



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I432468 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：097148848

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08F8/04 (2006.01)

C08F36/02 (2006.01)

C08C19/02 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/17 歐洲專利局

07123381.1

(71)申請人：朗盛公司(加拿大) LANXESS INC. (CA)

加拿大

(72)發明人：潘勤敏 PAN, QINMIN (CA)；雷伯 葛瑞 REMPEL, GARRY (CA)；吳家龍 WU, JIALONG (CN)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

(56)參考文獻：

US 4510293

US 2006/0211826A1

Macromolecules, 1989, 22 (2), pp 662-665, 「Catalytic hydrogenation of polymers in the bulk」Laura R. Gilliom 等著。

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

以二烯為基礎之聚合物的氫化作用 (一)

HYDROGENATION OF DIENE-BASED POLYMERS

(57)摘要

本發明關於一種用於本體形式之以二烯為基礎之聚合物中的碳-碳雙鍵的選擇性氫化之方法，該方法在含鉑族金屬的催化劑存在下，並在沒有任何有機溶劑情況下，藉由氫氣處理該聚合物。

The present invention relates to a process for the selective hydrogenation of the carbon-carbon double bonds in diene-based polymers in bulk form by treatment of the polymer with hydrogen in the presence of a platinum group metal containing catalyst and in the absence of any organic solvent.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 91/48848

※ 申請日： 97.12.16

※IPC 分類： C08F8/00 (2006.01)

36/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08C19/02 (2006.01)

以二烯為基礎之聚合物的氫化作用(一)

HYDROGENATION OF DIENE-BASED POLYMERS

二、中文發明摘要：

本發明關於一種用於本體形式之以二烯為基礎之聚合物中的碳-碳雙鍵的選擇性氫化之方法，該方法在含鉑族金屬的催化劑存在下，並在沒有任何有機溶劑情況下，藉由氫氣處理該聚合物。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the selective hydrogenation of the carbon-carbon double bonds in diene-based polymers in bulk form by treatment of the polymer with hydrogen in the presence of a platinum group metal containing catalyst and in the absence of any organic solvent.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於以二烯為基礎之聚合物中碳-碳雙鍵的選擇性氫化的一種方法，這些聚合物是在沒有任何有機溶劑的情況下以本體形式(bulk form)存在。

【先前技術】

已知聚合物內的碳-碳雙鍵可以藉由在催化劑存在下用氫氣在有機溶液中處理該聚合物而成功地進行氫化，如在 US-A-6,881,797, US-A-6,683,136, US-A-6,410,657, US-A-6,020,439, US-A-5,705,571, US-A-5,057,581 以及 US-A-3,454,644 中所披露。此類方法在被氫化的雙鍵中能夠是選擇性的，使得（例如）在芳香族的或環烷的基團之雙鍵不被氫化並且在碳與其他原子例如氮或氧之間的雙或三鍵不受影響。本技術領域包括許多適合如此氫化的催化劑的例子，包括基於鈷、鎳、銻、釷、鐵以及鈀的催化劑。催化劑的適用性視所需氫化程度而定，氫化反應的速率以及這些聚合物中存在或不存在的其他基團，例如羧基和腈基。作為一個特徵，此類氫化方法總是需使用大量的有機溶劑以溶解待氫化的這些聚合物並且在一個相對高的溫度（高於 100°C）下工作，這增加了關於生產成本和環境保護的憂慮。

為了消除在氫化操作中對大量有機溶劑的需求，Laura R. Gilliom(巨分子(Macromolecules) Vol 22, no. 2, 1989,

662-665)、Laura R. Gilliom 以及 Kevin G. Honnell(巨分子 (Macromolecules) Vol. 25, no. 22, 1992, 6066-6068)已經嘗試使用包埋的催化劑(entrapped catalyst)($\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 或 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$)實現聚合物的大量氫化。在適度的溫度和壓力下，獲得了約 90%的轉化率；然而，該反應速率非常低並且該反應需要五天或多於五天以達到相對高的轉化率。

US-2006/0211826 A1 披露沒有添加任何有機溶劑，且在氫氣和基於銨之催化劑存在下，一種用於本體形式的聚合物和共聚物中烯屬不飽和物的選擇性氫化的方法。然而，該方法通常需在遠高於 100°C 的相對高的溫度下進行。

為了緩和和不飽和聚合物的氫化反應條件，一種用於不飽和聚合物氫化之基於鈀的催化劑已經受到廣泛注意：

US-A-5,652,191 描述一種有用於溶液中聚合物或共聚物之烯屬不飽和物的選擇性氫化之催化劑前驅物。該前驅物包含一種鈀鹽，它與一種絡合劑絡合，該絡合劑選自由有機磷酸酯類、二亞烷基丙酮以及四烴基銨氫氧化物類所組成之群組。

US-A-5,399,632 披露在沒有添加氣態氫且在 VIII 族金屬催化劑、特別是載體支持的鈀催化劑存在下，一種藉由不飽和聚合物與氫供體化合物接觸之不飽和均聚物和共聚物的氫化方法。

在 Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Vol 30, no. 3, 1992, 471-484 中描述了使用乙酸

鈀作為催化劑的一種均相溶液氫化方法。報導了 96% 的最大轉化率。

US-A-5,164,457 傳授在氫以及作為氫化催化劑之具有中性配位體的鈀絡合物存在下，在溶液中，一種含有腈基團的不飽和共聚物的選擇性氫化方法。

US-A-4,892,928 以及 US-A-4,876,314 披露一種在適合的溶劑中，藉由使一種或多種羧酸鈀與一種或多種鋁化合物相結合而製備的催化劑存在下，將該聚合物溶液與氫接觸而選擇性地氫化聚合物中的不飽和乙烯基的方法。

US-A-4,510,293 描述一種方法，該方法藉由在聚合物的溶液中引入氫而對不飽和共軛二烯聚合物進行催化氫化，其特徵在於使用一種羧酸的鈀鹽作為催化劑。

US-A-5,272,202 傳授一種方法，該方法在作為催化劑的鈀化合物存在下，並在能夠溶解或膨潤該聚合物的有機溶劑中、於帶有氫的水性乳劑中進行不飽和聚合物的 C=C 雙鍵的選擇性氫化。這種有機溶劑使用的體積比是該水性乳劑比該有機溶劑是在 1:1 至 1:0.05 的範圍內。

US-A-6,110,397, 6,063,307 以及 5,837,158 披露一種方法，該方法用於藉由使用一種氫氣吸氣劑除去封閉空間內氣氛中的氫氣。該氫氣吸氣劑包含具有碳-碳雙鍵的有機聚合物分子，以及由如鈀或鉑之貴金屬催化劑所組成的氫化催化劑。這種氫化催化劑被強制地承載在一種惰性催化劑載體材料上。C=C 雙鍵被氫化，這導致氫氣被去除。然而，US-A-6,110,397, US-A-6,063,307 以及 US-A-5,837,158 的方法的

目標不是提供最大氫化度而是提供一種可行的方式從環境中除去不希望的氫氣痕量。

在 US-A-4,954,576, 4,853,441, 4,501,685 以及 4,337,329 中描述了其它多相基於鈀的催化劑系統。所述專利中描述的這些催化劑系統各自關於一載體以及在其上承載的鈀，它被用於以二烯為基礎之聚合物和共聚物的烯屬不飽和物的氫化，這些聚合物和共聚物溶解在有機溶劑中。

總之，如果將這些聚合物溶入有機溶劑或如果氫化是在一個相對高的反應溫度下進行，本領域的研究，即基於二烯系聚合物的氫化，已經是非常成功的。到目前為止，清楚地集中在以本體形式的基於二烯系聚合物的有效氫化上的研究活動是非常有限的：在 *Macromolecules* Vol 22, no. 2, 1989, 662-665 以及 *Macromolecules* Vol 25, no. 22, 1992, 6066-6068 中，應用了基於銨和銹的催化劑，然而，該反應速率非常慢。在 US-2006/0211826 A1 中涉及基於銨的催化劑，然而，必須應用相對高的反應溫度。

因此本發明的目的是提供一種新的並且改進的方法，該方法允許一種處於本體形式的以二烯為基礎之聚合物的選擇氫化，在可接受短的反應時間內以及在溫和的反應溫度下，具有高的氫化度。

【發明內容】

發明概述

本發明提供一種用於選擇氫化以二烯為基礎之聚合物

中碳-碳雙鍵的方法，該方法包括使以本體形式存在的以二烯為基礎之聚合物，在沒有任何有機溶劑的情況下並且在含無載體之鉑族金屬的催化劑存在下進行氫化，其中這種鉑族金屬是選自由鈀和鉑所組成之群組。

發明詳細說明

本發明的方法允許該以二烯為基礎之聚合物中存在的碳-碳雙鍵的選擇性氫化。這意味著，例如，在芳香族的或環烷的基團中之雙鍵不被氫化，並且在碳與其他原子如氮或氧之間的雙鍵或三鍵也不受影響。

在沒有任何有機溶劑的情況下，使用含無載體支援的鉑族金屬催化劑，氫化以本體形式存在的乙烯系不飽和聚合物的特徵對於成功地執行根據本發明的方法很重要。

使用這種新穎的方法，獲得了高的氫化度，氫化的速率很高並且克服先前技術中已知方法所發生的交聯問題。

含鉑族金屬的氫化催化劑沒有承載於惰性載體(即催化劑載體材料)上。這相當大地便利了本發明的方法。

本發明的氫化方法是使用含無載體支援的鉑族金屬的氫化催化劑來進行的，其中該鉑族金屬選自由鈀和鉑所組成之群組。在本發明的一個實施例中，該含鉑族金屬的氫化催化劑是一種鉑或鈀的鹽。

較佳地，本發明的方法是使用含鈀的催化劑來進行，更佳為羧酸的鈀鹽。作為羧酸，可以使用飽和脂肪族羧酸、不飽和脂肪族羧酸、或芳香族羧酸。較佳使用乙酸、甲酸、

月桂酸、油酸、琥珀酸、硬脂酸、鄰苯二甲酸、丙酸、以及苯甲酸。

該催化劑典型地以小量使用。基於待氫化的聚合物，在該催化劑中的鈀或鉑的量是在 20 ppm 至 25,000 ppm 的範圍內，較佳從 500 ppm 至 10,000 ppm。

可以進行本發明的方法之具有碳-碳雙鍵的聚合物包含基於至少一種共軛二烯單體的重複單元。

該共軛二烯可以是任何性質的。在一個實施例中，使用了(C₄-C₆)共軛二烯類。較佳 1,3-丁二烯、異戊二烯、1-甲基丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯、氯丁二烯、或它們的混合物。特佳為 1,3-丁二烯以及異戊二烯或它們的混合物。尤其較佳為 1,3-丁二烯。

在另一個實施例中，可進行本發明方法之具有碳-碳雙鍵的聚合物，其包含不僅是作為單體(a)至少一種共軛二烯而且附加至少一種另外的可共聚的單體(b)之重複單元。

適合單體(b)的例子是烯烴類，例如乙烯或丙烯。

適合單體(b)的另一些例子是乙烯基芳香族的單體，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰氯苯乙烯或乙烯基甲苯類；脂肪族的或支鏈的 C₁-C₁₈ 一元羧酸的乙烯基酯類，如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯基酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯以及硬脂酸乙烯酯。

在本發明中使用的較佳聚合物是 1,3-丁二烯與苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的共聚物。所述共聚物可以具有無規或嵌

103年1月17日修正
劃線頁(本)

段型結構。

適合單體(b)的另一些例子是乙烯系不飽和的一或二羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸以及衣康酸)通常與 C_1 - C_{12} 烷醇類(例如是甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三-丁醇、正己醇、2-乙基己醇)或 C_5 - C_{10} 環烷醇類(例如環戊醇或環己醇)的酯類，並且在它們之中較佳為丙烯酸的和/或甲基丙烯酸的酯類，實例是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、以及丙烯酸 2-乙基己酯。

其他適合的可共聚單體(b)是 α,β -不飽和腈類。有可能使用任何已知的 α,β -不飽和腈，較佳為 $(C_3-C_5)\alpha,\beta$ -不飽和腈，如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或它們的混合物。特佳為丙烯腈。

在本發明中使用的特別適合的共聚物是一種腈橡膠(也被縮寫為“NBR”)，該腈橡膠係為 α,β -不飽和腈(特佳為丙烯腈)以及共軛二烯(特佳為 1,3-丁二烯)以及任選一種或多種另外的可共聚單體(例如 α,β -不飽和一元羧酸或二羧酸類，它們的酯類或醯胺類)的共聚物。

作為此類腈橡膠中的 α,β -不飽和一元羧酸或二羧酸類，較佳為富馬酸、馬來酸、丙烯酸以及甲基丙烯酸。

作為這些腈橡膠中的 α,β -不飽和羧酸的酯類，較佳使用它們的烷基酯類以及烷氧基烷基酯類。特佳的 α,β -不飽和羧酸的烷基酯類是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、

丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸丙酯、
甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-乙基
己基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯以及丙烯酸辛酯。特佳
的 α, β -不飽和羧酸的烷氧基烷基酯類是(甲基)丙烯酸甲氧
基乙基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯以及(甲基)丙烯酸甲
氧基乙基酯。還有可能使用烷基酯類(例如以上提及的那些)
與烷氧基烷基酯類(例如那些以上所提及的形式)的混合物。

在本發明中使用的較佳的三聚物是丙烯腈、1,3-丁二烯
與第三個單體的三聚物，該第三個單體係選自由富馬酸、
馬來酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸正丁酯以及丙烯酸
第三丁酯所組成之群組。

在待進行氫化的聚合物不僅包含一種或多種共軛二烯
的重複單元，而且包含一種或多種另外的可共聚的單體的
重複單元的情況下，共軛二烯與其他可共聚單體的比例可
以在很寬的範圍內變化：

在將 NBR 聚合物用於氫化的情況下，該共軛二烯類的
比例或共軛二烯類之和的比例，基於該總聚合物，通常是
在從 40 至 90% 重量比的範圍內，較佳在從 50 至 85% 重量
比的範圍內。 α, β -不飽和腈類的比例或 α, β -不飽和腈類之和
的比例，基於該總聚合物，通常是從 10 至 60% 重量比，較
佳從 15 至 50% 重量比。在每種情況下這些單體的比例按重
量計總計為 100%。可以任選地存在額外的三單體
(termonomer)。若使用的話，基於該總聚合物，它們典型地
存在量是從大於 0 至 40% 重量比，較佳從 0.1 至 40% 重量

比，特佳從 1 至 30%重量比。在這種情況下，共軛二烯(類)和/或 α,β -不飽和的腈(類)的相應比例由這些額外的三單體的比例所代替，其中每種情況下所有單體的比例按重量計總計為 100%。

5 本領域的具有通常知識者充分瞭解藉由上述的這些單體的聚合反應製備腈橡膠，並且在聚合物文獻中對此有全面的說明。

可以用於本發明目的的腈橡膠也是可商購的，例如像來自 Lanxess Deutschland GmbH 的商品名為 Perbunan[®]和 Krynac[®]的產品範圍的產品。

10 在本發明的另一個實施例中，有可能使用為了減少腈橡膠類的分子量，而已進行複分解反應 (metathesis reaction) 的腈橡膠類。這種複分解反應在本領域是已知的並且例如披露在 WO-A-02/100905 以及 WO-A-02/100941 中。

15 根據本發明可以使用的腈橡膠類具有從 3 至 75 範圍內的木尼黏度(100°C 下 ML 1+4)，較佳 5 至 75，更佳 20 至 75，甚至更佳 25 至 70，並且特佳從 30 至 50。重量平均分子量 M_w 處於在從 25,000 至 500,000 的範圍內，較佳在從 200,000 至 500,000 的範圍內，更較佳在從 200,000 至 400,000 的範圍內。具有例如約 34 的木尼黏度的腈橡膠具有約 1.1 dL/g 的固有(intrinsic)黏度，這是在 35°C 下於氯苯中測定。所使用的腈橡膠類還具有 $PDI = M_w/M_n$ 的多分散性，其中 M_w 是重量平均分子量並且 M_n 是數量平均分子

量，所處的範圍是從 1.5 至 6.0，較佳從 1.8 至 6.0，更佳從 1.9 至 6.0 並且甚至更佳從 2.0 至 4.0。該木尼黏度的測定是按照 ASTM 標準 D 1646 進行。

5 如果在本發明中使用了不同於腈橡膠的聚合物，該聚合物包含一種或多種共軛二烯以及一種或多種其他可共聚單體(像苯乙烯或 α -甲基苯乙烯)的重複單元，該共軛二烯(類)的比例通常是從 15 至小於 100%重量比並且該可共聚的單體(類)的比例或該一種或多種可共聚的單體之和的比例是從大於 0 至 85%重量比，其中在每種情況下所有單體的比例總計為 100%。如果苯乙烯或 α -甲基苯乙烯被用作其他可共聚的單體，苯乙烯和/或甲基苯乙烯的比例較佳從 15 至 60%重量比，而按重量計至 100%的其餘部分由該共軛二烯(類)代表。

15 在本發明中以本體形式使用的含碳-碳雙鍵的聚合物可以藉由本領域具有通常知識者已知的任何方法製備，例如乳化聚合法、溶液聚合法或本體聚合法。較佳地，在本發明中有用的含碳-碳雙鍵的聚合物在一種水性乳化聚合法中製備，因為這種方法直接地產生一種膠乳形式的聚合物，它可以用於實現如以下描述的與氫化催化劑的接觸。

20 該聚合物的氫化是在沒有任何有機溶劑的情況下進行，並且該聚合物以本體形式存在。消除了根據先前技術在氫化反應中常規性使用的有機溶劑，這意味著在進行根據本發明的方法的過程中，不存在有機溶劑。根據本發明待氫化的聚合物能夠以顆粒或薄膜的形式使用。對顆粒尺

寸和薄膜的形狀或厚度沒有限制性要求。然而，顆粒尺寸
5 越小或薄膜越薄，氫化就越快；並且一般顆粒尺寸或薄膜
厚度是小於 10 mm，較佳小於 3 mm。

本發明的方法一般在 0°C 至 100°C 的範圍內，較佳在
10°C 至 90°C 的範圍內，更佳在 15°C 至 70°C 的範圍內並
10 且甚至更佳在 20°C 至 60°C 的範圍內的溫度下進行。這意
味著該方法可以在溫和的條件下進行。

本發明的氫化方法較佳用氫氣在從 0.1 MPa 至 20 MPa
的壓力下進行，較佳在 1 MPa 至 16 MPa 的壓力下。在本方
15 法的一個實施例中所述氫氣實質上是純的。

根據本發明，可以藉由任何可能的方式將催化劑引入
聚合物，例如浸漬或機械混合，較佳使用可以導致催化劑
和聚合物的分子混合之程序。

在本發明的一個實施例中，使含鉑族金屬的催化劑與
15 待氫化的聚合物進行接觸，這是藉由向聚合物溶液添加該
催化劑或催化劑溶液並進行混合直到該催化劑已經發生有
效分佈以及溶解。在該催化劑溶解後，將該溶劑完全除去
並且獲得聚合物薄膜或顆粒，然後，它們進行本發明的氫
化。典型地，在這種混合以及除去溶劑的操作過程中，將
20 溫度控制在處於 0°C 至 30°C 的範圍內，較佳在 0°C 至 10°C
的範圍內。在一個典型的實施例中，用這種方式製備的樣
品不保持過長的時間，取決於該樣品將被氫化的反應溫
度。典型地在氫化以前的樣品儲藏時間不應太長，當隨後
的氫化溫度是在 37°C 和 50°C 之間時，較佳在大氣條件下

不遠長於約 70 小時，當氫化溫度低於 37°C 時，在大氣條件下不應遠長於約 20 小時。然而，如果這些樣品被保持在一個較低的溫度下和/或阻止其接觸氧氣，儲藏時間根本沒有問題並且這些樣品在氫化進行以前可以被保持更長的時間。由於這種樣品製備，在該聚合物氫化方法過程之前，

5 不會發生該氫化催化劑和氫氣之間的直接接觸。

在另一個實施例中，使含鉑族金屬的催化劑與待氫化的聚合物接觸，這是藉由使用介質(例如有機溶劑或僅僅用於該催化劑粉末的 CO₂)用催化劑粉末浸漬聚合物顆粒或聚合物薄膜。此種介質不應溶解該聚合物並且還應該對該聚合物/催化劑系統是化學惰性的。用於該浸漬的推薦溫度典型地低於 50°C。用於該浸漬操作的時間可以是幾分鐘至 10 小時，取決於顆粒尺寸或薄膜厚度以及該浸漬溫度和所使用的介質。在該浸漬步驟後，將該介質，例如溶劑或 CO₂

10 完全地釋放/除去並且獲得催化劑-浸漬的聚合物薄膜或顆粒，然後它們進行氫化。再一次地，用這種方式製備的樣品典型地不保持過長的時間，取決於該樣品將被氫化的反應溫度。大體上當氫化溫度是在 37°C 和 50°C 之間時這個時間不應遠長於約 70 小時，並且當氫化溫度低於 37°C 時

15 不應遠長於約 20 小時。還有由於這個樣品製備，在該聚合物氫化過程之前，不會發生氫化催化劑和氫氣之間的直接接觸。

本發明的氫化方法可以在裝備有溫度調整以及攪拌裝置的適合反應器中進行。如果希望的話，含碳碳雙鍵的聚

合物可以藉由使用任何可能的方式製成不同尺寸的顆粒或膜，如使用標準的切削工具(剪刀或刀等等)或任何生成顆粒的方法。

在本發明的氫化反應的過程中，可以將氫氣加入反應器。反應時間典型地從約四分之一小時至約 100 小時，取決於操作條件。

根據本發明，在該氫化反應達到希望的程度而完成時，該反應器可進行冷卻(如果適用的話)並且排氣，並且獲得該氫化的聚合物。

根據本發明獲得的氫化腈橡膠類具有的木尼黏度(100°C 下 ML 1+4)處於 6 至 150 的範圍內，較佳在 25 至 100 的範圍內，更佳在 35 至 100 的範圍內，並且甚至更佳在 39 至 100 的範圍內並且特別較佳在 40 至 100 的範圍內。

藉由以下實例，對本發明進一步進行解釋但並非旨在對其進行限制。

【實施方式】

實例

在氫化反應中使用的材料列於表 1 中。

表 1：材料的規格

材料	供應商
丁二烯-丙烯腈共聚物 (Krynac [®] 3850)，含 62%丁二烯以及 38%丙烯腈，木尼黏度(100°C 下 ML1+4) = 50。	Lanxess Inc.

乙酸鈮(II) (98%)	Aldrich
丙酸鈮(II) (99.9%)	Aldrich
氫氣 (99.999%)	Praxair
丙酮 (ACS 等級)	Fisher Scientific
甲基乙基酮 (99.8%)	Fisher Scientific

參考實例 1

將 15 g 的上述丁二烯-丙烯腈共聚物溶液(在丙酮中按重量計 4%) 放入燒瓶，該燒瓶具有可以連接到真空系統的一個臂。將該燒瓶浸入冰水浴中。將 0.012 g 的乙酸鈮裝入該燒瓶。在乙酸鈮溶解後，將該溶液在真空下乾燥約 2 小時。在乾燥操作後，該聚合物樣品變成膜狀，並且厚度是約 0.2 mm 至 2 mm。

所獲得的樣品被表示為樣品 A 並且用於實例 1-12 中的氫化。

參考實例 2

除使用了 0.003 g 的乙酸鈮之外，使用了與參考實例 1 中描述的一樣的條件以及過程。

所獲得的樣品被表示為樣品 B 並且在實例 13-21 中用於氫化。

參考實例 3

除使用了 0.01415 g 的丙酸鈮作為催化劑之外，使用了與參考實例 1 中描述的一樣的條件以及過程。

所獲得的樣品被表示為樣品 C 並且在實例 22 中用於氫化。

參考實例 4

除使用了 0.0045 g 的乙酸鈹之外，使用了與參考實例 1 中描述的一樣的條件以及過程。

所獲得的樣品被表示為樣品 D 並且在實例 23-26 中用於氫化。

參考實例 5

除使用了 0.006 g 的乙酸鈹之外，使用了與參考實例 1 中描述的一樣的條件以及過程。

所獲得的樣品被表示為樣品 E 並且在實例 27-29 中用於氫化。

參考實例 6

除了將 0.02 g 的乙酸鈹溶入約 3 ml 的丙酮並且將該乙酸鈹溶液加入該聚合物溶液之外，使用了與參考實例 1 中描述的一樣的條件以及過程。

所獲得的樣品被表示為樣品 F 並且在實例 30-31 中用於氫化。

參考實例 7

使用了與參考實例 6 中描述的一樣的條件以及過程，除外使用了 0.012 g 的乙酸鈹並且在該聚合物樣品製備以及真空乾燥過程中沒有使用冰水浴並且該燒瓶是保持在室溫的狀況，即 $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

所獲得的樣品被表示為樣品 G 並且在實例 32 中用於

氫化。

實例 1-12：樣品 A

實例 1

5 裝備有溫度控制裝置、攪拌器、壓力錶以及一氫氣添加口的 300 ml 玻璃不銹鋼高壓釜作為反應器使用。將在參考實例 1 中製備的 0.5 g 樣品 A 裝入該反應器並且該反應器用氫氣進行除氣。在室溫下 ($24 \pm 2^\circ\text{C}$)，施加 400 psi (2.7 MPa) 的氫氣壓維持 3.5 小時。然後釋放該壓力，並且將該
10 聚合物樣品從該反應器中取出並且溶入甲基乙基酮中並且藉由紅外線分析確定氫化的程度。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 56.7 % 的氫化度。

實例 2

 使用了與實例 1 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 15.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙
15 基酮中，並實現了 99.4 % 的氫化度。

實例 3

 使用了與實例 1 中描述的一樣的過程以及條件，除施加了 100 psi (0.675 MPa) 的氫氣壓力外。將生成的聚合物溶
20 入甲基乙基酮中，並實現了 31.9 % 的氫化度。

實例 4

 使用了與實例 3 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 8 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 72.2 % 的氫化度。

實例 5

使用了與實例 3 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 20 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 99.3 % 的氫化度。

實例 6

使用了與實例 1 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 800 psi (5.4 MPa) 的氫氣壓力外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 82.4 % 的氫化度。

實例 7

使用了與實例 6 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 5.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 99.4 % 的氫化度。

實例 8

使用了與實例 1 中描述的一樣的過程以及條件，除施加了 1400 psi (9.45 MPa) 的氫氣壓外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 83.8 % 的氫化度。

實例 9

使用了與實例 8 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 1.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 61.9 % 的氫化度。

實例 10

使用了與實例 6 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 37°C 的反應溫度外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 99.8 % 的氫化度。

實例 11

使用了與實例 10 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 1.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 85.2 % 的氫化度。

實例 12

使用了與實例 1 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 51°C 的反應溫度、800 psi (5.4 MPa) 的氫氣壓力以及 45 分鐘的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 98.4 % 的氫化度。

實例 13-21：樣品 B

實例 13

使用了與實例 12 中描述的一樣的過程以及條件，除使用樣品 B 外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 82.1 % 的氫化度。

實例 14

使用了與實例 13 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 1.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 89.4 % 的氫化度。

實例 15

使用了與實例 13 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 2.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 91.4 % 的氫化度。

實例 16

使用了與實例 13 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 3.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 94.0 % 的氫化度。

實例 17

使用了與實例 16 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 37°C 的反應溫度外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 84.8 % 的氫化度。

實例 18

使用了與實例 17 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 5.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 92.7 % 的氫化度。

實例 19

使用了與實例 18 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了室溫 ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) 的反應溫度以及 22 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 41.0 % 的氫化度。

實例 20

使用了與實例 19 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 46 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 53.2 % 的氫化度。

實例 21

使用了與實例 19 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 70 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 74.3 % 的氫化度。

實例 22：樣品 C**實例 22**

5 使用了與實例 10 中描述的一樣的過程以及條件，除使用聚合物樣品 C 以及 3 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 99.6 % 的氫化度。

實例 23-26：樣品 D**實例 23**

10 使用了與實例 11 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了聚合物樣品 D 外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 64.3 % 的氫化度。

實例 24

15 使用了與實例 23 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 2.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 81.0 % 的氫化度。

實例 25

20 使用了與實例 23 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 3.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 90.0 % 的氫化度。

實例 26

使用了與實例 23 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 2.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 94.5 % 的氫化度。

實例 27-29：樣品 E

實例 27

使用了與實例 26 中描述的一樣的過程以及條件，除使用聚合物樣品 E 以及 1.7 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 90.7 % 的氫化度。

實例 28

使用了與實例 27 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 2.5 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 97.1 % 的氫化度。

實例 29

使用了與實例 28 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 4.0 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 98.3 % 程度的氫化。

實例 30-31：樣品 F

實例 30

使用了與實例 11 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了聚合物樣品 F 以及 1.0 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 96.7 % 的氫化度。

實例 31

使用了與實例 30 中描述的一樣的過程以及條件，除使用了 2.0 小時的反應時間外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 98.8 % 的氫化度。

實例 32：樣品 G

樣品 32

5 使用了與實例 30 中描述的一樣的過程以及條件，除使用聚合物樣品 G 外。將生成的聚合物溶入甲基乙基酮中，並實現了 97.0 % 的氫化度。

在以下表 2 中提供實例 1 至 32 的總結。

表 2 實例 1 至 32 的總結以及結果

實例號	鈇/聚合物 (ppm) ⁽¹⁾	P _{H2} (psi/MPa)	T ⁽²⁾ (°C)	t (h)	HD ⁽³⁾ (%)
1	9481	400/2.76	RT	3.5	56,7
2	9481	400/2.76	RT	15.5	99,4
3	9481	100/0.69	RT	3.5	31,9
4	9481	100/0.69	RT	8	72,2
5	9481	100/0.69	RT	20	99,3
6	9481	800/5.52	RT	3.5	82,4
7	9481	800/5.52	RT	5.5	99.4
8	9481	1400/9.65	RT	3.5	83.8
9	9481	1400/9.65	RT	1.5	61.9
10	9481	800/5.52	37	3.5	99.8
11	9481	800/5.52	37	1.5	85.2
12	9481	800/5.52	51	0.75	98.4
13	2370	800/5.52	51	0.75	82.1

實例號	鈀/聚合物 (ppm) ⁽¹⁾	P _{H2} (psi/MPa)	T ⁽²⁾ (°C)	t (h)	HD ⁽³⁾ (%)
14	2370	800/5.52	51	1.5	89.4
15	2370	800/5.52	51	2.5	91.4
16	2370	800/5.52	51	3.5	94.0
17	2370	800/5.52	37	3.5	84.8
18	2370	800/5.52	37	5.5	92.7
19	2370	800/5.52	RT	22	41.0
20	2370	800/5.52	RT	46	53.2
21	2370	800/5.52	RT	70	74.3
22	9938	800/5.52	37	3	99.6
23	3556	800/5.52	37	1.5	64.3
24	3556	800/5.52	37	2.5	81.0
25	3556	800/5.52	37	3.5	90.0
26	3556	800/5.52	37	5.5	94.5
27	4741	800/5.52	37	1.7	90.7
28	4741	800/5.52	37	2.5	97.1
29	4741	800/5.52	37	4.0	98.3
30	9481	800/5.52	37	1.0	96.7
31	9481	800/5.52	37	2.0	98.8
32	9481	800/5.52	37	1.0	97.0

1: “鈀/聚合物”: 鈀金屬對於聚合物的 ppm。對於實例 1-21 和 23-32 使用的鈀催化劑是乙酸鈀而對於實

例 22 是丙酸鈹。

2：RT：室溫，即 $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

3：HD：氫化程度

5 儘管以上為了說明的目的對本發明已經進行了詳細地描述，應理解這種細節僅僅為該目的並且本領域的具有通常知識者可以在其中做出多種變更而無須脫離本發明的精神和範圍，除了申請專利範圍書中可能的限制之外。

10 【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

103年1月17日修正
劃線(本)修正專利申請案第 97148848 號
ROC Patent Application No. 97148848
正之申請專利範圍中文替換本 - 附件(五)
Amended Claims in Chinese - Encl. (V)
(民國 103 年 1 月 17 日送呈)
(Submitted on January 17, 2014)

七、申請專利範圍：

1. 一種用於選擇性氫化腈橡膠("NBR")中碳-碳雙鍵之方法，該腈橡膠係為 α, β -不飽和腈與共軛二烯以及任選至少一種另外的可共聚的單體的共聚物，該方法包括使以本體形式存在的該腈橡膠在沒有任何有機溶劑的情況下並且在一種無載體的含鉑族金屬的催化劑的存在下進行氫化反應，其中該鉑族金屬係選自由鈀以及鉑所組成之群組。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用含鈀的催化劑。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用羧酸的鈀鹽。
4. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中使用飽和脂肪族羧酸、不飽和的脂肪族羧酸、或芳香族羧酸之鈀鹽。
5. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中使用乙酸、甲酸、月桂酸、油酸、琥珀酸、硬脂酸、鄰苯二甲酸、丙酸、或苯甲酸之鈀鹽。
6. 根據申請專利範圍第 1、2 或 4 項中任一項之方法，其中該催化劑使用的量，基於有待氫化的聚合物，是在從 20 ppm 至 25,000 ppm 的範圍內。
7. 根據申請專利範圍第 1、2 或 4 項中任一項之方法，其中該催化劑使用的量，基於有待氫化的聚合物，是在從 500 ppm 至 10,000 ppm。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中丙烯腈，1,3-

丁二烯，以及任選至少一種選自 α,β -不飽和一羧酸、 α,β -不飽和二羧酸，酯及其鹽胺之另外的可共聚的單體的共聚物進行氫化反應。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使丙烯腈、1,3-
5 丁二烯以及第三單體的三聚物進行氫化，該第三單體係選自由富馬酸、馬來酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸正丁酯以及丙烯酸第三丁酯所組成之群組。
10. 根據申請專利範圍第 1、2 或 4 項中任一項之方法，其中該氫化是在從 0°C 至 100°C 的範圍內，並且在 0.1
10 MPa 至 20 MPa 的氫氣壓下進行。
11. 根據申請專利範圍第 1、2 或 4 項中任一項之方法，其中該氫化是在從 10°C 至 90°C 的範圍內，並且在 1 MPa 至 16 MPa 的氫氣壓下進行。
12. 根據申請專利範圍第 1、2 或 4 項中任一項之方法，其中該氫化是在從 15°C 至 70°C 的範圍內，並且在 1 MPa 至 16 MPa 的氫氣壓下進行。
15
13. 根據申請專利範圍第 1、2 或 4 項中任一項之方法，其中該氫化是在從 20°C 至 60°C 的範圍內的溫度下，並且在 1 MPa 至 16 MPa 的氫氣壓下進行。