.

[0031] Die Butadienpolymere und Copolymere, die gemäß der vorliegenden Erfindung hydriert werden kön-

nen, können durch bekannte Polymerisationsverfahren, wie zum Beispiel anionische Polymerisation, kationische Polymerisation, Koordinationspolymerisation oder radikalische Polymerisation erhalten werden. Die anionische Polymerisation ist besonders zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren interessant, die gemäß der Erfindung hydriert werden können. Unter den Initiatoren, die verwendet werden können, werden die Organolithiumverbindungen bevorzugt, insbesondere eine Butyllithiumverbindung.

[0032] Die Hydrierung wird vorzugsweise in Lösung in einem inerten Kohlenwasserstoff durchgeführt, vorzugsweise wird dasselbe Kohlenwasserstofflösungsmittel während der Polymerisation verwendet. Der Begriff „inertes Lösungsmittel" bedeutet ein organisches Lösungsmittel, das mit keinem der Reaktanden reagiert, die an der Reaktion teilnehmen. Beispiele für diese inerten Lösungsmittel, die innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung empfohlen sind, sind aliphatische Kohlenwasserstoffe und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel n-Hexan, n-Octan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, Cyclopentan, Ether, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, die unter den ausgewählten Reaktionsbedingungen nicht hydriert werden, und Mischungen dieser Verbindungen.

[0033] Herkömmliche Hydrierungsbedingungen können angewandt werden. Zum Beispiel liegen geeignete Wasserstoffdrucke zwischen 1 und 70 kg/cm^2, vorzugsweise zwischen 5 und 50 kg/cm^2. Geeignete Reaktionstemperaturen variieren von 20 bis 150 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 120 °C. Idealerweise werden die Bedingungen so ausgewählt, dass fast eine nahezu vollständige Umsetzung der periodisch wiederkehrenden Einheiten (A) (das heißt besser als 97 %, vorzugsweise besser als 98 %, bevorzugter besser als 99 %) fast ohne Umsetzung der periodisch wiederkehrenden Einheiten (B) (das heißt nicht mehr als 3 %, vorzugsweise nicht mehr als 2 %, bevorzugter nicht mehr als 1 %) erreicht wird.

[0034] Das aus dieser selektiven Hydrierung resultierende Produkt kann mittels ^{1}H NMR zur Bestimmung des Vorhandenseins oder der Abwesenheit jeglicher Vinylgruppen untersucht werden. Bei der üblichen ^{1}H NMR Analyse wird jede 1,4-Struktur eine chemische Verschiebung zwischen 5,15 und 5,46 ppm zeigen. Die 1,2-Struktur zeigt zwei Verschiebungen, nämlich zwischen 4,75 und 5,10 ppm und zwischen 5,46 und 5,73 ppm. Für das Endprodukt ist es wünschenswert, dass im 1H NMR Spektrum im Wesentlichen kein Signal innerhalb der letztgenannten Bereiche von chemischen Verschiebungen beobachtet wird.

[0035] Die Hydrierungsprodukte können leicht aus dem Lösungsmittel durch Verfahren, wie zum Beispiel Destillation, Fällung, isoliert werden.

[0036] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele erläutert.

Polymerherstellung

[0037] Ein Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymer (Polymer A) mit einem mittleren Vinylgehalt und mit einem scheinbaren Molekulargewicht von 100,000 (entsprechend der Messung mit Gelchromatographie (GPC) unter Verwendung von Polystyrolkalibrierungsstandards) wurde in einem Reaktor aus rostfreiem Stahl durch sequentielle anionische Polymerisation unter Verwendung von sec-Butyllithium als Initiator hergestellt. Die Polymerisation wurde in Cyclohexan, zu dem 150 ppm Diethoxypropan (DEP) zugegeben worden waren, durchgeführt. Am Ende der Polymerisationsreaktion wurde zum Abbruch von lebendem SBS-Li-Polymer und zur Herstellung eines Zements, der das vorstehend erwähnte Polymer (SBS) und LiH umfasst, Wasserstoff in den Reaktor eingelassen.

[0038] Auf ähnliche Art wurden Zemente, die Polymere mit hohem Vinylgehalt umfassen, Polymer B und D, hergestellt (jedoch unter Verwendung von 300 ppm DEP). Unter Verwendung des Verfahrens von Polymer A wurde ebenfalls ein Zement, der ein Polymer mit höherem Molekulargewicht umfasste, Polymer C, hergestellt. Polymer E wurde analog zu Polymer A hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.

Beispiel 1

[0039] Selektive Hydrierung von SBS-Blockcopolymer mit mittlerem Vinylgehalt mit Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid ($Cp^*_2TiCl_2$).

[0040] Ein Reaktor aus rostfreiem Stahl wurde mit 800 Gramm Zement, der Polymer A umfasste, befüllt. Die Temperatur des Reaktors wurde auf 70 °C gesetzt und der Reaktor wurde zur Sättigung des Zements bis 10 kg/cm^2 mit Wasserstoff unter Druck gesetzt. Inzwischen wurde eine Suspension von 45 mg (0,12 mmol) $Cp^*_2TiCl_2$ in 10 ml Cyclohexan hergestellt. Die Katalysatorsuspension wurde in den Reaktor gegeben und der

Wasserstoffdruck wurde auf 30 kg/cm^2 erhöht. Man ließ die Hydrierung während 2 Stunden fortfahren, währenddessen in Zeitabschnitten Proben aus dem Reaktor gezogen wurden und mittels ^{1}H NMR zur Bestimmung der Umsetzung der olefinischen Doppelbindungen analysiert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiele 2–5

[0041] In einer zu Beispiel 1 ähnlichen Weise wurden Zemente, die die Polymere B-E enthielten, selektiv hydriert. In den Beispielen 3 und 5–9 wurde die Temperatur auf 90 °C eingestellt, wohingegen in Beispiel 4 die Temperatur auf 120 °C eingestellt wurde. Die Menge an Katalysator variierte von 45 mg (0,12 mmol) $Cp^*_2TiCl_2$ (Beispiel 2), 52 mg (0,14 mmol) $Cp^*_2TiCl_2$ (Beispiel 3), 60 mg (0,16 mmol) $Cp^*_2TiCl_2$ (Beispiel 4), 31 mg (0,06 mmol) Bis(1-trimethylsilylindenyl)$TiCl_2$ (Beispiel 5), 34 mg (0,09 mmol) Bis(2-methylindenyl)$TiCl_2$ (Beispiel 6), 67 mg (0,17 mmol) Bis(1,2-dimethylindenyl)$TiCl_2$ (Beispiel 7), 66 mg (0,13 mmol) Bis(2-phenylindenyl)$TiCl_2$ (Beispiel 8), 67 mg (0,17 mmol) Bis(1,3-dimethylindenyl)$TiCl_2$ (Beispiel 9). In den Beispielen 5,7 und 8 ließ man die Reaktion während 1 Stunde anstelle von 2 Stunden fortschreiten. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 enthalten.

Vergleichsbeispiel 1

[0042] In einer zu Beispiel 1 identischen Weise, abgesehen von der Verwendung einer Suspension von 39 mg (0,11 mmol) Bis(indenyl)titandichlorid in 10 ml Cyclohexan, wurde Polymer A selektiv hydriert. Dieses Metallocen weist ein r1/r2-Verhältnis von 2 auf. Man ließ die Hydrierung während einer Stunde fortschreiten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

[0043] In einer zu Beispiel 1 ähnlichen Weise wurde die Hydrierung eines das Polymer D umfassenden Zements unter Verwendung einer Suspension von 40 mg (0,15 mmol) Bis(methylcyclopentadienyl)titandichlorid in 10 ml Cyclohexan bei 90 °C durchgeführt. Dieses Metallocen weist ein r1/r2-Verhältnis von 3 auf. Man ließ die Hydrierung während 1 Stunde fortschreiten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Referenzbeispiel 1

[0044] In den Beispielen 20 bis 22 und in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 der JP 2-214418 wird ein mit Methanol abgebrochenes SBS-Blockcopolymer unter Bedingungen hydriert, die zu Beispiel 1 identisch sind, wobei $Cp^*_2Ti(Phenyl)_2$ oder $Cp^*_2Ti(Tolyl)_2$ entweder in Gegenwart oder nicht in Gegenwart eines Co-Katalysators hydriert wird. Unter allen Bedingungen, ob mild oder streng, wurde mehr als der 1,2-Vinylgehalt hydriert.

Schlussfolgerung

[0045] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Bereitstellung eines Verfahrens, das zu einem partiell hydrierten Butadienpolymer führt, das nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende 1,2-Butadieneinheiten (A) und nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende Ethyleneinheiten (D), berechnet bezogen auf den gesamten Mol/Mol Gehalt an periodisch wiederkehrenden Einheiten, umfasst, wird durch die erfindungsgemäßen Beispielen gelöst. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht hoch genug, wie in den Vergleichsbeispielen 1 und 2, dann ist die Selektivität trotz des Vorhandenseins von Lithiumhydrid ungenügend. Andererseits erläutert der Stand der Technik reichlich, dass die bloße Verwendung von auf Titan basierenden substituierten Metallocenverbindungen als Hydrierkatalysator dieses Kunststück auch nicht fertig bringt.

Tabelle 1, Polymerherstellung

Polymer	Styrolgehalt (Gewichts-%)	Vinylgehalt (Gewichts-%)	Feststoffgehalt (Gewichts-%)	[LiH] (mmol/L)
A	30	41	14	1,7
B	29	69	14	1,7
C	28	8	8	0,8
D	30	65	18,5	2,3
E	30	45	13,2	1,6

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Polymer	[Kat] (mmol/100 g)	LiH/Ti	1,2-Vinyl Mol%	Butylen Mol%	1,4-Butadien Mol%	Polyethylen Mol%
1	A	0,11	14	0	41	58	1
2	A	0,11	14	0	41	58	1
3	B	0,13	12	0	69	30	1
4	C	0,25	5	0	8	91	1
5	D	0,04	38	0	65	32	3
6	E	0,10	18	1	44	54	1
7	E	0,18	10	0	45	53	2
8	E	0,14	12	0	45	51	4
9	E	0,18	10	1	44	54	1

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Polymer	[Kat] (mmol/100 g)	LiH/Ti	1,2-Vinyl Mol%	Butylen Mol%	1,4-Butadien Mol%	Polyethylen Mol%
C 1	A	0,10	15	0	41	19	40
C 2	D	0,10	15	5	60	13	22

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines partiell hydrierten Butadien Polymers umfassend nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende 1,2-Butadieneinheiten (A) und nicht mehr als 3 Mol% periodisch wiederkehrende Ethyleneinheiten (D), berechnet bezogen auf den gesamten Mol/Mol Gehalt an periodisch wiederkehrenden Einheiten, worin ein Butadien Polymer umfassend periodisch wiederkehrende 1,2 Butadieneinheiten (A) und periodisch wiederkehrende 1,4 Butadieneinheiten in Gegenwart von Wasserstoff und einer auf Titan-, Zirkonium- und/oder Hafnium basierenden Metallocenverbindung als Hydrierkatalysator und einem Co-Katalysator

hydriert wird,
dadurch gekennzeichnet, dass
a) der Hydrierkatalysator ein Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit von r1, r2 von größer als 5 aufweist, worin r1 und r2 die Hydriergeschwindigkeiten der periodisch wiederkehrenden Einheiten (A) und (B) unter den gleichen Reaktionsbedingungen sind,
b) der Co-Katalysator ein Alkalimetallhydrid ist, der als solcher zugegeben wird oder in situ hergestellt wird, und
c) die Hydrierung des konjugierten Diens durchgeführt wird bis wenigstens 97% der periodisch wiederkehrenden Einheiten (A) hydriert worden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Co-Katalysator (I) so wie er vorliegt zugegeben wird; oder (II) in situ gebildet wird durch Abbruch eines lebenden Butadienpolymers mit Wasserstoff, hergestellt durch anionische Polymerisation in Gegenwart einer Alkalimetallverbindung; oder (III) in situ gebildet wird durch Abbruch einer zugegebenen Alkalimetallverbindung.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Alkalimetallhydrid Lithiumhydrid ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das ursprüngliche molare Verhältnis von Co-Katalysator zum Metallocen Hydrierkatalysator von 2 bis 100 variiert.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Hydrierkatalysator durch die allgemeine Formel:

$L_2M\ X_2$ (II)

dargestellt werden kann, worin M ein Metall ausgewählt aus TI, Zr und Hf darstellt, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, C_1-C_{12} Kohlenwasserstoffgruppen, C_1-C_{12} Hydrocarbonoxygruppen, C_1-C_{12} Hydrocarbonylsilylgruppen, Halogengruppen und Carbonylgruppen; und jedes L ist unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, C_1-C_{12} Kohlenwasserstoffgruppen, C_1-C_{12} Hydrocarbonoxygruppen, Halogengruppen und Carbonylgruppen und sterisch anspruchsvollen Substituenten, die ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie C_1-C_{12} Hydrocarbonylsilylgruppen, eine C_4-C_{10} Dihydrocarbonylaminogruppe.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin ein Hydrierkatalysator verwendet wird, worin M ein Titanatom ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, worin jede Gruppe L ausgewählt ist aus Pentamethylcyclopentadienyl, 1-Trimethylsilylindenyl, 2-Methylindenyl, 1,2-Dimethylindenyl, 2-Phenylindenyl, 1,3-Dimethylindenyl, 1,3-Di(tert-Butyl)indenyl, 2-tert-Butylindenyl und 1,2,3-Trimethylindenyl.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Hydrierung bei einem Wasserstoffdruck von zwischen 1 und 70 kg/cm^2 und einer Reaktionstemperatur von zwischen 20 und 150°C ausgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin das partiell hydrierte Butadienpolymer ein partiell hydriertes Blockcopolymer ist, das wenigstens einen partiell hydrierten Polybutadien-Block aufweist.

10. Erzeugnis, hergestellt durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen