



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201404465 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：102114954

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.：

B01J31/20 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

C08C19/02 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/28

世界智慧財產權組織

PCT/CN2012/074935

(71)申請人：朗盛德意志有限公司 (德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)

德國

(72)發明人：柳慶春 LIU, QINGCHUN (CN)；魏真理 WEI, ZHENLI (CN)；侯區 馬丁 HOCH, MARTIN (DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 61 頁

(54)名稱

腈橡膠之氫化

HYDROGENATION OF NITRILE RUBBER

(57)摘要

本發明係關於一種在特定以釐為主之錯合物觸媒存在下選擇性氫化腈橡膠、而沒有因複分解反應的同時分子量降解之新穎方法。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201404465 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：102114954

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.：

B01J31/20 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

C08C19/02 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/28

世界智慧財產權組織

PCT/CN2012/074935

(71)申請人：朗盛德意志有限公司 (德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)

德國

(72)發明人：柳慶春 LIU, QINGCHUN (CN)；魏真理 WEI, ZHENLI (CN)；侯區 馬丁 HOCH, MARTIN (DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 61 頁

(54)名稱

腈橡膠之氫化

HYDROGENATION OF NITRILE RUBBER

(57)摘要

本發明係關於一種在特定以釐為主之錯合物觸媒存在下選擇性氫化腈橡膠、而沒有因複分解反應的同時分子量降解之新穎方法。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

腈橡膠之氫化

HYDROGENATION OF NITRILE RUBBER

【技術領域】

發明領域

本發明係關於一種在特定錯合物觸媒存在下選擇性氫化腈橡膠之新穎方法。

【先前技術】

發明背景

術語“丙烯腈-丁二烯橡膠”或“腈橡膠”，又簡稱為“NBR”，應作廣義的解釋且指至少一種 α , β -不飽和腈、至少一種共軛二烯 及如果需要的話，一或多種另外可共聚單體之共聚物或三聚物的橡膠。

氫化 NBR，也簡稱為“HNBR”，係藉由 NBR 之氫化而商業化製造。因此，必須進行以二烯為主之聚合物中的碳-碳雙鍵之選擇性氫化，而不會影響聚合物鏈中之腈基和其他官能基（諸如羧基，當將其他可共聚單體引進聚合物鏈時）。

HNBR 為具有非常好耐熱性、優異抗臭氧與化學性、及亦優異抗油性之特用橡膠。上述 HNBR 之物理及化學性質與非常好機械性質(特別是高耐磨性)有關。為此原因，HNBR 已發現廣泛用於各種應用。HNBR 係用於例如汽車領域中的密封件、軟管、皮帶和阻尼元件，亦用於石油勘探領域中的定子、油井密封件和閥門密封件以及航空工業、電子工業、機械工程和造船中的各種零件。氫化轉化率高於 95%，或殘餘雙鍵(RDB)含量<5%，在氫化反應期間沒有交聯和在所得 HNBR 中凝膠含量小於約 2.5%為閾值，其確保該 HNBR 之高性能應用和保證終產物的優良加工性能。

HNBR 中共聚合二烯單元之氫化度可在從 50 至 100%之範圍內改變且所要氫化度為從約 80 至 100%，較佳從約 90 至約 99.9%。HNBR 之商品級通常具有低於 18 %之不飽和性的殘餘含量和大約最多約 50%之丙烯晴含量。

可使用均相或使用非均相氫化觸媒進行 NBR 的氫化。所使用的催化劑通常以銻、釷或鈮為主，但也可能使用鉑、銓、銻、鐵、鈷或銅作為金屬或較佳於金屬化合物的形式(參見，例如，US-A-3,700,637、EP-A-0 134 023、DE-A- 35 41 689、DE-A-35 40 918、EP-A-0 298 386、DE-A-35 29 252、DE-A-34 33 392、US-A-4,464,515 及 US-A-4,503,196)。於均相之用於氫化的適當觸媒和溶劑也從 DE-A-25 39 132 和 EP-A-0 471 250 中得知。

為了商業目的，NBR 之氫化係在有機溶劑中藉由使用通常以銻或鈮為主之非均相或均相過渡金屬觸媒進行。該方法遭遇缺點諸如觸媒金屬的高價格和觸媒金屬去除/回收所涉及的費用。此已導致研究和開發以較便宜的貴金屬諸如鐵和釷為主之替代觸媒。

替代 NBR 氫化方法可使用以 Os 為主之觸媒進行。一種非常適合於 NBR 氫化之觸媒為如 Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(11), 4253-4261)中所述之 $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{PCy}_3)_2$ 。在所研究之反應條件的整個範圍內，使用此觸媒之氫化率優於由威爾金森(Wilkinson)觸媒($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$)所產生者。

具有 X 表示 H 或 $\text{CH}=\text{CHPh}$ 之 $\text{Ru}(\text{X})\text{Cl}(\text{CO})\text{L}_2$ 型的以 Ru 為主之錯合物也為用於在溶液中聚合物氫化之良好觸媒且 Ru 金屬的價格較低。如 Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, 126(2-3), 115-131 中所揭示， $\text{RuHCl}(\text{CO})\text{L}_2$ (L 為龐大膦)觸媒系統導致 NBR 的定量氫化。在該氫化期間，不需要添加自由膦配位基以維持催化活性。但是，GPC 結果指示這些觸媒在氫化期間造成某程度的交聯及所獲得的 HNBR 容易發生凝膠形成。

在 EP-A-0 298 386 中，釷錯合物係使用於腈橡膠之氫化但必須添加各種添加劑或配位基諸如膦類或羧酸類以避免凝膠形成。

在 EP-A-0 588 099 中，以鈦為主之錯合物被描述為 $\text{RuXY}(\text{CO})\text{ZL}_2$ 型，其中 X、Y、Z 和 L 可為用於氫化腈橡膠之鹵化物、CO、羧酸酯、或磷類，然而，必須添加水和某些添加劑，以防止氫化期間分子量過度增加。然而，此並不令人滿意，因為水的引入導致工業規模設備的腐蝕和添加劑通常不希望為最後橡膠產品中的污染物。據報導：每 100 重量份的橡膠，觸媒的使用量為約 500ppm 或 0.05 重量份。

同樣地，EP-A-0588098 和 EP-A-0588096 為了同樣目的使用無機添加劑諸如鹽類和酸類如硫酸和磷酸與微量的必須被視為嚴重腐蝕之水一起，該嚴重腐蝕又將使得所有氫化設備需要使用昂貴的合金。在 EP-A-0588096 中所需的觸媒量從 923 改變到 1013 ppm 以 Ru 金屬為主相對於橡膠和在 EP-A-0588098 中大約 100 ppm 的 Ru 金屬。

在 EP-A-0 588 097 中，觸媒 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 係用於在 MEK 溶液中之腈橡膠氫化。然而，所得產物被凝膠化，除非添加較高添加量(約 5 phr)的抗壞血酸。在另外實例中描述添加各種有機酸或二元酸，但沒有提供終產物可能被這些添加劑污染之問題的解決方案。觸媒的使用量報告為每 100 重量份橡膠從 229 到 1052 ppm 的 Ru 金屬。

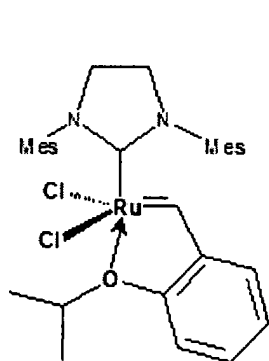
EP-A-0 490 134 提到有關 Ru-觸媒的一般問題，即在氫化期間黏度之增加。此問題往往依賴於所使用之溶劑且與兩個或多個聚合物分子的相互作用相關，雖然具體的反應機制尚未確立。較高觸媒負荷往往也導致較高的黏度或甚至膠凝。頃發現：在氫化期間添加之胺於 0.1 至 0.3 phr 份之含量，可避免黏度逐漸增加。然而，鑑於大規模商業方法，必須考慮添加劑在所需的溶劑回收方法中會逐漸增加或會被帶入產物中。尤其是當 HNBR 使用於過氧化物固化橡膠物件，與固化系統的干擾會造成嚴重的缺點。例如，一級胺諸如該等在 EP-A-0490134 中發現有效者會減少固化狀態且因而例如惡化重要壓縮永久變形。

雖然 HNBR 的一些應用對添加劑的存在(諸如為了工業應用)可能不敏感，也有應用須遵守政府衛生和安全法規，其一般傾向於更清潔的聚合物或含有較少添加劑的聚合物。為了實際原因，非常希望：在工廠中對所有指定的產物操作相同的觸媒系統和無添加劑的簡單觸媒系統可允許製備用於工業和管制應用的產物。因此，從方法和橡膠使用者的角度來看將更想要一種不需要伴隨著添加劑之觸媒系統。進一步希望：觸媒允許在氫化期間良好地控制分子量並可重複且足夠熱穩定的聚合物。此外也希望較高觸媒效率，因為貴金屬諸如鈀、銻、銱、鉑和釕是昂貴的。

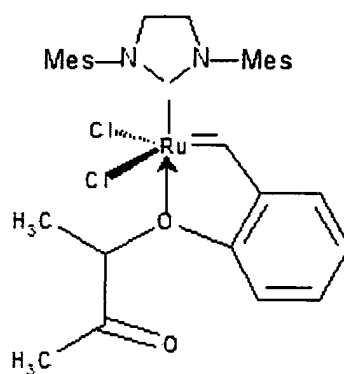
已經提出各種可用於腈橡膠的複分解以及氫化二者之釕觸媒組成物。

在 WO-A-2005/080456 中，具有比該技藝中已知者低的分子量和窄的分子量分布之 HNBR 的製備係藉由同時使腈橡膠進行複分解反應和氫化反應來進行。該反應在以釕或鐵為主之五配位的錯合物觸媒(特別是二氯化 1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-亞咪唑啶基)(三環己基-膦)釕(苯基亞甲基)(也稱 Grubbs 第 2 代觸媒))存在下發生。然而，WO-A-2005/080456 沒有提供任何如何影響此二種同時發生的反應(即複分解和氫化)或如何控制個別觸媒在此方面的活性之揭示或教示。倘若這些觸媒可以控制或抑制複分解活性且因此提供控制或抑制分子量減少降低之方式使用於氫化方法中，則彼等仍然具有相當複雜的結構。特別是經取代之苯亞甲基配位基之存在增加觸媒製造的另外合成步驟且因此增加製造成本。

WO-A-2011/029732 亦揭示一種替代方法，其係使腈橡膠在氫存在下進行組合且同時在具體定義之五配位的以釕或鐵為主之觸媒存在下進行複分解和氫化反應以便製備具有低分子量和窄分子量分布之氫化腈橡膠類。在一般腈氫化實驗中使用特別是如後所示之所謂的 Hoveyda 觸媒和 Arlt 觸媒且分別在 0.041 和 0.045 phr 的含量變成是有效的。



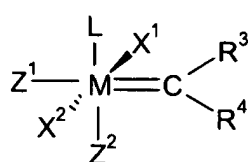
Hoveyda 觸媒



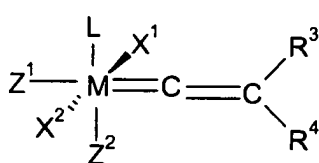
Arlt 觸媒

然而，這些觸媒含有兩個較為複雜的碳烯配位基，即鍵結於 Ru 鈦原子的苯亞甲基配位基和未經取代或經取代之咪唑啉基配位基如碳烯錯合物。除了具有挑戰性的合成步驟之外，氫化期間活性觸媒的複分解活性並不總是理想的。

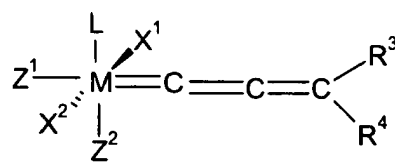
WO-A-2011/023788 亦揭示一種使腈橡膠在氫存在下進行組合且同時在以具體定義的六配位鈦或鐵為主之觸媒存在下進行複分解和氫化反應以製備具有比該技藝中已知者低的分子量和窄的分子量分布之 HNBR 的方法。該方法係使用通式(I)至(III)之觸媒進行



(I)



(II)



(III)

其中

M 為鈦或鐵，

X¹ 和 X² 為相同或不同的配位基，較佳陰離子配位基，

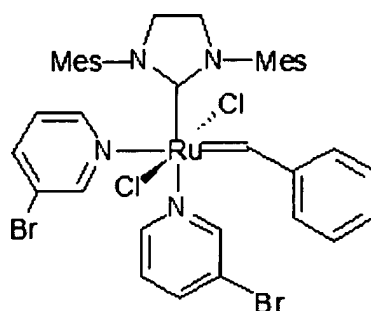
Z¹ 和 Z² 為相同或不同和中性電子供體配位基，

R³ 和 R⁴ 各自獨立地為 H 或選自由下列所組成群組之取代基：烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷胺基、烷硫基、芳硫基、烷磺醯基及烷亞磺醯基殘基，其各自視需要經一或多個烷基、鹵素、烷氧基、芳

基或雜芳基部分取代，及

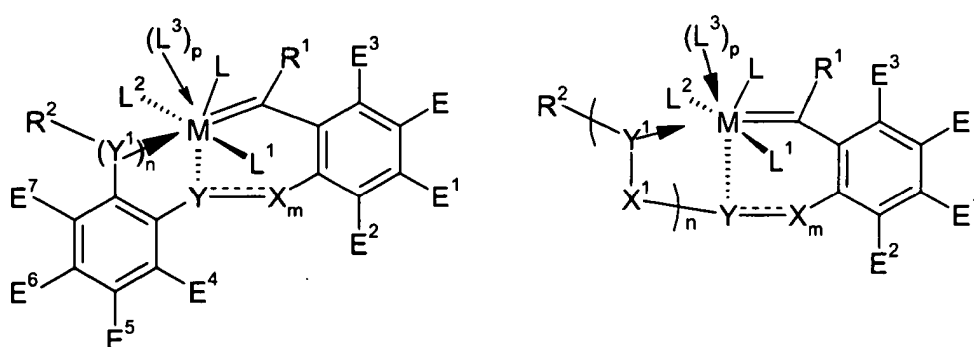
L 為配位基。

如下所示之 Grubbs III 觸媒係用作較佳觸媒，其含有苯亞甲基配位基和 NHC 型之碳烯配位基二者且因此這些觸媒不容易隨意取得。



Grubbs III 觸媒

WO-A-2011/079799 揭示各種各樣的觸媒，其一般結構揭示係顯示於下文中



據指出：該觸媒可用以藉由脫聚合提供改質腈丁二烯橡膠(NBR)或苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)。據進一步指出：該觸媒可使用於一種藉由首先添加一或多種之彼等觸媒以進行 NBR 之脫聚合，接著在高壓下將氫加至反應器用於氫化來製造脫聚合 HNBR 或 SBR 橡膠之方法中。在另一具體實例中，揭示藉由首先在高壓下添加氫，接著添加一或多種之上述觸媒來製備 HNBR。然而，WO-A-2011/079799 沒有提供任何如何影響用於脫聚合(複分解(metathesis))和氫化之觸媒的不同催化活性之揭示或教示。普遍認為：氫化期間同時發生複分解以不受控制的方式導致分子量的降解。

一些另外的參考描述複分解觸媒使用於二步驟反應中，首先以開環複分解聚合(ROMP) 開始，其接著氫化反應(所謂的“串聯聚合/氫化反應”)。

根據 *Organometallics*, 2001, 20(26), 5495-5497, 複分解觸媒 Grubbs I 觸媒，即 $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ -苯亞甲基首先可用於環辛烯或降莖烯衍生物之 ROMP，然後接著聚合物之氫化。據報導：在氫化反應中加入一種鹼如三乙胺增加催化活性。因此，此觸媒仍然具有需要添加劑之缺點，且一般，為第一代的 Grubbs 觸媒之此觸媒具有整體太低的活性。

J. Am. Chem. Soc 2007, 129, 4168-9 也有關從官能化降莖烯單體開始之串聯 ROMP-氫化反應並比較在該串聯反應使用三種以鈦為主之觸媒，即 Grubbs I、Grubbs II 和 Grubbs III 觸媒。據描述：在聚合物主鏈之終端上的以鈦為主之觸媒被釋出和透過與 H_2 、鹼如三乙胺及甲醇之反應轉化成氫化活性種類。因此，反應遭受如 *Organometallics*, 2001, 20(26), 5495-5497 中所揭示之相同缺點。

Inorg. Chem 2000, 39, 5412-14 也探討串聯 ROMP 聚合反應/氫化反應並著重於以鈦為主之複分解觸媒 Grubbs I 的氫解之機制。結果顯示：該觸媒在氫化化學相關的條件下轉化成二氫化物、二氫和氫化物種類。然而，完全沒有揭示所有關於不飽和聚合物之氫化。

總結上述明顯看出

- (1) 到現在為止，用於選擇性氫化腈橡膠類非常有效的氫化觸媒為已知的且以銻和鈮為主之觸媒已使用在工業氫化方法中；然而，較便宜的以 Ru 為主之氫化觸媒當用於 NBR 氫化時仍面臨凝膠形成問題。
- (2) 一些設計成在複分解反應中為高活性之以鈦為主之錯合物允許首先藉由複分解將腈橡膠降解，其然後可接著降解腈橡膠之氫化以提供氫化腈橡膠；如果相同觸媒用於複分解和用於氫化，則該觸媒用於 NBR 複分解非常有效而同時對於 NBR 氫化沒有這麼有效；和

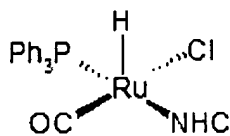
(3) 迄今具有兩種(即複分解和氫化)之催化活性的觸媒不能以受控方式使用。

在同一申請人的四份尚未公開之專利申請案中以鈱為主的新穎觸媒組成物已描述為可藉由使原本去除複分解和氫化活性兩者之錯合物觸媒與不同共觸媒接觸，從而控制或甚至破壞複分解活性，以便選擇性氫化腈橡膠而獲得。然而，當該觸媒組成物之製備包括額外的製備步驟時，仍需要提供允許在低觸媒濃度下選擇性氫化腈橡膠之進一步改良又足夠簡單的觸媒。

EP-A-0 298 386 揭示一種具有如其例如存在於 Grubbs II 或 Grubbs III 觸媒或 Grubbs-Hoveyda 觸媒中之 1 所謂的 N-雜環碳烯配位基之簡單觸媒結構，。

Nolan 等人(Organometallics 2001, 20, 794)首次製備和測試 1-己烯氫化且發現 $\text{RuHCl}(\text{CO})\text{IMes}(\text{PCy}_3)$ 觸媒活性比較簡單 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 小，其中 Cy 表示環己基。然而，此參考不提供該等錯合物是否也可使用於氫化聚合物(特別是腈橡膠)之任何揭示、暗示或教示，且若使用 $\text{RuHCl}(\text{CO})\text{IMes}(\text{PCy}_3)$ 作為觸媒相較於使用 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 作為觸媒對任何藉此獲得之氫化腈橡膠的物理性質具有任何影響或利益。

Fogg 等人 (Organometallics 2005, 24, 1056-1058) 藉由前驅物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 與個別 NHC-配位基之反應製備具有 $\text{NHC} = \text{IMes}$ 或 SIMes 之 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{NHC}$ 之錯合物。



$\text{NHC} = \text{IMes}$ 或 SIMes

使用環辛烯之氫化試驗，顯示此具有 $\text{NHC} = \text{IMes}$ (IIMe 為 N,N'-雙(均三甲苯基)咪唑-2-亞基)之觸媒的良好氫化效率，但發現呈約 20%之 ROMP-聚合物的副反應，其表示此觸媒或衍生之活性物種類具有複分解活性。此又將意味著：二烯-聚合物之氫化將伴隨

著分子量降解，因為此方法進行複分解步驟。雖然此有利於產生低分子量橡膠之目的，但此為控制製備許多高階橡膠零件所必需的氫化聚合物而沒有分子量減少之嚴重缺點。與此相反，使用環十二烯作為被氫化的反應物沒有觀察到 ROMP 聚合。這不同的行為，視基材不允許一個人熟練的技術人員得出任何結論或作出任何預測約那些觸媒行為。此取決於反應物之不同特性不允許熟習該技術者對有關該等觸媒特性得出任何結論或作出任何預測。然而，Organometallics 2005，24，1056-1058 不提供該等錯合物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{NHC}$ 是否也可用於氫化聚合物(特別是腈橡膠)，及如果其使用作為觸媒，對藉此獲得之氫化腈橡膠類的物理性質具有任何影響或利益之任何揭示、暗示或教示。

已發現：具有 NHC-配位基之鈦觸媒一般非常有效，但彼等使用於直接氫化已被限制在金屬之間的鍵且已發現：NHC 配位基的碳原子在還原條件下易被還原除去，如 Albrecht 等人 (Organometallics 2009，28，5112-5121)所述。作者另外報告：具有額外螯合基之 NHC-配位基，其可為半不穩定以便防止 NHC 基從該金屬配位球體除去。此方法在某些情況下進行苯乙烯氫化，但沒有測試氫化不飽和聚合物。還發現：作為螯合基的烯烴實際上在氫化的早期階段，再次留下 NHC 配位基作為單牙配位基，其最終從錯合物完全分離為咪唑鎘鹽且在操作結束時，金屬錯合物最後呈黑色固體。

因此，為了要求氫化方法之目的，可用的學術文獻中實際上不鼓勵使用具有單牙鍵結之 NHC-配位基的鈦觸媒。

在 Macromolecular Rapid Communications 19，409-411 中，其進一步揭示腈橡膠可在使用固定於 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸鹽熔鹽之 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 作為觸媒的二相條件下氫化。

Fogg 等人 (Organometallics 2009，28，441-447)測試具有式 $\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)(\text{L})$ 和 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)(\text{L})$ 之觸媒對各種反應物諸如苯乙烯和烯丙基-苯以及對藉由降莖烯和其衍生物的 ROMP 所獲

得之聚合物的氫化性能，其中 $L=P(Cy)_3$ 且 Cy 為環己基或 $L=IMes$ 與 $Imes$ 為 N,N' -雙(均三甲苯基)咪唑-2-亞基。比較有和沒有 NHC-配位基之鈦錯合物，無法發現該等具有 NHC 配位基者的明確優勢。在溫和條件諸如室溫和高達 $55^{\circ}C$ 下用較高觸媒負荷進行試驗。聚合反應物的氫化相較於小分子的氫化要求更多，且導致大幅降低之轉換頻率以及轉化，儘管高/較高觸媒負荷和導致增加反應時間之必要性。在這些反應條件下，更可能發生上述 NHC-配位基的副反應。

Albrecht 等人(European Journal of Inorganic Chemistry (2011), 2011(18), 2863-2868)甚至發現具有 NHC-配位基和茴香素配位基之鈦錯合物往往氫化腈基，其為一種非常不可取的反應且為膠凝之假設原因。

鑑於這些障礙，仍然需要一種不需要另外添加劑之用簡單以鈦為主之錯合物的腈橡膠之改良氫化作用。該等方法應以控制方式進行，即沒有由於複分解反應之同時分子量降解。該等方法應進一步提供獲得具有特別是中至高分子量和從 60 至 130 孟納單位之孟納黏度($ML1+4@100^{\circ}C$)範圍的氫化腈橡膠，且應在低量的觸媒已在短反應時間內產生必要的高轉化率是有效的。根據先前技術，迄今氫化之後需要觸媒移除或回收步驟以除去不必要的高殘留觸媒含量。因此應提供一種較佳表示駐留型(leave-in)觸媒技術之新穎方法。

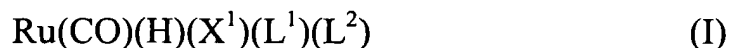
【發明內容】

發明概述

已如下令人驚訝地解決上述目的：藉由使腈橡膠與氫在強制性含有至少一個 N-雜環碳烯配位基和 CO 配位基的下列通式(I)之觸媒存在下接觸，因而選擇性氫化在腈橡膠之聚合物主鏈中的 $C=C$ 雙鍵。

本發明因此係關於一種製備部分或完全氫化腈橡膠之新穎方法，其特徵在於使腈橡膠在至少一種具有通式(I)之錯合物觸媒存在

下進行氫化

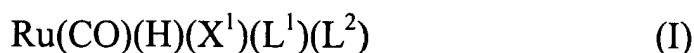


其中

X^1 為陰離子配位基，及

L^1 和 L^2 為相同或不同的配位基，其中 L^1 和 L^2 之至少一者表示 N-雜環碳烯配位基。

本發明進一步係關於具有通式(I)之錯合物作為用於部分或完全氫化腈橡膠之觸媒的用途



其中

X^1 為 陰離子配位基，及

L^1 和 L^2 為相同或不同的配位基，其中 L^1 和 L^2 之至少一者表示 N-雜環碳烯配位基。

本發明進一步係關於由該新穎方法製備之氫化腈橡膠。特別是本發明係關於具有小於 100 ppm(更佳小於 95 ppm 和甚至更佳小於 90 ppm)的苯含量之氫化腈橡膠。

【圖式簡單說明】

從下列詳細說明結合顯示如下之附圖，本發明之觀點、特徵和優點將變得顯而易見：

圖 1 顯示比較例 CEx.1 和實例 1 至 6 之 RDB(即殘餘雙鍵)對氫化時間的曲線圖。

圖 2 顯示比較例 CEx.3 及 實例 8 至 10 之 RDB(即殘餘雙鍵)對氫化時間的曲線圖。

圖 3 顯示比較例 CEx.1 和 CEx.2 和實例 3 和實例 15 至 17 之 RDB(即殘餘雙鍵)對氫化時間的曲線圖。

圖 4 顯示實例 12 至 14 之 RDB(即殘餘雙鍵)對氫化時間的曲線圖。

【實施方式】

發明之詳細說明

有利的是：使用根據通式(I)之錯合物觸媒允許進行腈橡膠的氫化反應而沒有腈橡膠之同時複分解降解。此表示使用該觸媒的腈橡膠之氫化可以控制方式，即在具有可控制的中至高分子量之氫化腈橡膠的形成下進行。觸媒不會同時促進複分解反應或與氫化反應競爭。因此腈橡膠之分子量在氫化期間既不會大幅減少也不會顯著提高。根據通式(I)之觸媒在該腈橡膠之氫化中去除高活性，即可在足夠短的反應時間內和使用低觸媒濃度實現高度氫化。因此，氫化之後無須去除或回收錯合物觸媒。本方法不具有根據使用沒有強制N-雜環碳烯配位基的錯合物觸媒之先前技術的其他其他方法之缺點：若根據通式(I)使用於根據本發明之氫化方法中，在氫化腈橡膠中產生凝膠被降至最低且加熱老化時孟納黏度增加顯著低於迄今已知的，特別是相較於使用最接近的先前技術觸媒，即 $\text{Ru}(\text{CO})\text{HCl}(\text{PCy}_3)_2$ 之氫化方法。當使用不具有上述檢閱的其他先前技術鈦觸媒所固有之結構複雜性的通式(I)觸媒時，這些有關物理性能的有利結果之實現無法由任何先前技術參考或熟習該項技術者預見。

令人驚訝的是：本發明方法如果在單氯苯中進行，則導致去除非常低的苯濃度之氫化腈橡膠溶液，且因此（在分離後）具有非常低的苯濃度之氫化丁腈橡膠。當使用 Wilkinson 觸媒(即氯參(三苯膦)銠(I))於 NBR 氫化時，如單氯苯已知能分解產生 HCl 和苯，此為顯著的。兩者(HCl 已知其腐蝕作用以及苯是一種致癌物質)是不要的副產物且本發明方法允許提供具有小於 100 ppm 苯(較佳小於 95 ppm 和更佳小於 90 ppm 苯)的 HNBR 溶液且因此具有小於 100 ppm 苯(較佳小於 95 ppm 和更佳小於 90 ppm 苯)之分離 HNBR。該 HNBR 係藉由在如下所定義之有機溶劑(特別是單氯苯)中進行本發明方法獲得。該低苯量對於某些應用是非常理想的。

術語“經取代”用於本專利申請案之目的表示：所示基團或原子

上的氫原子已被在各情況中所示的基團取代，其條件為不可超過所示原子的價數且取代導致穩定化合物。

為了本專利申請案和發明之目的，上下文中以一般術語或以較佳範圍內所給予之所有部分、參數或解釋的定義可以任何方式彼此結合且應視為揭示此方式，即包括個別範圍和較佳範圍的組合。

錯合物觸媒之定義：

欲根據本發明使用之觸媒具有**通式(I)**，

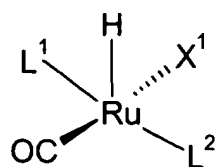


其中

X^1 為陰離子配位基，及

L^1 和 L^2 為相同或不同的配位基，其中 L^1 和 L^2 之至少一者表示 N-雜環碳烯配位基。

根據**通式(I)**之觸媒可具有下列幾何形狀



即四方錐體幾何形狀。雖然許多的觸媒具有此四方錐體幾何形狀，但由於配位基球體的變化偏離幾何形狀也是可能的，其也應在本發明的範圍內。

L^1 和 L^2 之定義：

在通式(I)中， L^1 和 L^2 為相同或不同的配位基，其之至少一者表示 N-雜環碳烯配位基。

在一具體實例中

L^1 表示選自由下列所組成群組之配位基：膦、磺酸化膦、磷酸酯、次亞膦酸酯、亞膦酸酯、膾、腈(stibine)、醚、胺、醯胺、磺酸酯、亞砷、羧基、亞硝基、吡啶、硫醚、腈和異氰化物及

L^2 表示 N-雜環碳烯配位基。

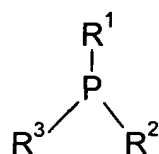
在一個替代具體實例中，配位基 L^1 和 L^2 二者表示相同或不同 N-雜環碳烯配位基。

若 L^1 表示膦、磺酸化膦、磷酸酯、次亞膦酸酯、亞膦酸酯、胂、腓(stibine)、醚、胺、醯胺、磺酸酯、亞磺、羧基、亞硝基；吡啶-基配位基、或硫醚，則通常可使用下列配位基：

- 術語“**次亞膦酸酯(phosphinite)**”包括(例如)二苯基次亞膦酸苯基酯、二環己基次亞膦酸環己基酯、二異丙基次亞膦酸異丙基酯以及二苯基次亞膦酸甲基酯。
- 術語“**亞膦酸酯**”包括(例如)亞膦酸三苯基酯、亞膦酸三環己基酯、亞膦酸三-三級丁基酯、亞膦酸三異丙基酯以及亞膦酸甲基二苯基酯。
- 術語“**腓**”包括(例如)三苯腓、三環己腓以及三甲腓。
- 術語“**磺酸酯**”包括(例如)三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯以及甲磺酸酯。
- 術語“**亞磺**”包括(例如) $(CH_3)_2S(=O)$ 以及 $(C_6H_5)_2S=O$ 。
- 術語“**硫醚**”包括(例如) CH_3SCH_3 、 $C_6H_5SCH_3$ 、 $CH_3OCH_2CH_2SCH_3$ 以及四氫噻吩。

為了本申請案之目的，術語“**吡啶基配位基**”係用作例如在 **WO-A-03/011455** 中所提及的所有吡啶基配位基或其衍生物的總稱。術語“吡啶基配位基”因此包括吡啶本身、甲基吡啶(如 α -、 β -和 γ -甲吡啶)、二甲基吡啶(如 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-以及 3,5-二甲基吡啶)、三甲基吡啶(即 2,4,6-三甲基吡啶)、三氟甲基吡啶、苯基吡啶、4-(二甲胺基)吡啶、氯吡啶、溴吡啶、硝基吡啶、喹啉、嘧啶、吡咯、咪唑以及苯基咪唑。

若 L^1 表示作為通式(I)中之供電子配位基的膦，則該膦較佳具有通式(IIf)，其中



(IIf)

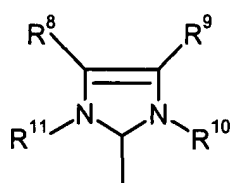
R^1 、 R^2 和 R^3 為相同或不同，甚至更佳為相同，及可表示 C_1 - C_{20} 烷基(較佳甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級-丁基、三級-丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、正己基、或新苯基、 C_3 - C_8 -環烷基，較佳環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基或環辛基)、 C_1 - C_{20} 烷氧基、經取代或未經取代之 C_6 - C_{20} 芳基(較佳苯基、聯苯基、萘基、菲基、蒽基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、或三氟甲基)、 C_6 - C_{20} 芳氧基、環中具有至少一個雜原子之 C_2 - C_{20} 雜芳基、環中具有至少一個雜原子之 C_2 - C_{20} 雜環基或鹵素(較佳氟)基。

若 L^1 表示作為通式(I)中之供電子配位基的通式(IIf)之磷，則該磷較佳表示 PPh_3 、 $\text{P}(\text{對-Tol})_3$ 、 $\text{P}(\text{鄰-Tol})_3$ 、 $\text{PPh}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{P}(\text{對-FC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{P}(\text{對-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_3$ 、 $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_3$ 、 $\text{P}(\text{異丙基})_3$ 、 $\text{P}(\text{CHCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3))_3$ 、 $\text{P}(\text{環戊基})_3$ 、 $\text{P}(\text{環己基})_3$ 、 $\text{P}(\text{新戊基})_3$ 或 $\text{P}(\text{新苯基})_3$ ，其中 Ph 表示苯基 及 Tol 表示甲苯基。

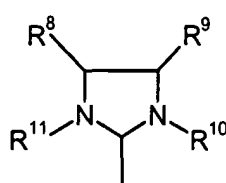
N-雜環碳烯配位基表示具有至少一個氮作為存在於環中之雜原子的環碳烯型配位基。該環在環原子上可呈現不同的取代模式。較佳此取代模式提供某程度的空間擁擠(steric crowding)。

在本發明的上下文中，該 N-雜環碳烯配位基(下文稱為“NHC-配位基”)較佳係以咪唑啉或咪唑啉部分為主。

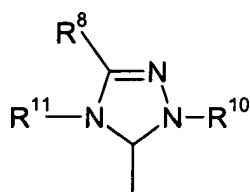
該 **NHC-配位基**通常具有對應於通式(IIa)至(IIe)之結構



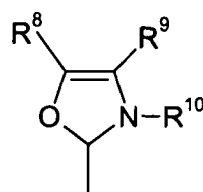
(IIa)



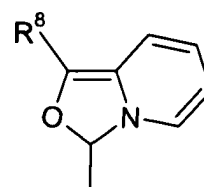
(IIb)



(IIc)



(IIId)



(IIe)

其中

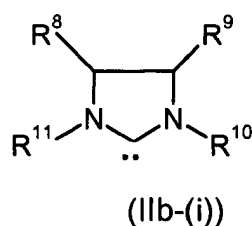
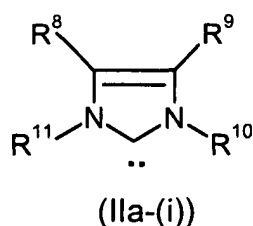
R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 為相同或不同且表示氫、直鏈或支鏈 C_1 - C_{30} -烷基、 C_3 - C_{20} -環烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_7 - C_{25} -烷芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基、 C_2 - C_{20} 雜環基、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -烯氧基、 C_2 - C_{20} -炔氧基、 C_6 - C_{20} -芳氧基、 C_2 - C_{20} -烷氧羰基、 C_1 - C_{20} -烷硫基、 C_6 - C_{20} -芳硫基、 $-\text{Si}(\text{R})_3$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R})_3$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{NR}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}$ 、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}$ 、鹵素、硝基或氰基；其中在上述所有有關 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 的意義之出現中， R 基為相同或不同且表示氫、烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基。

在這些式(IIa)至(IIe)中，鍵結於鈎金屬中心之碳原子形式上為碳烯碳。

如果合適，一或多個之 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 可彼此獨立地經一或多個取代基，較佳直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} -烷基、 C_3 - C_8 -環烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基、 C_2 - C_{20} 雜環，及選自由下列所組成群組之官能基取代：羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳二亞胺、烷氧羰基、胺甲酸酯和鹵素，其中上述取代基，化學上可能的範圍內，可又將經一或多個取代基(較佳選自由下列所組成之群組)取代：鹵素(特別是氯或溴)、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基和苯基。

僅為了清楚起見，在本專利申請案中可增加：通式(IIa)和(IIb)中所描述之 NHC-配位基的結構等於(IIa-(i))和(IIb-(i))的結構，其也經常分別發現在該等 NHC-配位基之文獻中，並強調 NHC-配位基之碳烯特性。此適用於類似於另外的結構(IIc)至(IIe)，以及下述相

關的較佳結構(IIIa)-(IIIu)。



在通式(I)之觸媒中的較佳 **NHC-配位基**中

R^8 和 R^9 為相同或不同且表示氫、 C_6 - C_{24} -芳基(更佳苯基)、直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} -烷基(更佳甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級-丁基、異丁基或三級-丁基或與彼等所鍵結之碳原子一起形成環烷基或芳基結構)。

R^8 和 R^9 之較佳和更佳意義可經一或多個選自由下列所組成群組之另外取代基：直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} -烷基或 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_3 - C_8 -環烷基、 C_6 - C_{24} -芳基、及選自由下列所組成群組之官能基：羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳二亞胺、烷氧羰基、胺甲酸酯和鹵素取代，其中所有這些取代基又將可經一或多個取代基(較佳選自由下列所組成之群組)取代：鹵素(特別是氯或溴)、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基和苯基。

在通式(I)之觸媒中的進一步較佳 **NHC-配位基**中

R^{10} 和 R^{11} 為相同或不同且較佳表示直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} -烷基(更佳異丙基或新戊基)、 C_3 - C_{10} -環烷基(更佳金剛烷基)、經取代或未經取代之 C_6 - C_{24} -芳基(更佳苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或2,4,6-三甲基苯基)、 C_1 - C_{10} -烷基磺酸酯、或 C_6 - C_{10} -芳基磺酸酯。

這些 R^{10} 和 R^{11} 之較佳意義可經一或多個選自由下列所組成群組之另外取代基：直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} -烷基或 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_3 - C_8 -環烷基、 C_6 - C_{24} -芳基，及選自由下列所組成群組之官能基：羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、

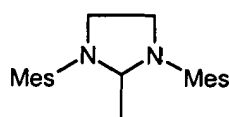
碳酸酯、異氰酸酯、碳二亞胺、烷氧羰基、胺甲酸酯和鹵素取代，其中所有這些取代基又將可經一或多個取代基，較佳選自由下列所組成之群組取代：鹵素(特別是氯或溴)、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基和苯基。

在通式(I)之觸媒中的較佳 **NHC-配位基**中

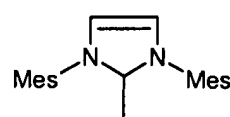
R^8 和 R^9 為相同或不同且表示氫、 C_6 - C_{24} -芳基(更佳苯基)、直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} -烷基(更佳甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級-丁基，及異丁基)，或與彼等所鍵結之碳原子一起形成環烷基或芳基結構，及

R^{10} 和 R^{11} 為相同或不同且較佳表示直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} -烷基(更佳異丙基或新戊基)、 C_3 - C_{10} -環烷基(更佳金剛烷基)、經取代或未經取代之 C_6 - C_{24} -芳基(更佳苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或2,4,6-三甲基苯基)、 C_1 - C_{10} -烷基磺酸酯、或 C_6 - C_{10} -芳基磺酸酯。

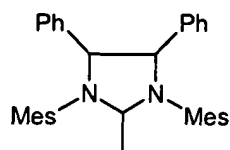
特佳 NHC-配位基具有下列結構(IIIa)至(IIIu)，其中“Ph”在各情況下表示苯基，“Bu”在各情況下表示丁基，即正丁基、二級-丁基、異-丁基或三級-丁基，“Mes”在各情況下表示 2,4,6-三甲基苯基，“Dipp”在各情況下表示 2,6-二異丙基苯基和“Dimp”在各情況下表示 2,6-二甲基苯基。



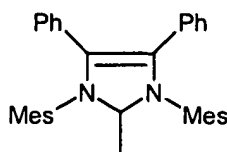
(IIIa)



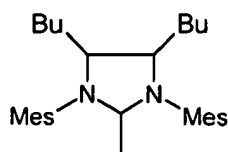
(IIIb)



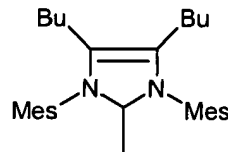
(IIIc)



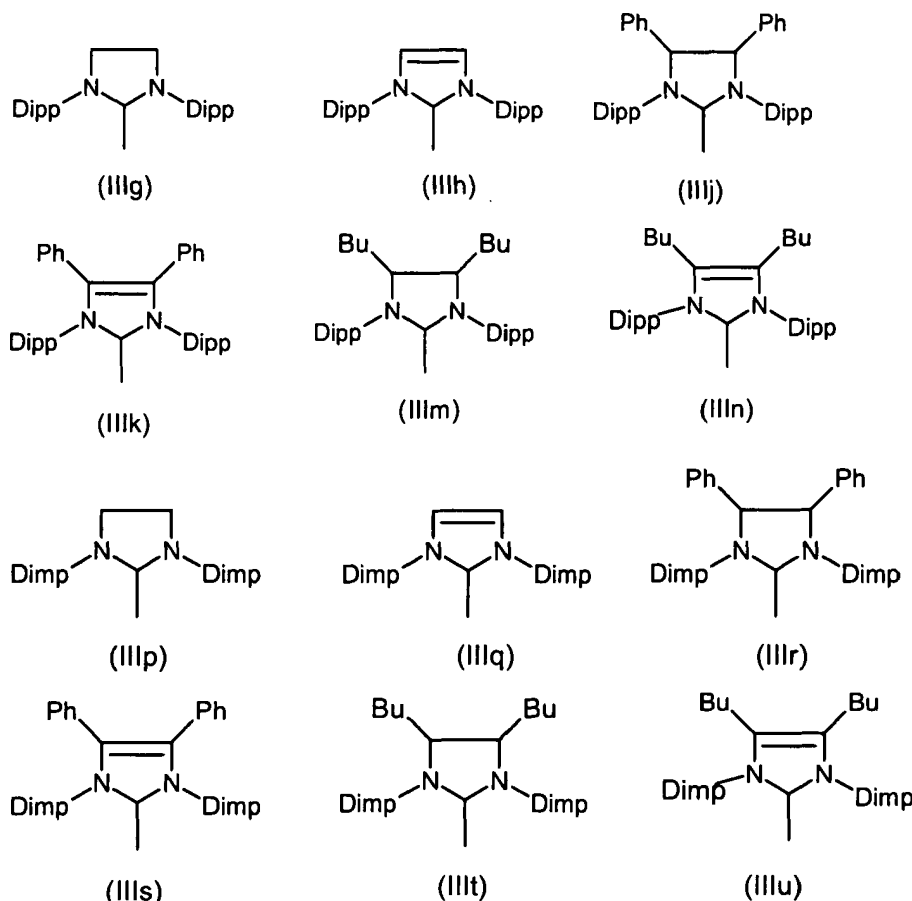
(IIIId)



(IIIe)



(IIIIf)



其中該 NHC-配位基在環中不僅含有“N” (氮)，且也含有“O” (氧)，較佳者為式 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及/或 R^{11} 之取代模式提供某程度的空間擁擠(steric crowding)。

X^1 之定義

在通式(I)之觸媒中， X^1 較佳表示陰離子配位基。

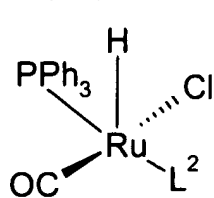
在通式(I)之觸媒的具體實例中， X^1 表示氫、鹵素、假鹵素、直鏈或支鏈 C_1 - C_{30} -烷基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_6 - C_{24} -芳氧基、 C_3 - C_{20} -烷基二酮酸酯、 C_6 - C_{24} -芳基二酮酸酯、 C_1 - C_{20} -羧酸酯、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6 - C_{24} -芳基磺酸酯、 C_1 - C_{20} -烷硫醇、 C_6 - C_{24} -芳硫醇、 C_1 - C_{20} -烷基磺醯基或 C_1 - C_{20} -烷基亞磺醯基。

列為 X^1 之意義的上述部分也可經一或多個另外取代基取代，例如經鹵素(較佳氟)、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基或 C_6 - C_{24} -芳基取代，其中這些又將可經一或多個選自由下列所組成群組之取代基取

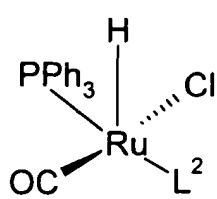
代：鹵素(較佳氟)、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基和苯基。

在一較佳具體實例中， X^1 為鹵素(特別是氟、氯、溴或碘)、苯甲酸酯、 C_1 - C_5 -羧酸酯、 C_1 - C_5 -烷基、苯氧基、 C_1 - C_5 -烷氧基、 C_1 - C_5 -烷硫醇、 C_6 - C_{14} -芳硫醇、 C_6 - C_{14} -芳基或 C_1 - C_5 -烷基磺酸酯。

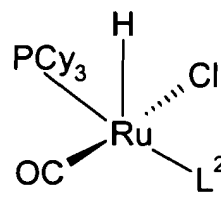
在一特佳具體實例中， X^1 表示氯、 CF_3COO 、 CH_3COO 、 CFH_2COO 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、苯氧基、甲氧基、乙氧基、對甲苯磺酸酯(對- CH_3 - C_6H_4 - SO_3)、甲磺酸酯(CH_3SO_3)或三氟甲磺酸酯(CF_3SO_3)。根據通式(I)之更佳觸媒為式(I-a) - (I-d)之觸媒



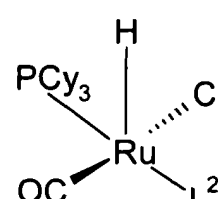
(I-a)



(I-b)

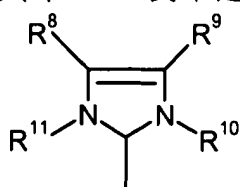


(I-c)

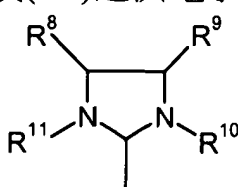


(I-d)

其中 L^2 表示通式(IIa)或(IIb)之供電子配位基



(IIa)



(IIb)

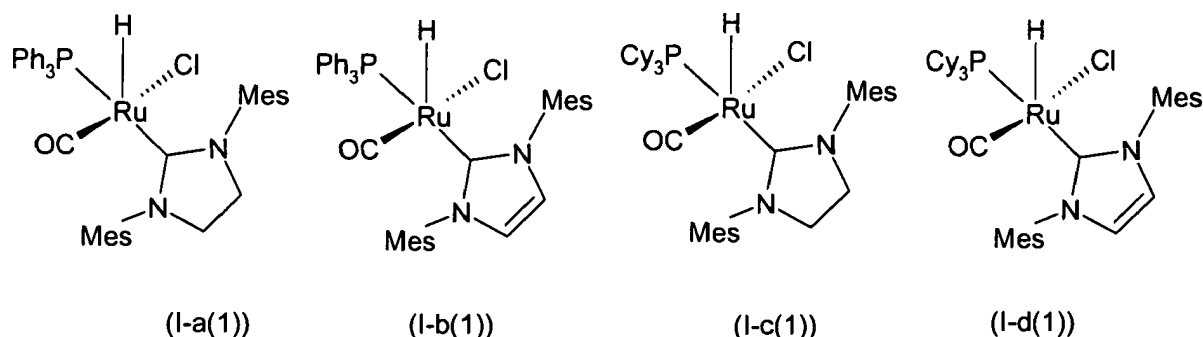
其中

R^8 和 R^9 為相同或不同且表示氫、 C_6 - C_{24} -芳基(更佳苯基)、直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} -烷基(更佳甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級-丁基及異丁基),或與彼等所鍵結之碳原子一起形成環烷基或芳基結構,及

R^{10} 和 R^{11} 為相同或不同且較佳表示直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} -烷基(更佳異丙基或新戊基、 C_3 - C_{10} -環烷基(更佳金剛烷基)、經取代或未經取代之 C_6 - C_{24} -芳基(更佳苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或2,4,6-三甲基苯基)、 C_1 - C_{10} -烷基磺酸酯、或 C_6 - C_{10} -芳基磺酸酯或

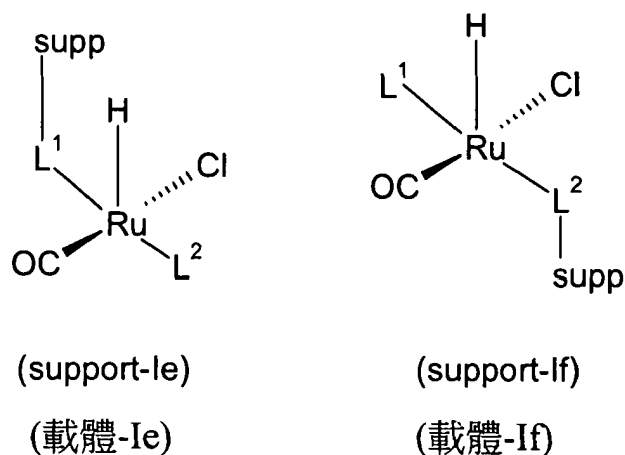
其中 L^2 較佳表示如上所述之通式(IIIa)至(IIIu)之供電子配位基。

根據通式(I)之甚至更佳觸媒為式(I-a(1))、(I-b(1))、(I-c(1))和(I-d(1))之觸媒



在載體材料上之觸媒：

在另一替代性具體實例中，所有根據通式(I)之觸媒可以固定形式使用。固定經由錯合物觸媒至載體材料表面的化學鍵有利發生。適合者為例如具有如下所述之通式(載體-Ie)和(載體-If)的錯合物觸媒，其中 L^1 、 L^2 和 X^1 可具有本申請案中對通式(I)之上列所有一般、較佳、更佳、特佳及最佳意義且其中“supp”表示載體材料。較佳該載體材料表示大分子材料，或無機材料諸如例如矽凝膠。如可使用大分子材料合成聚合物或樹脂，則用聚乙二醇、聚苯乙烯類或交聯聚苯乙烯類(例如聚(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物(PS-DVB))甚至為更佳。該載體材料其表面上包含能夠形成至配位基 L^1 或 L^2 之一者的共價鍵之官能基。



在通式(載體-Ie)或(載體-If)之固定錯合物觸媒中,“supp”更佳表示在彼等表面上具有一或多個官能基“X²”之聚合物載體、樹脂、聚乙二醇、或矽凝膠,該官能基“X²”能夠形成至如上式中所示之配位基的共價鍵。

在表面上之適當官能基“X²”為羥基、胺基、硫醇、羧基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、-Si(R)₃、-O-Si(R)₃、C₆-C₁₄ 芳氧基、C₂-C₁₄ 雜環、-C(=O)R、-C(=O)OR、-C(=O)N(R)₂、-SO₂N(R)₂、-S(=O)₂R, 或-S(=O)R, 其中在 X³ 中出現的所有上述 R 為相同或不同且應表示 H、C₁-C₆-烷基、C₅-C₆-環烷基、C₂-C₆-烯基、C₂-C₆-炔基、苯基、咪唑基、三唑基、或吡啶基部分。

聚苯乙烯或交聯聚苯乙烯為較佳載體材料,甚至更佳在表面上具有基羥基以使容易結合於觸媒。

根據式(I)之觸媒的合成:

NHC-配位基的合成:

為了合成 NHC-配位基,可使用得自文獻之數個步驟,其已隨著時間最佳化。

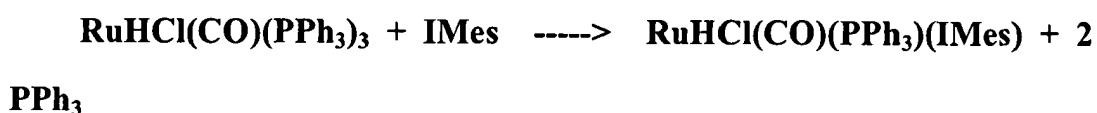
Hintermann (Beilstein Journal of Organic Chemistry 2007, 3, 第 22 號)給予 3 種不同的以便宜的鹼性化學品為主之咪唑鎓(immidazolium)鹽的合成步驟。這些鹽可藉由強鹼的作用很容易地轉化成個別游離碳烯。尤其是有關連接到咪唑(immidazol)氮原子的基團之取代模式可使用適當胺很容易地修改。考慮脂族和更為芳族胺之大排列,熟知該有機合成技術者將可理解獲得最佳觸媒組成物的相對簡單性。

以咪唑啉為主之 NHC-碳烯類的合成最近也藉由 **Kuhn 和 Grubbs(Org Lett. 2008 May 15; 10(10): 2075–2077)**之處理最佳化。他們提出一種以一步驟反應容易地製備大排列甲脒和閉環開始的反應順序以產生咪唑啉鎓鹽,值得注意的是:也可製備非對稱 NHC-配位基,其顯著地擴大結構變異的數量。

最後，Strassberger(*Appl. Organometal. Chem.* 2010，24，142–146)以多反應物一鍋路徑使用對於在 4 和 5 位置的 C 原子上之可能取代特別有價值的較便宜有機化學品成功地合成經取代之咪唑啞鎘鹽，因此 NHC 配位基的膨鬆度可進一步微調且透過引進各種基團，NHC-配位基的電子特性可被改變。上面提到的方法可被推出各種各樣的 NHC 配位基。

製備通式(I)之錯合物觸媒的方法

根據通式(I)之觸媒錯合物可藉由使用碳烯配位基(諸如 **Fogg** 等人(*Organometallics* 2005，24，1056-1058) 所述)之簡單配位基交換反應與下示實例反應路徑製備。



類似的步驟也可發現於 **Nolan** 等人(*Organometallics* 2001，20，794)。如 NHC-型碳烯相較於許多膦配位基為具有較強鍵結能力之相對富含電子的碳烯，此反應是可能的。

另一個選項是如 **Fogg** 等人 (*Adv. Synth. Catal.* 2008，350，773-777)中所述合成錯合物諸如 $\text{RuHCl(CO)(NHC)(PPh}_3)_2$ 和隨後與 PCy_3 之配位基交換反應。倘若欲引進之膦配位基鍵結於鈦比 PPh_3 (例如)強，則此反應允許獲取各種膦錯合物。

另一種合成途徑包括已帶有 NHC-配位基之鈦錯合物與亞烷基配位基的反應。實例可發現於 **Mol** 等人，*Eur. J. Inorg. Chem.* 2003，2827-2833，其中用醇處理導致苯亞甲基配位基之分離和羰基錯合物的形成。然而，若引進亞烷基配位基是相當簡單的，則此反應路徑是唯一的首選。

大部分 NHC-配位基是相當穩定的且因此可被分離和藉由上述配位基交換反應引入觸媒中。

然而，例如，其他 NHC-配位基的典型前驅物為個別鹽諸如咪

唑鎘或咪唑鎘鎘鹽。這些鹽可如從文獻諸如 Arduengo 等人(J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 361-363)眾所周知的,

用產生游離碳烯之強鹼去質子化, 和其後接著處理。雖然許多 NHC-型的碳烯是出奇穩定, 但不總是可在與鈦錯合物的預期反應之前將彼等實際分離。在該情況下, 如果在先前試驗中已經確立 NHC 鹽至碳烯的足夠高轉化率, 則含有碳烯的反應混合物可直接用於配位基交換反應中。

氫化腈橡膠之方法:

腈橡膠之氫化可藉由使腈橡膠與通式(I)之新穎錯合物觸媒在氫存在下接觸來進行。

氫化較佳係在從 60°C 至 200°C(較佳從 80°C 至 180°C, 最佳從 100°C 至 160°C)範圍之溫度下和在 0.5 MPa 至 35 MPa(更佳 3.0 MPa 至 10 MPa)範圍之氫壓力下進行。

較佳地, 腈橡膠之氫化時間係從 10 分鐘至 24 小時, 較佳從 15 分鐘至 20 小時, 更佳從 30 分鐘至 4 小時, 甚至更佳從 1 小時至 8 小時和最佳從 1 小時至 3 小時。

錯合物觸媒對腈橡膠之量取決於觸媒之性質和催化活性。所使用之觸媒量通常選擇於以所使用之腈橡膠為基準計從 1 至 1000 ppm 的貴金屬(較佳從 2 至 500 ppm 特別是從 5 至 250 ppm)之範圍。

首先, 將製備腈橡膠在適當溶劑中的溶液。在氫化反應中腈橡膠的濃度不是關鍵, 但其自然應確保反應不會被反應混合物之黏度過高及任何相關的混合問題不利地影響。NBR 在反應混合物中之濃度以總反應混合物為基準計較佳在從 1 至 25 重量%之範圍 特佳在從 5 至 20 重量%之範圍 氫化反應通常於以任何其他方式不會去活化所使用之觸媒和也不會不利地影響反應的適當溶劑中進行。較佳溶劑包括但不限於二氯甲烷、苯、甲苯、甲基乙基酮、丙酮、四氫呋喃、四氫吡喃、二噁烷和環己烷。特佳溶劑為氯苯。

接著使該腈橡膠之溶液與根據通式(I)之觸媒在於上述壓力之

氫存在下接觸。通常攪拌反應混合物或引入任何種類的剪切以使溶液與氫相充分接觸。

本發明的一個主要優點在於所使用之錯合物觸媒非常有效，所以殘餘在最終 HNBR 產物中之觸媒可足夠低而使觸媒金屬除去或回收步驟減輕或甚至不需要。然而，本發明方法期間所使用之觸媒可除去至所需程度。該除去可例如藉由使用如 **EP-A-2 072 532 A1** 和 **EP-A-2 072 533 A1** 中所述之離子交換樹脂進行。完成氫化反應之後所得反應混合物可取得並用離子交換樹脂於例如 100°C 在氮氣下處理 48 小時，其導致觸媒結合至樹脂，而反應混合物可用往常結束方法處理。

橡膠接著可藉由已知處理步驟諸如蒸汽凝聚、溶劑蒸發或沉澱且乾燥至允許在一般橡膠加工方法中使用的程度而從溶液獲得。

為了本發明之目的，氫化為一種存在於起始腈橡膠中之雙鍵到至少 50%，較佳 70-100%，更佳 80-100%，甚更佳 90 – 100 % 和最佳 95-100% 的程度之反應。

根據本發明完成氫化之後，獲得根據 ASTM 標準 D 1646 測量具有範圍從 1 至 130(較佳從 10 至 100)之孟納黏度(ML1+4 於 100°C)的氫化腈橡膠。此對應於 Mw 在 2,000-400,000 g/mol 範圍，較佳在 20,000-200,000 範圍之重量平均分子量。所得氫化腈橡膠類亦具有在 1-5 範圍且較佳在 2-4 範圍之多分散性 $PDI=M_w/M_n$ ，其中 M_w 為重量平均分子量和 M_n 為數量平均分子量。

腈橡膠：

本發明方法中所使用之腈橡膠為至少一種 α, β -不飽和腈、至少一種共軛二烯且，如果需要的話，一或多種另外可共聚單體之共聚物或三聚物。

共軛二烯可具有任何的性質。較佳者為使用(C₄-C₆) 共軛二烯類，更佳選自由下列所組成之群組：1,3-丁二烯、異戊二烯，2,3-二甲基丁二烯、戊二烯及其混合物。非特佳者為 1,3-丁二烯和異戊二

烯或其混合物。尤佳者為 1,3-丁二烯。

作為 α,β -不飽和腈，可能使用任何已知 α,β -不飽和腈，較佳 $(C_3-C_5)\alpha,\beta$ -不飽和腈，更佳選自由下列所組成之群組：丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈及其混合物。特佳者為丙烯腈。

本發明中所使用之特佳腈橡膠因此為具有衍生自丙烯腈和 1,3-丁二烯之重複單元的共聚物。

除了共軛二烯和 α,β -不飽和腈之外，氫化腈橡膠可包含一或多個在該技藝中已知的其他可共聚單體之重複單元，例如 α,β -不飽和(較佳單不飽和)單羧酸、彼等之酯類和醯胺類、 α,β -不飽和(較佳單不飽和)二羧酸類、彼等之單- 或二酯類，以及該 α,β -不飽和二羧酸之個別酞類或醯胺類。

作為 α,β -不飽和單羧酸，較佳使用丙烯酸和甲基丙烯酸。

也可使用 α,β -不飽和單羧酸之酯類，特別是烷基酯類、烷氧基烷基酯類、芳基酯類、環烷基酯類、氰烷基酯類、羥烷基酯類，及氟烷基酯類。

作為烷基酯類，較佳使用 α,β -不飽和單羧酸之 C_1-C_{18} 烷基酯類，更佳丙烯酸或甲基丙烯酸之 C_1-C_{18} 烷基酯類，諸如丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸三級-丁基酯、丙烯酸 2-乙基-己基酯、丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、甲基丙烯酸正丁基酯、甲基丙烯酸三級-丁基酯及 2-乙基己基-甲基丙烯酸酯。

作為烷氧基烷基酯類，較佳使用 α,β -不飽和單羧酸之 C_2-C_{18} 烷氧基烷基酯類(更佳地丙烯酸或甲基丙烯酸之烷氧基烷基酯諸如(甲基)丙烯酸甲氧基甲基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯和(甲基)丙烯酸甲氧基乙基酯)。

也可能使用芳基酯類，丙烯酸酯類和甲基丙烯酸酯類之較佳 C_6-C_{14} -芳基-，更佳 C_6-C_{10} -芳基酯類和最佳前述芳基酯類。

在另一具體實例中，使用環烷基酯類，前述丙烯酸環烷基酯類和甲基丙烯酸之較佳 C_5-C_{12} -，更佳 C_6-C_{12} -環-烷基和最佳環烷基酯

類。

也可能使用**氰烷基酯類**，特別是丙烯酸氰烷基酯類或甲基丙烯酸氰烷基酯類，在氰烷基中具有 2 至 12C 個原子，較佳丙烯酸 α -氰乙基酯、丙烯酸 β -氰乙基酯或甲基丙烯酸氰丁基酯。

在另一具體實例中，使用**羥烷基酯類**，特別是在羥烷基中具有 1 至 12 C-個原子之丙烯酸羥烷基酯類和甲基丙烯酸羥烷基酯類，較佳丙烯酸 2-羥乙基酯、甲基丙烯酸 2-羥乙基酯或丙烯酸 3-羥丙基酯。

也可能使用**氟苄基酯類**，特別是丙烯酸氟苄基酯類或甲基丙烯酸氟苄基酯類，較佳丙烯酸三氟乙基酯和甲基丙烯酸四氟丙基酯。也可使用**含有經取代之胺基的丙烯酸酯類和甲基丙烯酸酯類**，如丙烯酸二甲胺基甲基酯和丙烯酸二乙胺基乙基酯。

也可使用 α,β -不飽和羧酸之各種其他酯類，像例如聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、N-(2-羥乙基)丙烯醯胺、N-(2-羥甲基)丙烯醯胺或胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

也可能使用所有前述 α,β -不飽和羧酸之酯類的混合物。

此外可使用 **α,β -不飽和二羧酸**，較佳順丁烯二酸、反丁烯二酸、巴豆酸、衣康酸、檸康酸以及中康酸。

在另一具體實例中使用 **α,β -不飽和二羧酸之酐**，較佳順丁烯二酐、伊康酐、伊康]酐、和中康酐。

在進一步具體實例中可使用 **α,β -不飽和二羧酸之單酯或二酯**。適當烷基酯類為例如 C₁-C₁₀-烷基、較佳乙基-、正丙基-、異丙基-、正丁基-、三級-丁基-、正戊基-或正己基單酯或二酯。適當烷氧基烷基酯類為例如 C₂-C₁₂ 烷氧基烷基-，較佳 C₃-C₈-烷氧基烷基單酯或二酯。適當羥烷基酯類為例如 C₁-C₁₂ 羥烷基-，較佳 C₂-C₈-羥烷基單酯或二酯。適當環烷基酯類為例如 C₅-C₁₂-環烷基-，較佳 C₆-C₁₂-環烷基單酯或二酯。適當烷基環烷基酯類為例如 C₆-C₁₂-烷基環烷基-，較佳 C₇-C₁₀-烷基環烷基單酯或二酯。適當芳基酯類為例如 C₆-C₁₄-

芳基，較佳 C₆-C₁₀-芳基單酯或二酯。

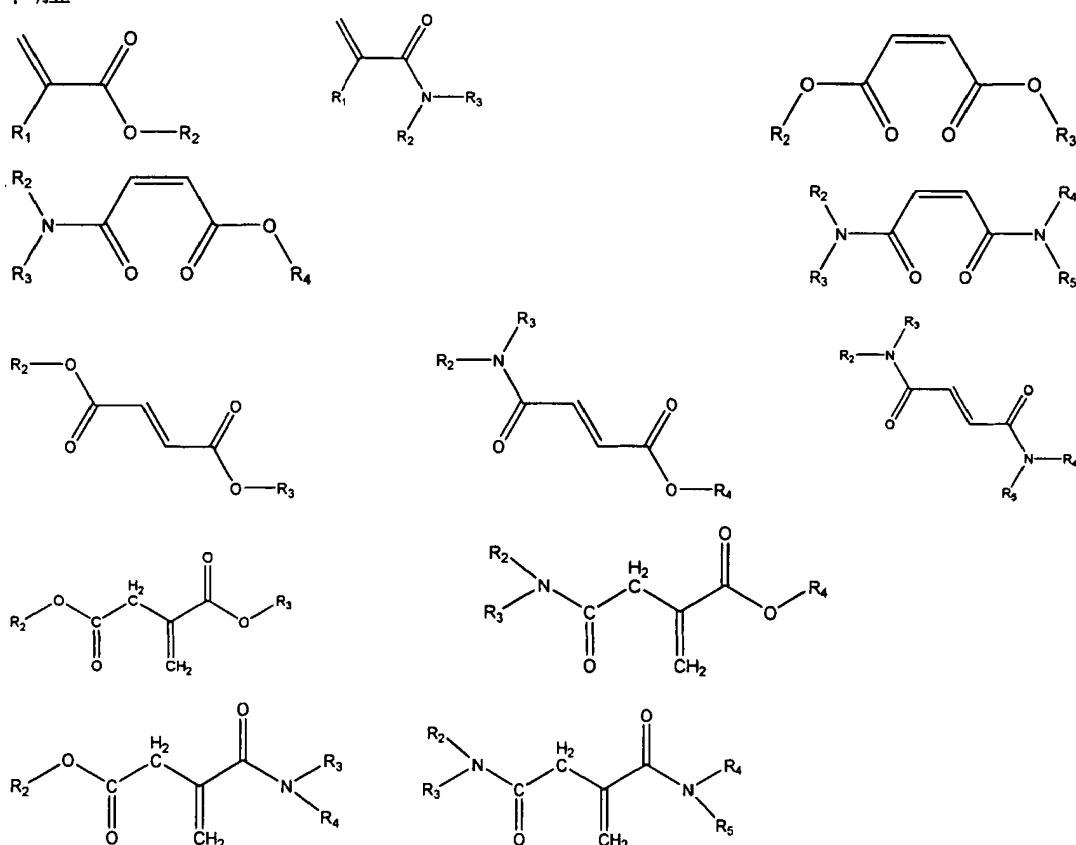
α,β -烯鍵式(ethylenically)不飽和二羧酸單酯單體的明確例子包括

- 順丁烯二酸單烷基酯類，較佳順丁烯二酸單甲基酯、順丁烯二酸單乙基酯、順丁烯二酸單丙基酯和順丁烯二酸單正丁基酯；
- 順丁烯二酸單環烷基酯類，較佳順丁烯二酸單環戊基酯、順丁烯二酸單環己基酯和順丁烯二酸單環庚基酯；
- 順丁烯二酸單烷基環烷基酯類，較佳順丁烯二酸單甲基環戊基酯和順丁烯二酸單乙基環戊基酯；
- 順丁烯二酸單芳基酯，較佳順丁烯二酸單苯基酯；
- 順丁烯二酸單苄基酯，較佳順丁烯二酸單苄基酯；
- 反丁烯二酸單烷基酯，較佳反丁烯二酸單甲基酯、反丁烯二酸單乙基酯、反丁烯二酸單丙基酯和反丁烯二酸單正丁基酯；
- 反丁烯二酸單環烷基酯，較佳反丁烯二酸單環戊基酯、反丁烯二酸單環己基酯和反丁烯二酸單環庚基酯；
- 反丁烯二酸單烷基環烷基酯，較佳反丁烯二酸單甲基環戊基酯和反丁烯二酸單乙基環己基酯；
- 反丁烯二酸單芳基酯，較佳反丁烯二酸單苯基酯；
- 反丁烯二酸單苄基酯，較佳反丁烯二酸單苄基酯；
- 檸康酸單烷基酯，較佳檸康酸單甲基酯、檸康酸單乙基酯、檸康酸單丙基酯及檸康酸單正丁基酯；
- 檸康酸單環烷基酯，較佳檸康酸單環戊基酯、檸康酸單環己基酯及檸康酸單環庚基酯；
- 檸康酸單烷基環烷基酯，較佳檸康酸單甲基環戊基酯及檸康酸單乙基環戊基酯；
- 檸康酸單芳基酯，較佳檸康酸單苯基酯；
- 檸康單苄基酯，較佳檸康酸單苄基酯；
- 伊康酸單烷基酯類，較佳伊康酸單甲基酯、伊康酸單乙基酯、伊康酸單丙基酯及伊康酸單正丁基酯；

- 伊康酸單環烷基酯類，較佳伊康酸單環戊基酯、伊康酸單環己基酯及伊康酸單環庚基酯；
- 伊康酸單烷基環烷基酯類，較佳伊康酸單甲基環戊基酯及伊康酸單乙基環己基酯；
- 伊康酸單芳基酯，較佳伊康酸單苯基酯；
- 伊康酸單苄基酯，較佳伊康酸單苄基酯。

作為 α,β -烯鍵式不飽和二羧酸二酯單體，可使用根據上述明確地提到的單酯單體之類似二酯類，然而，其中經由氧原子連接至 $C=O$ 基之二個有機基可為相同或不同。

作為另外的三元單體，可使用**乙烯基芳族單體**如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基吡啶，以及非共軛二烯如 4-氰基環己烯及 4-乙烯基環己烯，以及炔烴類，如 1-或 2-丁炔。特佳為選自下述式之三元單體：



其中

R^1 為氫或甲基，及

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 為相同或不同且可表示 H、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_8 環

烷基、烷氧基烷基、羥烷基、環氧烷基、芳基、或雜芳基。

共軛二烯和 α,β -不飽和腈在欲使用之 NBR 聚合物中的比例可在廣泛範圍內改變。共軛二烯之比例或共軛二烯之總和以總聚合物為基準計範圍通常在從 40 至 90 重量%，較佳範圍在從 60 至 85 重量%。 α,β -不飽和腈之比例或 α,β -不飽和腈之總和以總聚合物為基準計通常從 10 至 60 重量%，較佳從 15 至 40 重量%。單體之比例在各情況中加總至 100 重量%。額外單體以總聚合物為基準計可以從 0 至 40 重量%，較佳從 0.1 至 40 重量%，特佳從 1 至 30 重量%之量存在。在此情況中，共軛二烯或二烯等及/或 α,β -不飽和腈或腈等之對應比例係以額外單體的比例取代，且所有單體之比例在各情況中加總至 100 重量%。

藉由聚合上述單體之腈橡膠類的製備係從先前技術充分且全面地得知。用於本發明目的之腈橡膠類可也為市售，例如來自朗盛德意志有限公司的 Perbunan®和 Krynac®等級之產品範圍的產品。

本發明藉由下列實例進一步說明，但不打算被其限制，其中所有份數和百分比均以重量計，除非另有規定。

實例：

縮寫：

phr 每百份橡膠(重量)

rpm 每分鐘轉數

Mn 數量平均分子量

Mw 重量平均分子量

PDI 多分散性指數，定義為 M_w/M_n

PPh_3 三苯膦

MCB 單氯苯

Rt. 室溫 (22 $\pm$ 2 °C)

RDB 殘餘雙鍵，%， $RDB = (1 - \text{氫化度}) \times 100$ ，使用具有 100%之 RDB 的 NBR

NHC N-雜環-碳烯

Cy 環己基-環

Et₃N 三乙胺

IMes N,N'-雙(均三甲苯基)咪唑-2-亞基

SIMes N,N'-雙(均三甲苯基)咪唑啉-2-亞基，也可稱作 H2-Imes

IPr N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基

ItBu N,N'-雙(三級-丁基)咪唑-2-亞基

A 觸媒之製備

A1 NHC-配位基

N,N'-雙(均三甲苯基)咪唑-2-亞基 (IMes)係購自 TCI。

N,N'-雙(均三甲苯基)咪唑啉-2-亞基 (SIMes)係購自 Strem。

N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基(IPr)係購自 TCI。

N,N'-雙(三級-丁基)咪唑-2-亞基(ItBu)係購自 Strem。

使用下列錯合物觸媒 (a) - (i)，觸媒(b)至(i)係類似於概述如下之文獻中所發現的步驟製備：

(a) RhCl(PPh₃)₃ (使用於比較例中)

得自 Sigma-Aldrich 且在沒有進一步純化下使用。

(b) RuHCl(CO)(PCy₃)₂ (使用於比較例中)

錯合物係依照 James 等人之步驟(Adv. in Chem. Ser. ,196 (1983))製備如下：將 RuCl₃.xH₂O(0.635 g, 2.5 mmol)溶解在甲氧基乙醇(15 ml)中。5 min 之後添加 PCy₃(2.056 g, 7.5mmol)。將混合物在回流下加熱 20 min。接著添加 Et₃N(2 ml)。將混合物在回流下加熱另 6h 和接著冷卻。過濾微晶橙色產物和接著用甲苯洗滌(2 次，各 10 ml)並在真空下乾燥。所得產率為約 1.45 g(80%)，呈橙色晶體。利用在 MCB 中之飽和溶液的 FT-IR 產生於 1901 cm⁻¹ 處之單峰(CO)且因此被認為是無可能的副產物 RuHCl(CO)₂(PCy₃)₂。

(c) RuHCl(CO)(IMes)(PCy₃) (使用於本發明實例中)

此錯合物係依照 Nolan 等人(Organometallics 2001, 20, 794)中

之步驟藉由使 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 與 IMes 反應製備如下：將 100 mL 燒瓶進料 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ (510 mg, 0.7 mmol) 和 IMes (302 mg, 1.05 mmol)，脫氣。接著經由注射器添加 20 mL 甲苯。接著將溶液在 80°C 下加熱 2h 並在 rt. 下攪拌 18h。在真空下除去溶液。將橙黃色殘餘物溶解在 20mL 乙醇(脫氣和乾燥)中。接著過濾懸浮液。將沉澱物用乙醇(20mL*3)洗滌並在真空下乾燥。所得產率為約 125.7mg，呈橙色晶體，具有於 1897 cm^{-1} 處之單峰(CO)(lit. 1896 cm^{-1} ，在 CH_2Cl_2 中)。

(d) $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{SIMes})(\text{PCy}_3)$ (使用於本發明實例中)

此錯合物係修改 Nolan 等人(Organometallics 2001, 20, 794)中之步驟藉由以相同莫耳量之 SIMes 替代 IMes 而使 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 與 SIMes 反應而製得。獲得呈微黃色結晶之錯合物，具有於 1897 cm^{-1} 處之單峰(CO)(lit. 1896 cm^{-1} ，在甲苯中)。

(e) $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{IMes})(\text{PPh}_3)$ (使用於本發明實例中)

此錯合物係依照 Fogg 等人(Organometallics 2005, 24, 1056-1058)中之步驟藉由使 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (購自 Alfar Aesar)與 IMes 反應製備如下：將 IMes(188mg, 0.62mmol)在 8ml 甲苯中的溶液加至 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (420mg, 0.44mmol)在 8ml 甲苯中的懸浮液。將溶液在 22°C 下攪拌 3 h。接著在真空下濃縮溶液至約 0.5ml，用 20ml 己烷處理，及使用冷乙醇浴冷卻至 -35°C。獲得黃橙色微晶沉澱物，將其過濾出來，用己烷洗滌(3 次，各 5 ml)並在真空下乾燥。所得產率為約 0.25g (77%)，具有於 1913 cm^{-1} 處之單 FTIR-峰(CO)的橙色晶體形式(lit 1913 cm^{-1} ，於 Nujol、Fogg 等人，Organometallics 2005, 24, 1056-1058)。

(f) $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{SIMes})(\text{PPh}_3)$ (使用於本發明實例中)

使用如(e)項所述之相同步驟與相同莫耳量之 SIMes 並獲得約 0.28 g(85%)黃色結晶，顯示於 1901 cm^{-1} 處之單 FTIR 峰(CO) (lit 1911 cm^{-1} in Nujol, Fogg 等人，Organometallics 2005, 24, 1056-1058)。

(g) $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{IPr})(\text{PPh}_3)$ (使用於本發明實例中)

使用如(e)項所述之相同步驟與相同莫耳量之 IPr 並獲得約 0.25 g (83%)黃色結晶。

(h) RuHCl(CO)(IPr)(PCy₃) (使用於本發明實例中)

此錯合物係修改 Nolan 等人(Organometallics 2001, 20, 794)中之步驟藉由以相同莫耳量之 IPr 替代 IMes 而使 RuHCl(CO)(PCy₃)₂ 與 IPr 反應製得。獲得呈微黃色結晶之錯合物，具有在 1901 cm⁻¹ 處之單峰(CO)。

(i) RuHCl(CO)(ItBu)(PCy₃) (使用於本發明實例中)

此錯合物係藉由修改 Nolan 等人(Organometallics 2001, 20, 794)中之步驟以相同莫耳量之 ItBu 替代 ItBu 而使 RuHCl(CO)(PCy₃)₂ 與 IPr 反應製得。獲得呈微黃色結晶之錯合物，具有於 1902 cm⁻¹ 處之單峰(CO)。

B 腈 丁二烯橡膠類

使用於實例中之腈丁二烯橡膠類商業上可得自朗盛德意志有限公司且具有表 1 中所概述之性質。

表 1：所使用之腈丁二烯橡膠類(NBR)

NBR	丙烯晴含量， 重量%	孟納黏度 ML(1+4)@100°C	Mn	Mw	PDI
Perbunan [®] 3431 VP	35	32.4	73428	253597	3.45
Perbunan [®] 3431 F	35	28.8	76612	257771	3.36
Krynac [®] 4450 F	44	42.0	81506	232840	2.86
Krynac [®] X 740*	27	36.0	81020	236370	2.92

* Krynac X 740，X 等級，羧酸含量 7wt%

C 腈橡膠之氫化

觸媒(a)至(i)係使用於後續 E 段之表中所示之在從 0.02 至 0.05 phr 的範圍內的量

氫化之條件為：

- 8.3 MPa (1200 psi) 氫壓力
- 800 rpm 的攪拌
- 溫度：可變的，範圍從 120 至 155°C，如後續表中所示。
- 時間：可變的，視氫化之進展而定，如後續表中所示。

氫化步驟：

- (1) 將腈橡膠溶解在某量的 MCB 中以形成 NBR 溶液(6 wt%濃度或 12.7 wt%)。將溶液裝入高壓釜(600 mL 體積或 2L 體積)和通入氫氣 20 分鐘以除去溶解之氧。
- (2) 在氫保護下，將觸媒溶解在足夠量之脫氣 MCB (15 或 38 ml) 中。在氫保護下，經由注射器將溶液轉移到用閥連接至高壓釜的不銹鋼高壓罐。
- (3) 將高壓釜加熱所要溫度之後，藉由施加氫壓力將觸媒溶液注入高壓釜。接著將氫壓力提高到所要值。
- (4) 間隔取出樣品用於 FT-IR 測試以監測 RDB。
- (5) 完成 NBR 氫化之後，將溶液冷卻並釋放壓力。當使用觸媒(a)，用硫脲樹脂處理 HNBR 溶液以除去 Rh 金屬，然後汽提。當使用觸媒(b)至(g)，沒有施用樹脂處理。最後藉由汽提分離 HNBR 屑並在真空下和乾燥。

D 分析和測試

藉由 GPC 之分子量 M_n 和 M_w 的測量：

藉由配備 Waters 1515 高效液體層析泵、Waters 717+自動取樣器、PL 凝膠 10 μ m 混合 B 管柱和 Waters 2414 RI 偵檢器之 Waters

GPC 系統測量分子量 M_n 和 M_w 。於 40 °C 下以 1 mL/min 之流速用 THF 作為溶析液進行 GPC 測試，及用窄 PS 標準樣品校準 GPC 管柱。

藉由 FT-IR 之氫化度的測量：

腈橡膠在氫化反應之前、期間和之後的光譜係以 Perkin Elmer spectrum 100 FT-IR 光譜計記錄。將(氫化)腈丁二烯橡膠在 MCB 中之溶液澆注在 KBr 盤並乾燥，以形成用於測試的薄膜。氫化度係根據 ASTM D5670-95 方法藉由 FT-IR 分析測定。

凝膠含量的測量：

將某重和恆重的 HNBR 樣品溶解在 20 毫升甲基乙基酮中。以 20,000 rpm 將溶液離心 1 小時。傾出液體且乾燥所得到的凝膠，稱重以得到凝膠含量值。

藉由 GC-MS 之氫化後 HNBR 溶液中之苯含量的測量：

當使用 MCB 作為 NBR 氫化之溶劑時，其可能被催化轉化成苯和 HCl。後者不利導致金屬在氫化期間腐蝕。苯的存在也不理想。氫化後苯濃度之測量也可以得出有關 HCl 之形成的結論，其是不方便且難以測量。氫化後苯在所得溶液中的濃度係藉由 GC-MS 測定。

E 結果

表 E.1: 比較例, 在 600mL 反應器中, 5.7 wt% NBR 濃度(觸媒 (a)和(b))

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒	MC B			
CEx. 1	Perbunan [®] 3431VP, 18g	282g	觸媒 (a) , 6.7mg , 0.037phr , plus PPh ₃ , 0.18g , 1.0 phr . 41ppm Rh	17g	138°C	1h	74.5%
						2h	89.8%
						3h	94.3%
						4h	95.9%
CEx. 2	Perbunan [®] 3431VP, 18g	282g	觸媒 (b) , 5.0mg , 0.028phr , 39ppm Ru	17g	138°C	0.5h	30.0%
						1h	32.5%
						2h	42.5%
						3h	55.3%
						4h	54.8%
						5h	60.4%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
CEx. 1	4h	87884	278827	3.17
CEx. 2	5h	78708	267818	3.40

表 E.2: 比較例, 在 2L 反應器中, 5.7% NBR 濃度(觸媒 b)

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒	MCB			
CEx. 3	Perbunan [®] 3431VP, 45g	705g	觸媒(b) , 22.5mg , 0.05phr , 70ppm ,	42g	138°C	0.5h	40.3%
						1h	59.3%
						2h	81.2%
						3h	90.2%
						4h	95.3%
						5h	97.5%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
CEx. 3	5h	80151	240719	3.00

表 E.3：比較例，在 2L 反應器中，12% NBR 濃度 (觸媒 a)

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MC B	觸媒	MC B			
CEx. 4	Perbunan [®] 3431VP , 90g	619g	觸媒(a), 33.3mg, 0.037phr, plus PPh ₃ , 0.9g, 1.0 phr, 41ppm Rh	42g	138°C	0.5h	52.3%
						1h	67.7%
						2h	80.1%
						3h	82.2%
						4h	84.6%
						5h	85.6%
CEx. 5	Perbunan [®] 3431VP , 90g	619g	觸媒(a), 54mg, 0.06phr, plus PPh ₃ , 0.9g, 1.0 phr, 67ppm Rh	42g	138°C	0.5h	53.5%
						1h	75.3%
						2h	89.0%
						3h	93.9%
						4h	95.4%
						5h	96.4%
						6h	96.9%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
CEx. 4	5h	88322	258143	2.92
CEx. 5	6h	91837	260059	2.83

表 E.4：本發明實例用觸媒(c)(RuHCl(CO)(IMes)(PCy₃))，在 600mL 反應器中，5.7% NBR 濃度

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒	MCB			
Ex.1	Perbunan [®] 3431VP, 18g	282g	5.4mg , 0.03phr , 41ppm Ru	17g	120°C	0.5h	43.4%
						1h	68.0%
						2h	84.2%
						3h	91.7%
						4h	95.2%
						5h	96.9%
Ex.2	Perbunan [®] 3431VP, 18g	282g	5.4mg , 0.03phr , 41ppm Ru	17g	130°C	0.5h	52.0%
						1h	74.0%
						2h	90.5%
						3h	96.2%
						4h	98.3%
						5h	99.0%
Ex.3	Perbunan [®]	282g	5.4mg ,	17g	138°C	0.5h	54.8%

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒	MCB			
	3431VP, 18g		0.03phr, 41ppm Ru			1h	77.3%
						2h	92.6%
						3h	96.5%
						4h	98.4%
						5h	99.0%
Ex.4	Perbunan [®] 3431VP, 18g	282g	5.4mg, 0.03phr, 41ppm Ru	17g	145°C	0.5h	69.6%
						1h	84.6%
						2h	92.7%
						3h	98.1%
						4h	99.1%
Ex.5	Perbunan [®] 3431VP, 18g	282g	5.4mg, 0.03phr, 41ppm Ru	17g	150°C	5h	99.5%
						0.5h	67.7%
						1h	86.9%
						2h	95.4%
						3h	98.8%
Ex. 6	Perbunan [®] 3431VP, 18g	282g	5.4mg, 0.03phr, 41ppm Ru	17g	155°C	4h	99.3%
						5h	99.5%
						0.5h	63.5%
						1h	78.0%
						2h	88.0%
Ex. 7	Perbunan [®] 3431F, 18g	282g	5.4mg, 0.03phr, 41ppm Ru	17g	145°C	3h	94.2%
						4h	96.5%
						5h	97.4%
						0.5h	56.1%
						1h	76.3%
						2h	88.9%
						3h	94.8%
						4h	96.9%
						5h	98.8%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.1	5h	85231	289396	3.40
Ex.2	5h	84937	299443	3.53
Ex.3	5h	88538	296844	3.35
Ex.4	5h	84970	290266	3.42
Ex.5	5h	93106	291193	3.13
Ex.6	5h	92952	292270	3.14
Ex.7	5h	88777	285743	3.22

表 E.5：本發明實例用觸媒(c)(RuHCl(CO)(IMes)(PCy₃))，在 2L 反應器中，5.7% NBR 濃度

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒 (c)	MCB			
Ex.8	Perbunan [®] 3431VP, 45g	705g	13.5mg , 0.03phr , 41ppm Ru	42g	138°C	0.5h	49.1%
						1h	68.8%
						2h	87.0%
						3h	94.6%
						4h	97.7%
						5h	98.6%
Ex.9	Perbunan [®] 3431VP, 45g	705g	23.3mg , 0.052phr , 70ppm Ru	42g	138°C	0.5h	73.0%
						1h	95.3%
						1.5h	99.2%
						1.75h	99.8%
Ex.10	Perbunan [®] 3431VP, 45g	705g	9mg , 0.02phr , 27ppm Ru	42g	138°C	1h	47.4%
						2h	68.0%
						3h	81.6%
						4h	88.2%
						5h	92.6%
						6h	94.8%
						9.5h	98.1%
Ex.11	Perbunan [®] 3431VP, 45g	705g	6.8mg , 0.015phr , 20ppm Ru	42g	138°C	21h	99.7%
						1h	30.4%
						2h	38.9%
						3h	42.4%
						4h	50.5%
						5h	52.0%
						19.5h	72.6%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.8	5h	83938	280569	3.34
Ex.9	1.75h	88227	272329	3.09
Ex.10	21 h	88443	294230	3.33
Ex.11	19.5h	81814	319221	3.90

表 E.6：本發明實例用觸媒(c)， $\text{RuHCl(CO)(IMes)(PCy}_3\text{)}$ ，在 2L 反應器中，12% NBR 濃度

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒 (c)	MCB			
Ex.12	Perbunan [®] 3431VP, 90g	619g	27mg , 0.03phr , 41ppm Ru	42g	138°C	0.5h	46.2%
						1h	62.1%
						2h	82.5%
						3h	92.3%
						4h	96.0%
						5h	97.0%
Ex.13	Perbunan [®] 3431F, 90g	619g	27mg , 0.03phr , 41ppm Ru	42g	138°C	1h	87.2%
						2h	98.6%
						3h	99.2%
Ex.14	Perbunan [®] 3431F, 90g	619g	18mg , 0.02phr , 27ppm Ru	42g	138°C	0.5h	62.9%
						1h	80.1%
						2h	94.6%
						3h	97.7%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.12	5h	92745	297592	3.21
Ex.13	3h	90836	290051	3.19
Ex.14	3h	94981	300803	3.17

表 E.7：本發明實例用觸媒(d)， $\text{RuHCl(CO)(SIMes)(PCy}_3\text{)}$ ，在 600mL 反應器中，5.7 wt% NBR 濃度

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒(d)	MCB			
Ex.15	Perbunan [®] 3431VP, 18g	282g	5.4mg , 0.03phr , 41ppm Ru	17g	138°C	0.5h	51.7%
						1h	64.0%
						2h	81.8%
						3h	89.5%
						4h	93.3%
						5h	95.3%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.15	5h	86528	272098	3.14

表 E.8：本發明實例用觸媒(e) $\text{RuHCl(CO)(IMes)(PPh}_3\text{)}$ ，在 600mL 反應器中，5.7 wt% NBR 濃度

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒(e)	MCB			
Ex.16	Perbunan [®] 3431VP， 18g	282g	5.4mg， 0.03phr， 41ppm Ru	17g	138°C	0.5h	47.4%
						1h	60.0%
						2h	66.0%
						3h	75.2%
						4h	80.1%
						5h	83.8%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.16	5h	82678	282648	3.42

表 E.9：本發明實例用觸媒(f) $\text{RuHCl(CO)(SIMes)(PPh}_3\text{)}$ ，在 600mL 反應器中，5.7 wt% NBR 濃度

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒(f)	MCB			
Ex.17	Perbunan [®] 3431VP， 18g	282g	5.4mg， 0.03phr， 41ppm Ru	17g	138°C	1h	70.8%
						2h	81.9%
						3h	88.3%
						4h	90.4%
						5h	93.5%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.17	5h	87837	286373	3.26

表 E.10：本發明實例用觸媒(g)， $\text{RuHCl(CO)(IPr)(PPh}_3\text{)}$ ，在 2L 反應器中，12 wt% NBR 濃度

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒(g)	MCB			
Ex.18	Perbunan [®] 3431F，90g	619g	27mg， 0.03phr， 41ppm Ru	42g	138°C	0.5h	41.6%
						2h	55.6%
						3h	58.5%
						4h	59.0%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.18	4h	89877	293889	3.27

表 E.11：本發明實例用觸媒(h)， $\text{RuHCl(CO)(IPr)(PCy}_3\text{)}$ ，在 600mL 反應器中，12 wt% NBR 濃度

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒(h)	MCB			
Ex.19	Perbunan [®] 3431F，36g	248g	10.8mg， 0.03phr， 41ppm Ru	18g	138°C	0.5h	15.8%
						1h	34.1%
						2h	53.0%
						3h	62.8%
						4h	68.8%
						5h	73.3%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.19	5h	84,573	273,008	3.23

表 E.12：本發明實例用觸媒(i)， $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{ItBu})(\text{PCy}_3)$ ，在 600mL 反應器中，12 wt% NBR 濃度

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒(i)	MCB			
Ex.20	Perbunan [®] 3431F，36g	248g	10.8mg， 0.03phr， 41ppm Ru	18g	138°C	0.5h	24.5%
						1h	32.4%
						2h	45.3%
						3h	59.0%
						4h	68.4%
						5h	74.3%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.20	5h	86,290	262,809	3.05

表 E.13：本發明實例用觸媒(c)， $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{IMes})(\text{PCy}_3)$ ，在 2L 反應器中，12 wt% NBR 濃度，Krynac[®] 4450F 作為進料

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒(c)	MCB			
Ex.21	Krynac [®] 4450F，90g	619g	27mg， 0.03phr， 41ppm Ru	42g	138°C	0.5h	44.3%
						1h	69.0%
						2h	87.2%
						3h	93.8%
						4h	96.5%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.21	4h	90,339	208,514	2.31

表 E.14：本發明實例用觸媒(c)， $\text{RuHCl(CO)(IMes)(PCy}_3\text{)}$ ，在 2L 反應器中，12 wt% NBR 濃度，Krynac® X 740 作為進料

編號	NBR 溶液		觸媒溶液		溫度	時間	氫化度
	NBR	MCB	觸媒(c)	MCB			
Ex.22	Krynac® X 740, 90g	619g	27mg , 0.03phr , 41ppm Ru	42g	138°C	0.5h	40.9%
						1h	62.1%
						2h	83.8%
						3h	92.3%
						4h	94.4%

編號	時間	Mn	Mw	PDI
Ex.22	4 h	115,567	293,596	2.54

上述實例清楚地顯示：在腈橡膠之氫化中根據通式(I)之觸媒比眾所周知的 Wilkinson 觸媒 $\text{Rh(PPh}_3\text{)}_3\text{Cl}$ 或結構最接近的觸媒 $\text{RuHCl(CO)(PCy}_3\text{)}_2$ 更具活性。此導致明顯降低進行氫化方法之成本。亦顯示：鑑於低量的觸媒需要觸媒或觸媒金屬之回收方法 - 雖然可能用溶液擦洗樹脂 - 其實是沒有必要的。由於相較於其他用於氫化腈橡膠之可能金屬諸如鈹、銻和銻，鈦的長期較低成本和由於觸媒的簡單合成製備，達成明顯的成本優勢。

進一步顯示：通式(I)範圍內之觸媒可在從 120 至 145°C 之廣泛溫度範圍內操作，其對於容易地除去氫化期間所產生的熱量並也將溶液黏度保持在可管理的範圍是有利的。即觸媒 $\text{RuHCl(CO)(IMes)(PCy}_3\text{)}$ 可於至少在 145°C 下操作。此有點令人驚訝是：IMes 配位基實際上包含咪唑環，其通常已知為在較高溫度下不是非常穩定的。

其對氫化期間所產生之熱的容易移除是有益的且也將溶液黏

度保持在可管理的範圍內。即， $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{IMes})(\text{PCy}_3)$ 觸媒可在至少 145°C 下進行操作。當 IMES 配位基事實上包括其通常被稱為不很適合於較高溫度之咪唑環，此有點令人驚訝。

綜觀在不同反應條件(諸如催化劑負載量和反應溫度)下氫化後的分子量，用本發明氫化方法獲得的結果比較相似。相較於起始 NBR 橡膠，該 Mn 和 Mw 值只高出 15%。

至於腈橡膠反應物，不需要特殊的要求來成功地進行氫化。此表示可使用藉由製備使用標準乳化劑系統諸如脂肪酸皂、松香肥皂、磺酸鹽或硫酸鹽乳化劑和標準氧化還原活化系統之市售腈橡膠級。由於製造 NBR 沒有進一步特殊要求，除了僅確保在標準 NBR 混合操作中之可用性，範圍非常廣泛的市售 NBR 橡膠可很容易地轉化成允許提供比目前可用更廣的選擇之氫化腈橡膠。

雖然實驗段中所使用之所有觸媒含有膦配基，但其不像顯然需要添加 PPh_3 之 Wilkinson 觸媒，不需要為了成功氫化腈橡膠而添加另外量的三苯膦。

令人驚訝的是：在此沒有觀察到分子量降解，雖然在此所使用的 NHC-配位基形式上具有碳烯型且因此易發生常常導致分子量降低之複分解反應。在此無法給予機制的解釋，除了通式(I)之觸媒中所存的 NHC-配位基已知為很少回鍵結(backbonding)能力之良好電子供體之外。此傾向於降低鍵級低於 2 接近 1，其不利於複分解反應。緊接著令人驚訝的是：沒有如用先前技術的觸媒經常觀察到之在氫化反應期間發生過高黏度增加或凝膠化。

F 性質

F.1 老化前和後之孟納黏度

根據本發明方法氫化後所得之 HNBR 樣品的孟納黏度(ML1+4 於 100°C)係根據 ASTM 標準 D 1646 測量。此外，藉由使該樣品在空氣中於 140°C 下進行老化經四天，檢查在 2L 反應器中較大規模實例的該氫化丁腈橡膠樣品之熱穩定性。

表 F1 顯示使用根據通式(I)之觸媒的本發明方法允許：使用觸媒 (特別是與先前技術觸媒最接近之觸媒(b)(CEx.3))，一旦老化提供具有比用非根據本發明方法之氫化不明顯的 HNBR 之孟納增加。

表 F1：

樣品	RDB (%)	ML(1+4 於 100°C		Δ ML	備註	
		老 化 前	老 化 後		NBR 進料	藉由氫化獲得用作 觸媒
CEx.3	2.5	118	162	44	Perbunan [®] 3431VP	觸媒(b)，0.05phr， Ru 70ppm
Ex.9	0.2	86	116	30	Perbunan [®] 3431VP	觸媒(c)，0.052phr， Ru 70ppm
Ex.12	3.0	92	121	29	Perbunan [®] 3431VP	觸媒(c)，0.03phr， Ru 41ppm
Ex.13	0.8	81	117	36	Perbunan [®] 3431F	觸媒(c)，0.03phr， Ru 41ppm
Ex.14	2.3	85	127	42	Perbunan [®] 3431F	觸媒(c)，0.02phr， Ru 27ppm

F.2凝膠含量

在所得 HNBR 樣品中凝膠含量可發現於下表 F2 中。比較根據本發明方法製備的 HNBR 與比較例之 HNBR，清楚可知：本發明方法允許提供具有實質上較低的凝膠量之 HNBR。

表 F2：

編號	觸媒	橡膠中的凝膠含量
CEx.5	觸媒(a) (0.06phr , Rh 67ppm)	0.8%
CEx.3	觸媒(b) (0.05phr , Ru 70 ppm)	3.2%
Ex.8	觸媒(c) (0.03phr , Ru 41 ppm)	0.5%
Ex.9	觸媒(c)(0.052phr , Ru 70 ppm)	0.5%
Ex.10	觸媒(c) (0.02phr , Ru 27ppm)	0.5%

F.3 苯濃度

氫化前和後測量 HNBR 溶液中的苯濃度。結果可發現於下表 F3 中。該濃度無疑問地指示所產生的 HCl 量。用本發明方法製備之 HNBR 溶液顯示比非根據本發明方法製備的 HNBR 溶液低得多的苯濃度。因此，較少腐蝕性的 HCl 可被產生和可藉由分離獲得具有對應小苯含量之 HNBR。

表 F3：

編號	觸媒	HNBR 溶液中 之苯含量
CEx.1	觸媒(a) (0.037phr , Rh 41ppm)	528 ppm
CEx.5	觸媒(a) (0.06phr , Rh 67ppm)	348 ppm
Ex.4	觸媒(c) (0.03 phr , Ru 41ppm)	88 ppm
Ex.12	觸媒(c) (0.03 phr , Ru 41ppm)	85 ppm

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

發明摘要

※ 申請案號： 102114954

※ 申請日： 102.4.26

※IPC 分類：

B61J 23/50 (2006.01)
31 52
C08C 19/52

【發明名稱】(中文/英文)

腈橡膠之氫化

HYDROGENATION OF NITRILE RUBBER

【中文】

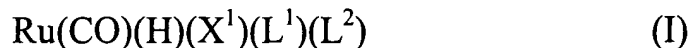
本發明係關於一種在特定以鈦為主之錯合物觸媒存在下選擇性氫化腈橡膠、而沒有因複分解反應的同時分子量降解之新穎方法。

【英文】

This invention relates to a novel process for selectively hydrogenating nitrile rubbers in the presence of specific Ruthenium based complex catalysts without simultaneous molecular weight degradation by a metathetic reaction

申請專利範圍

1. 一種製備部分或完全氫化之腈橡膠之方法，其特徵在於將腈橡膠在至少一種具有通式(I)之錯合物觸媒存在下進行氫化



其中

X^1 為陰離子配位基，及

L^1 和 L^2 為相同或不同的配位基，其中 L^1 和 L^2 之至少一者表示 N-雜環碳烯配位基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用具有通式(I)之觸媒，其中

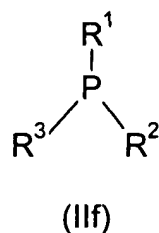
(i) 使用觸媒，其中

L^1 表示選自由下列所組成群組之配位基：膦、磺酸化膦、磷酸酯、次亞膦酸酯、亞膦酸酯、肼、腈(stibine)、醚、胺、醯胺、磺酸酯、亞砷、羧基、亞硝基、吡啶、硫醚、腈和異氰化物，

L^2 表示 N-雜環碳烯配位基，或

(ii) 使用其中配位基 L^1 和 L^2 二者表示相同或不同 N-雜環碳烯配位基之觸媒。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中 L^1 表示具有通式(IIIf)之膦，其中



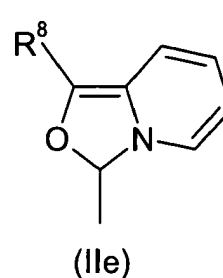
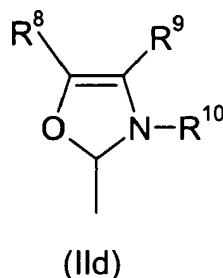
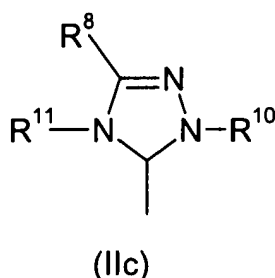
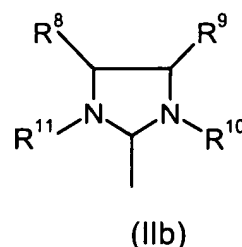
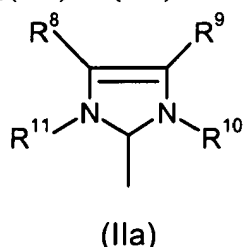
R^1 、 R^2 和 R^3 為相同或不同，更佳為相同，及可表示 C_1 - C_{20} 烷基(較佳甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級-丁基、三級-丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、正己基、或新苯基)、 C_3 - C_8 -環烷基(較佳環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基或環辛基)、 C_1 - C_{20} 烷氧基、經取代或未經取代

之 C_6 - C_{20} 芳基(較佳苯基、聯苯基、萘基、菲基、蒽基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、或三氟甲基)、 C_6 - C_{20} 芳氧基、環中具有至少一個雜原子之 C_2 - C_{20} 雜芳基、環中具有至少一個雜原子之 C_2 - C_{20} 雜環基、或鹵素(較佳氟基)。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中 L^1 係選自由下列所組成之群組： PPh_3 、 $P(\text{對-Tol})_3$ 、 $P(\text{鄰-Tol})_3$ 、 $PPh(CH_3)_2$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(\text{對-}FC_6H_4)_3$ 、 $P(\text{對-}CF_3C_6H_4)_3$ 、 $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(\text{異丙基})_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(\text{環戊基})_3$ 、 $P(\text{環己基})_3$ 、 $P(\text{新戊基})_3$ 或 $P(\text{新苯基})_3$ ，其中 Ph 表示苯基和 Tol 表示甲苯基。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中該 N-雜環碳烯配位基為具有至少一個氮作為存在於環中之雜原子的環碳烯型配位基，及其中該 N-雜環碳烯配位基可未經取代或經一或多個取代基取代。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該 N-雜環碳烯配位基具有對應於通式(IIa)至(IIe)之結構



其中

R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 為相同或不同且表示氫、直鏈或支鏈 C_1 - C_{30} -烷基、 C_3 - C_{20} -環烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_7 - C_{25} -

烷芳基、C₂-C₂₀ 雜芳基、C₂-C₂₀ 雜環基、C₁-C₂₀-烷氧基、C₂-C₂₀-烯氧基、C₂-C₂₀-炔氧基、C₆-C₂₀-芳氧基、C₂-C₂₀-烷氧羰基、C₁-C₂₀-烷硫基、C₆-C₂₀-芳硫基、-Si(R)₃、-O-Si(R)₃、-O-C(=O)R、C(=O)R、-C(=O)N(R)₂、-NR-C(=O)-N(R)₂、-SO₂N(R)₂、-S(=O)R、-S(=O)₂R、-O-S(=O)₂R、鹵素、硝基或氰基；其中在所有上述有關 R⁸、R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 的意義之出現中，R 基為相同或不同且表示氫、烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基，和其中 R⁸、R⁹、R¹⁰ 及 R¹¹ 之一或多者可彼此獨立地經一或多個取代基(較佳直鏈或支鏈 C₁-C₁₀-烷基、C₃-C₈-環烷基、C₁-C₁₀-烷氧基、C₆-C₂₄-芳基、C₂-C₂₀ 雜芳基、C₂-C₂₀ 雜環)及選自由下列所組成群組之官能基取代：羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳二亞胺、烷氧羰基、胺甲酸酯和鹵素，其中上述取代基，於化學上可能的範圍內，可又經一或多個取代基(較佳選自由下列所組成之群組)取代：鹵素(特別是氯或溴)、C₁-C₅-烷基、C₁-C₅-烷氧基和苯基。

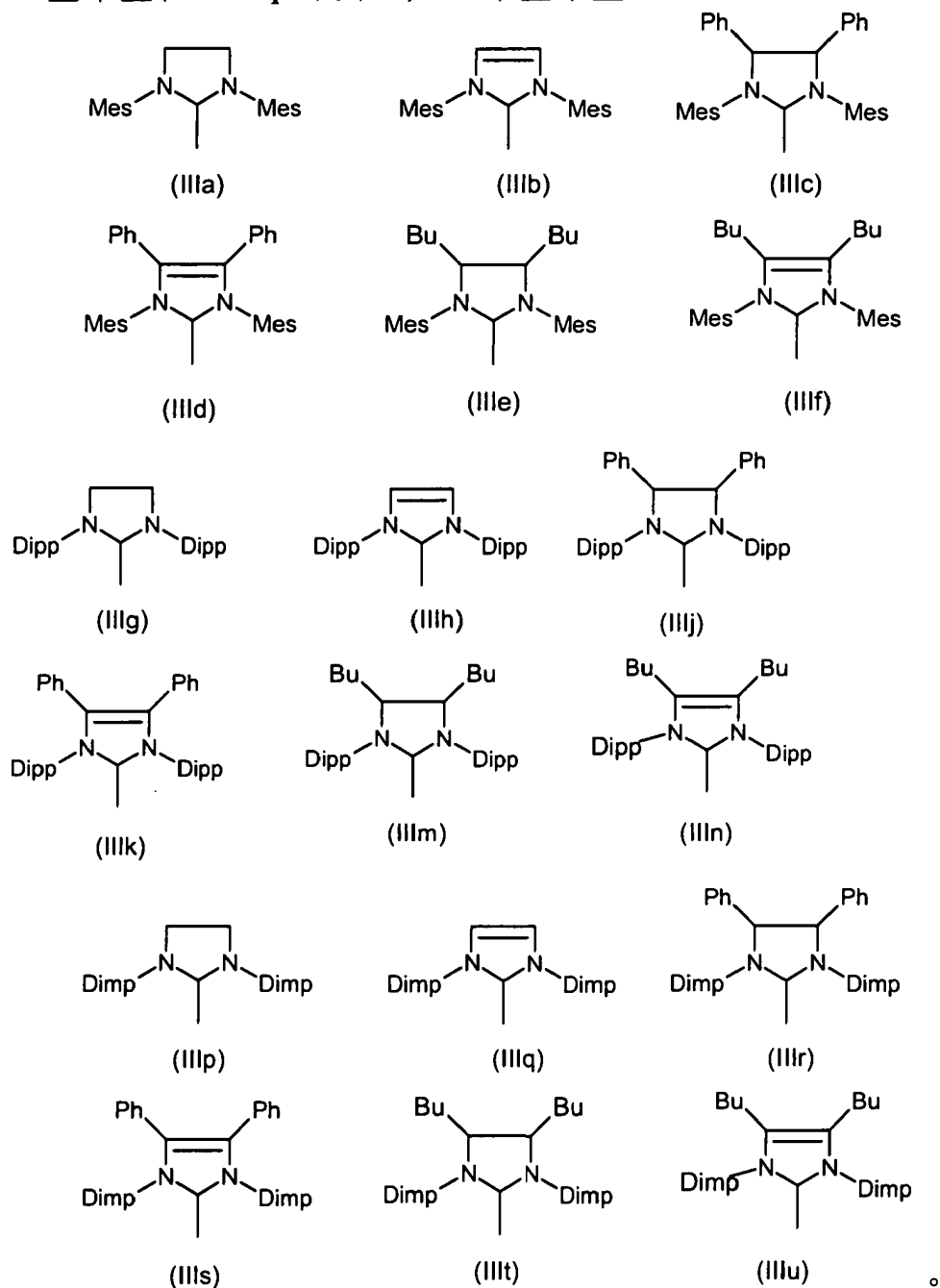
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該 N-雜環碳烯配位基具有對應於通式(IIa)至(IIe)之結構，其中

R⁸ 和 R⁹ 為相同或不同且表示氫、C₆-C₂₄-芳基(更佳苯基)、直鏈或支鏈 C₁-C₁₀-烷基(更佳甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級-丁基，及異丁基)，或與彼等所鍵結之碳原子一起形成環烷基或芳基結構，及

R¹⁰ 和 R¹¹ 為相同或不同且較佳表示直鏈或支鏈 C₁-C₁₀-烷基(更佳異丙基或新戊基)、C₃-C₁₀-環烷基(更佳金剛烷基)、經取代或未經取代之 C₆-C₂₄-芳基(更佳苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或 2,4,6-三甲基苯基)、C₁-C₁₀-烷基磺酸酯或 C₆-C₁₀-芳基磺酸酯。

8. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該 N-雜環碳烯配位基具有對應於式(IIIa)至(IIIu)之結構，其中“Ph”在各情況下表示苯基，“Bu”表示正丁基、二級-丁基、異-丁基或三級-丁基，“Mes”在各情況下表示 2,4,6-三甲基苯基，“Dipp”在各情況下表示 2,6-二異丙

基苯基和“Dimp”表示 2,6-二甲基苯基

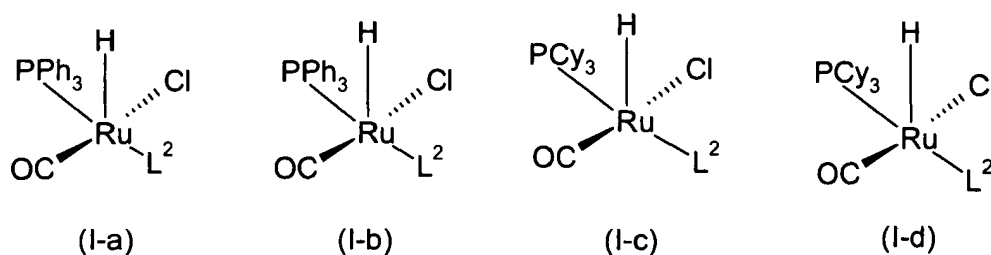


9. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其中 X^1 表示氫、鹵素(較佳氟、氯、溴或碘)、假鹵素、直鏈或支鏈 C_1 - C_{30} -烷基(較佳 C_1 - C_5 -烷基)、 C_6 - C_{24} -芳基(較佳 C_6 - C_{14} -芳基)、 C_1 - C_{20} -烷氧基(較佳 C_1 - C_5 -烷氧基)、 C_6 - C_{24} -芳氧基(較佳苯氧基)、 C_3 - C_{20} -烷基二酮酸酯、 C_6 - C_{24} -芳基二酮酸酯、 C_1 - C_{20} -羧酸酯(較佳 C_1 - C_6 -羧酸酯，更佳苯甲酸酯)、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯(較佳 C_1 - C_5 -烷基磺酸酯)、 C_6 - C_{24} -芳基磺酸酯(較佳 C_6 - C_{14} -芳基磺酸酯)、 C_1 - C_{20} -烷硫醇(較佳 C_1 - C_5 -烷硫醇)、

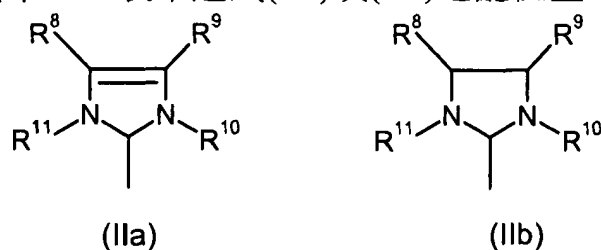
C₆-C₂₄-芳硫醇(較佳 C₆-C₁₄-芳硫醇)、C₁-C₂₀-烷基磺醯基或 C₁-C₂₀-烷基亞磺醯基和其中所有前述部分可經一或多個另外取代基取代，較佳經鹵素(更佳氟)、C₁-C₁₀-烷基、C₁-C₁₀-烷氧基或 C₆-C₂₄-芳基取代，及其中這些又將可經一或多個選自由下列所組成群組之取代基取代：鹵素(較佳氟)、C₁-C₅-烷基、C₁-C₅-烷氧基和苯基。

10. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其中 X¹ 表示氯、CF₃COO、CH₃COO、CFH₂COO、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、苯氧基、甲氧基、乙氧基、對-CH₃-C₆H₄-SO₃、CH₃SO₃ 或 CF₃SO₃。

11. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其中使用式(Ia)至(I-d)之觸媒



其中 L² 表示通式(IIa)或(IIb)之配位基

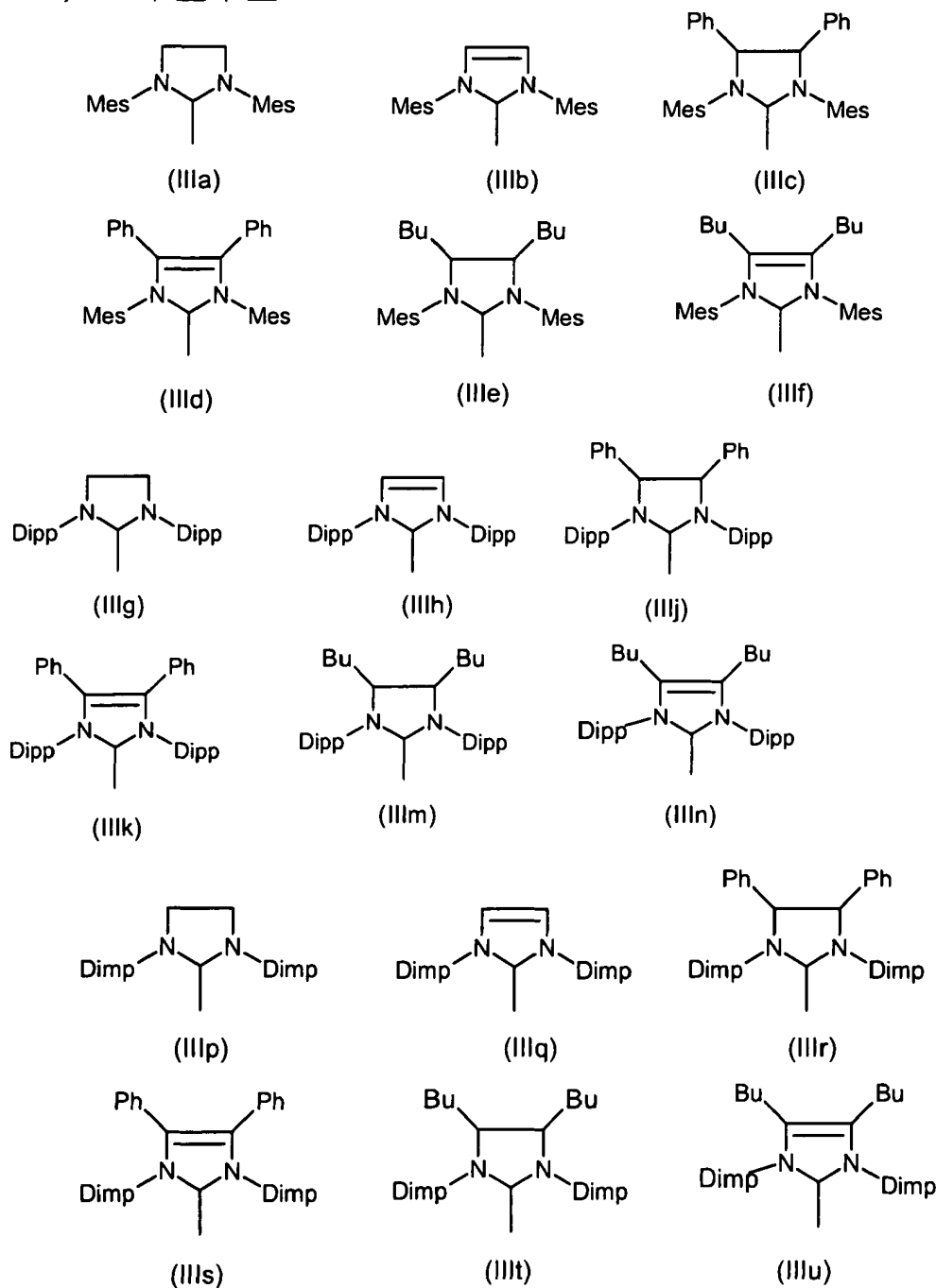


其中

R⁸ 和 R⁹ 為相同或不同且表示氫、C₆-C₂₄-芳基(更佳苯基)、直鏈或支鏈 C₁-C₁₀-烷基(更佳甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級-丁基，及異丁基)、或與彼等所鍵結之碳原子一起形成環烷基或芳基結構，及

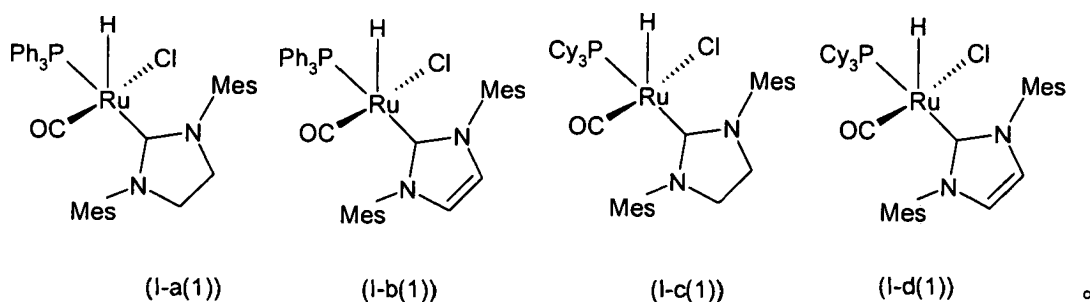
R¹⁰ 和 R¹¹ 為相同或不同且較佳表示直鏈或支鏈 C₁-C₁₀-烷基(更佳異丙基或新戊基)、C₃-C₁₀-環烷基(更佳金剛烷基)、經取代或未經取代之 C₆-C₂₄-芳基(更佳苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或

2,4,6-三甲基苯基)、 C_1 - C_{10} -烷基磺酸酯、或 C_6 - C_{10} -芳基磺酸酯，
 或其中 L^2 較佳表示通式(IIIa)至(IIIu)之配位基，其中“Ph”在各情況下表示苯基，“Bu”在各情況下表示丁基(較佳正丁基、二級-丁基、異-丁基或三級-丁基)，“Mes”在各情況下表示 2,4,6-三甲基苯基，“Dipp”在各情況下表示 2,6-二異丙基苯基和“Dimp”在各情況下表示 2,6-二甲基苯基



12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用根據式(I-a(1))至

(I-d(1))之觸媒



13. 根據申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之方法，其中該氫化係在從 60°C 至 200°C(較佳從 80°C 至 180°C 最佳從 100°C 至 160°C) 範圍之溫度下和在 0.5 MPa 至 35 MPa(更佳 3.0 MPa 至 10 MPa)範圍之氫壓力下進行。

14. 根據申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法，其中該錯合物觸媒對腈橡膠之量以所使用之腈橡膠為基準計在從 1 至 1000 ppm(較佳從 2 至 500 ppm 特別是從 5 至 250 ppm)的貴金屬之範圍。

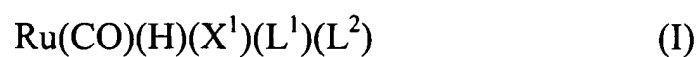
15. 根據申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法，其中該進行氫化之腈橡膠為一種包含下列重複單元之共聚物或三聚物：

(i) 至少一種 α , β -不飽和腈，較佳至少一種(C₃-C₅) α , β -不飽和腈，更佳選自由下列所組成之群組：丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈及其混合物，且最佳為丙烯腈，

(ii) 至少一種共軛二烯，較佳至少一種(C₄-C₆)共軛二烯，更佳選自由下列所組成之群組：1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯及其混合物，甚至更佳為 1,3-丁二烯，及

(iii) 視需要之一或多種選自由下列所組成群組之另外可共聚單體： α , β -不飽和(較佳單不飽和)單羧酸、彼等之酯類和醯胺類、 α , β -不飽和(較佳單不飽和)二羧酸類、彼等之單酯或二酯和該 α , β -不飽和二羧酸之個別酐類或醯胺類。

16. 一種具有通式(I)之錯合物之用途，其係作為用於部分或完全氫化腈橡膠的觸媒，



其中

X^1 為陰離子配位基，及

L^1 和 L^2 為相同或不同的配位基，其中 L^1 和 L^2 之至少一者表示 N-雜環碳烯配位基。

17. 一種藉由根據申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項之方法獲得之氫化腈橡膠，其較佳具有小於 100 ppm(更佳小於 95 ppm 和甚至更佳小於 90 ppm)之苯含量。

圖式

圖 1 :

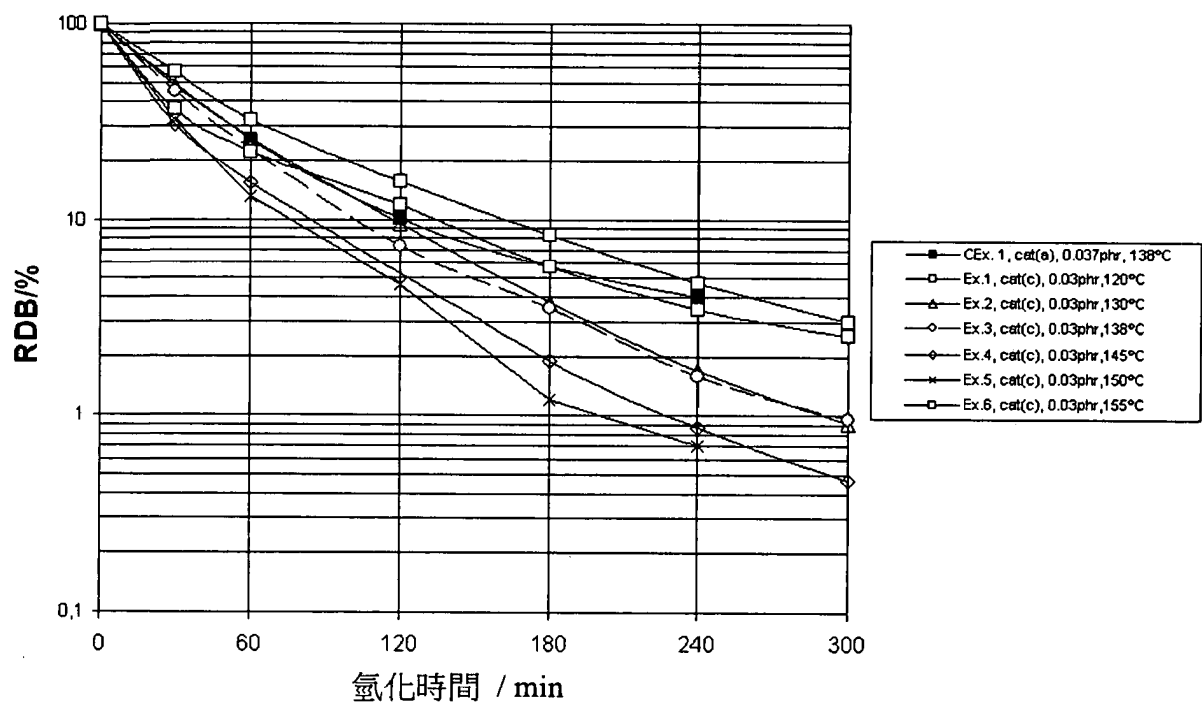


圖 2 :

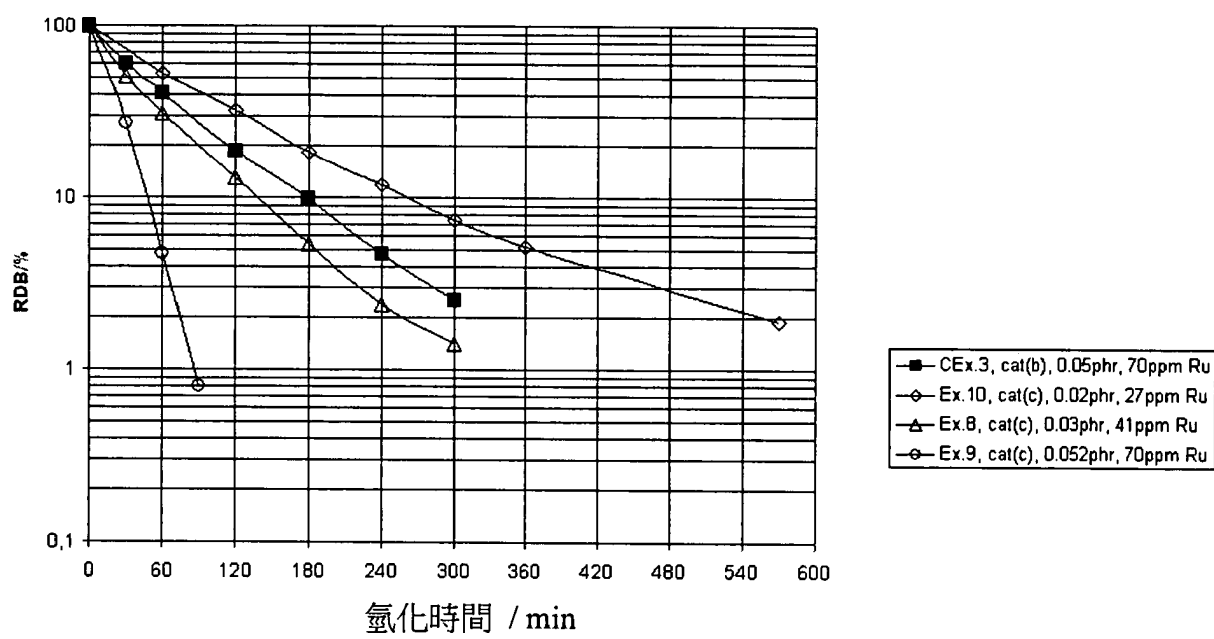


圖 3 :

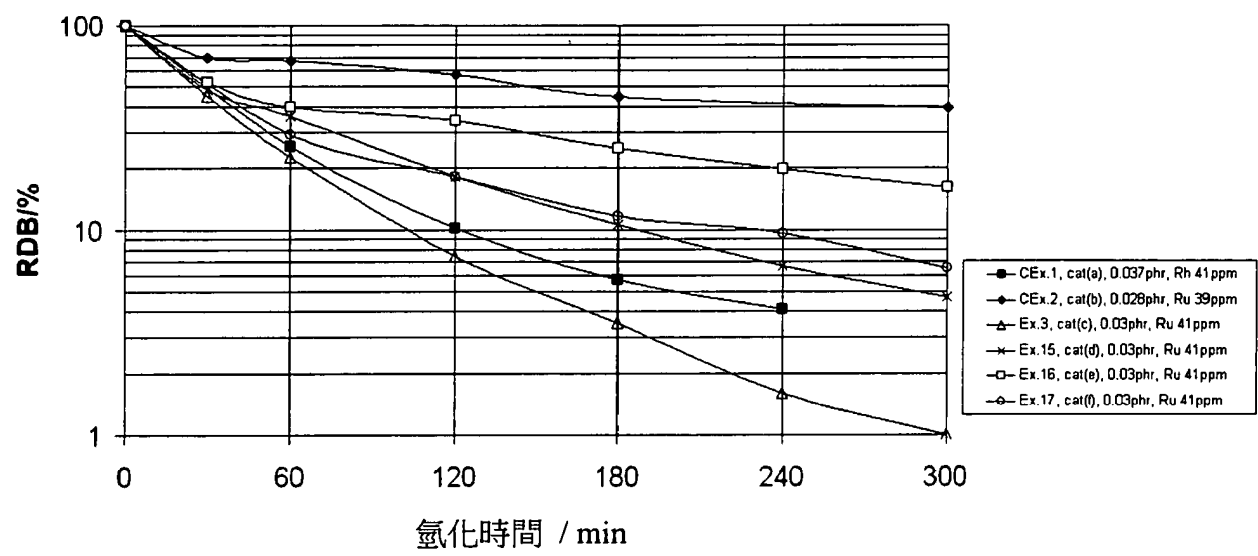
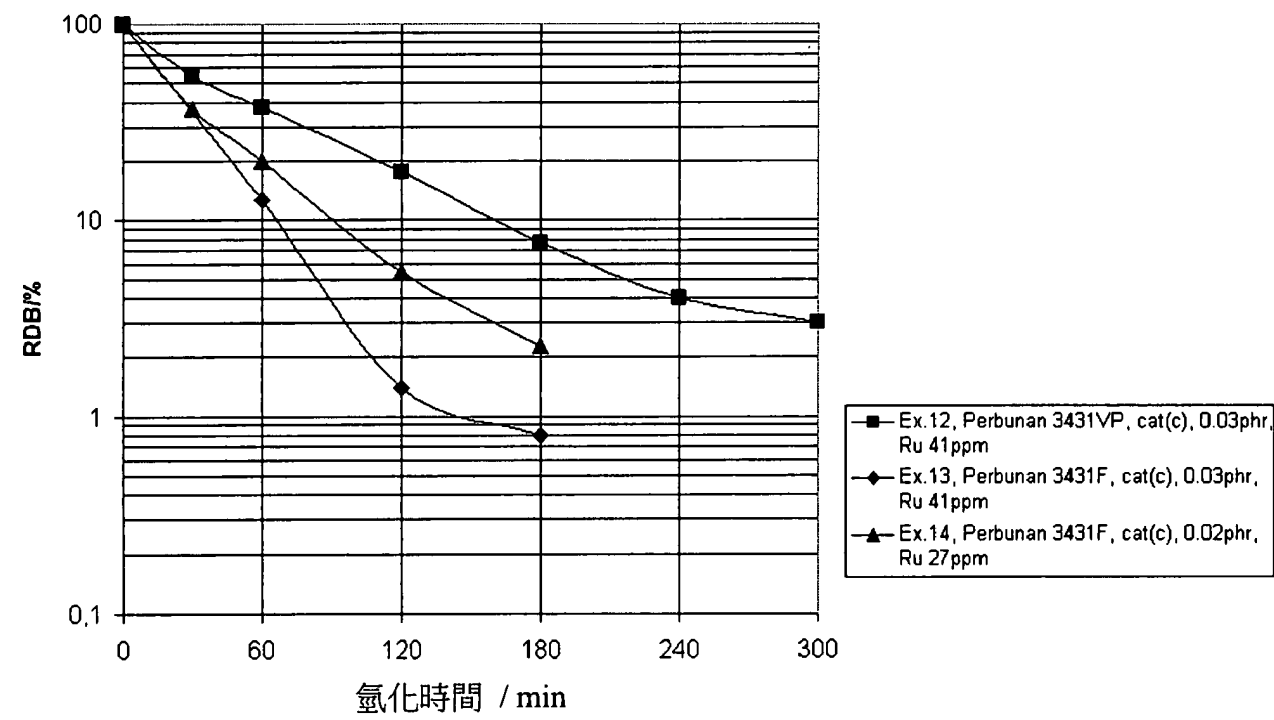


圖 4 :



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（無）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無