



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101463102 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 19

(21) 申请号 200810186670. 1

审查员 石浩

(22) 申请日 2008. 12. 16

(30) 优先权数据

07123381. 1 2007. 12. 17 EP

(73) 专利权人 朗盛公司

地址 加拿大安大略

(72) 发明人 潘勤敏 加里·伦佩尔 吴家龙

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 章社杲 张英

(51) Int. Cl.

C08F 8/04 (2006. 01)

C08F 36/02 (2006. 01)

C08C 19/02 (2006. 01)

B01J 31/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1834113 A, 2006. 09. 20, 权利要求 1、说明书第 3 页第 18 行以及实施例部分。

US 4510293, 1985. 04. 09, 说明书第 2 栏第 8 行至第 3 栏第 41 行。

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

基于二烯烃的聚合物的氢化

(57) 摘要

本发明涉及用于在本体形式的基于二烯烃的聚合物中的碳-碳双键的选择性氢化的一种方法, 该方法在一种含铂族金属的催化剂的存在下并且在没有任何有机溶剂的情况下通过用氢气处理该聚合物。

1. 用于选择性氢化丁腈橡胶中的碳-碳双键的一种方法,该丁腈橡胶是一种 α , β -不饱和的腈与一种共轭二烯以及任选至少一种另外的可共聚的单体的一种共聚物,该方法包括使以本体形式存在的该丁腈橡胶在没有任何有机溶剂的情况下并且在一种无载体固定的含铂族金属的催化剂的存在下经受氢化反应,其中该铂族金属是钯,其中该氢化是在从 20°C 到 60°C 的范围内的温度下进行。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中使用了一种羧酸的钯盐作为含钯的催化剂。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中使用了一种饱和的脂肪族羧酸的、一种不饱和的脂肪族羧酸的、或一种芳香族羧酸的钯盐。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中使用了乙酸、甲酸、月桂酸、油酸、琥珀酸、硬脂酸、邻苯二甲酸、丙酸、或苯甲酸的一种钯盐。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中该催化剂使用的量,基于有待氢化的聚合物,是在从 20ppm 到 25,000ppm 的范围内。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中该催化剂使用的量,基于有待氢化的聚合物,是在从 500ppm 到 10,000ppm 的范围内。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中使丙烯腈、1,3-丁二烯以及任选至少一种另外的可共聚的单体的一种共聚物经受氢化,该至少一种另外的可共聚的单体选自一种 α , β -不饱和的一元羧酸、一种 α , β -不饱和的二羧酸、一种酯和其酰胺。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中丙烯腈、1,3-丁二烯以及一种第三单体的一种三聚物经受氢化,该第三单体选自以下物质构成的组:富马酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸正丁酯以及丙烯酸叔丁酯。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中该氢化是在从 0.1MPa 到 20MPa 的氢气压下进行。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中该氢化是在从 1MPa 到 16MPa 的氢气压下进行。

基于二烯烃的聚合物的氢化

技术领域

[0001] 本发明涉及基于二烯烃的聚合物中的碳-碳双键的选择性氢化的一种方法,这些聚合物是在没有任何有机溶剂的情况下以本体形式 (bulk form) 存在。

背景技术

[0002] 已知聚合物内的碳-碳双键可以通过在一种催化剂存在下用氢气在一个有机溶液中处理该聚合物而成功地进行氢化,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。此类方法在被氢化的双键中能够是选择性的,这样(例如)在芳香族的或环烷的基团中的双键不被氢化并且在碳与其他原子例如氮或氧的之间的双或三键不受影响。本技术领域包括适合于这些氢化的催化剂的许多例子,包括基于钴、镍、铑、钌、钐以及钯的多种催化剂。催化剂的适用性所要求的氢化程度,氢化反应的速率以及这些聚合物中存在或不存在其他基团,例如羧基和腈基。作为一个特征,此类氢化方法总是要求使用大量的有机溶剂以溶解待氢化的这些聚合物并且在一个相对高的温度(高于 100℃)下工作,这增加了关于生产成本和环境保护的忧虑。

[0003] 为了消除在氢化操作中对大量有机溶剂的要求, Laura R. Gilliom(高分子 (Macromolecules) Vol 22, no. 2, 1989, 662-665)、Laura R. Gilliom 以及 Kevin G. Honnell(高分子 (Macromolecules) Vol. 25, no. 22, 1992, 6066-6068) 已经尝试使用包埋的催化剂 (entrapped catalyst) (Rh(PPh₃)₃Cl 或 [Ir(COD)(PMePh₂)₂]PF₆) 实现聚合物类的批量氢化。在适度的温度和压力下,获得了约 90% 的转化;然而,该反应速率非常低并且该反应需要五天或多于五天以达到相对高的转化。

[0004] US-2006/0211826 A1 披露了在没有添加任何有机溶剂、在氢气以及基于铑的一种催化剂存在的条件下用于本体形式的聚合物类和共聚物类中烯属不饱和物的选择性氢化的一种方法。然而,该方法总体上需要在远高于 100℃ 的相对高的温度下进行。

[0005] 为了缓和饱和聚合物类的氢化反应条件,用于饱和的聚合物的氢化的基于钯的多种催化剂已经受到广泛注意:

[0006] US-A-5,652,191 描述了在溶液中聚合物类或共聚物类烯属不饱和物的选择性氢化中有一种有用的一种催化剂前体。该前体包含一种钯盐,它与一种络合剂络合,该络合剂选自下组,其构成为:有机磷酸酯类、二亚烷基丙酮以及四烷基铵氢氧化物类。

[0007] US-A-5,399,632 披露了在没有添加气态氢、在一种 VIII 族金属催化剂、尤其一种载体支持的钯催化剂的存在下,通过使饱和的聚合物与一个氢供体化合物接触进行饱和的均聚物和共聚物类的氢化的一种方法。

[0008] 在 Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Vol 30, no. 3, 1992, 471-484 中描述了使用乙酸钯作为催化剂的一种均相溶液氢化方法。报道了 96% 的最大转化率。

[0009] US-A-5,164,457 传授了在氢以及具有一个中性配位体的一种钯络合物作为一种

氢化催化剂的存在下,在溶液中的一种含有腈基团的不饱和的共聚物的选择性氢化的方法。

[0010] US-A-4,892,928 以及 US-A-4,876,314 披露了在一种适合的溶剂中通过使一种或多种羧酸钡与一种或多种铝化合物相结合而制备的一种催化剂存在下将该聚合物溶液与氢接触而选择性地氢化一个聚合物中的不饱和乙烯基的方法。

[0011] US-A-4,510,293 描述了一种方法,该方法通过在聚合物的溶液中引入氢对不饱和的共轭二烯聚合物类进行催化氢化,其特征在于使用了一种羧酸的钡盐作为催化剂。

[0012] US-A-5,272,202 传授了一种方法,该方法在作为催化剂的一种钡化合物存在下并在能够溶解或溶胀该聚合物的一种有机溶剂中、在带有氢的水性乳剂中进行不饱和的聚合物类的 C = C 双键的选择性氢化。这种有机溶剂使用的体积比是该水性乳剂比该有机溶剂是在从 1 : 1 到 1 : 0.05 的范围内。

[0013] US-A-6,110,397,6,063,307 以及 5,837,158 披露了一种方法,该方法用于通过使用一种氢气吸气剂除去封闭空间内的气氛中的氢气。该氢气吸气剂包含具有碳-碳双键的有机聚合物分子,以及由一种贵金属催化剂如钡或铂构成的氢化催化剂。这种氢化催化剂被强制地承载在一种惰性催化剂载体材料上。C = C 双键被氢化,这导致氢气被去除。然而,US-A-6,110,397,US-A-6,063,307 以及 US-A-5,837,158 的方法的目标不是提供最大氢化度而是提供一种可行的方式从环境中除去不希望的氢气痕量。

[0014] 在 US-A-4,954,576,4,853,441,4,501,685 以及 4,337,329 中描述了其他的多相的基于钡的催化剂体系。所述专利中描述的这些催化剂体系各自涉及一种载体以及在其上承载的钡,它被用于基于二烯烃的聚合物和共聚物的烯属不饱和物的氢化,这些聚合物和共聚物溶解在一种有机溶剂中。

[0015] 总之,如果将这些聚合物溶入一种有机溶剂或如果氢化是在一个相对高的反应温度下进行,本领域的研究,即基于二烯烃的聚合物类的氢化,已经是非常成功的。到目前为止,清楚地集中在以本体形式的基于二烯烃的聚合物类的有效的氢化上的研究活动是非常有限的:在 *Macromolecules* Vol 22, no. 2, 1989, 662-665 以及 *Macromolecules* Vol 25, no. 22, 1992, 6066-6068 中,应用了基于铈和铈的催化剂,然而,该反应速率非常慢。在 US-2006/0211826A1 中涉及基于铈的催化剂类,然而,必须应用相对高的反应温度。

[0016] 因此本发明的目的是提供一种新的并且改进的方法,该方法允许一种处于本体形式的基于二烯烃的聚合物的选择氢化在可接受的短的反应时间内以及在温和的反应温度下具有一个高的氢化度。

发明内容

[0017] 本发明提供了用于有选择地氢化基于二烯烃的聚合物中的碳-碳双键的一种方法,该方法包括使以本体形式存在的一种基于二烯烃的聚合物在没有任何有机溶剂的情况下并且在含一种无载体的铂族金属的催化剂存在下经受氢化,其中这种铂族金属是选自钡和铂构成的组。

具体实施方式

[0018] 本发明的方法允许该基于二烯烃的聚合物中存在的碳-碳双键的选择性氢化。这

意味着,例如,在芳香族的或环烷的基团中的双键不被氢化并且在碳与其他原子如氮或氧之间的双键或三键也不受影响。

[0019] 使用一种含无载体支持的铂族金属催化剂在没有任何有机溶剂的情况下氢化以本体形式存在的一种烯键不饱和的聚合物的特征对于成功地执行根据本发明的方法很重要。

[0020] 使用这种新颖的方法,获得了高的氢化度,氢化的速率很高并且已有技术中已知方法所发生的交联问题被克服。

[0021] 含铂族金属的氢化催化剂没有承载于一种惰性载体(即催化剂载体材料)上。这相当大地便利了本发明的方法。

[0022] 本发明的氢化方法是使用一种含无载体支持的铂族金属的氢化催化剂来进行的,其中该铂族金属选自钯和铂构成的组。在本发明的一个实施方案中该含铂族金属的氢化催化剂是一种钯或铂的盐。

[0023] 优选地,本发明的方法是使用一种含钯的催化剂来进行,更优选一种羧酸的钯盐。作为羧酸,可以使用一种饱和的脂肪族羧酸、一种不饱和的脂肪族羧酸、或一种芳香族羧酸。优选使用乙酸、甲酸、月桂酸、油酸、琥珀酸、硬脂酸、邻苯二甲酸、丙酸、以及苯甲酸。

[0024] 该催化剂典型地以小量使用。基于待氢化的聚合物,在该催化剂中的钯或铂的量是在从 20ppm 到 25,000ppm 的范围内,优选从 500ppm 到 10,000ppm。

[0025] 可以经受本发明的方法的具有碳-碳双键的聚合物类包含基于至少一种共轭二烯单体的重复单元。

[0026] 该共轭二烯可以是任何性质的。在一个实施方案中使用了(C₄-C₆)共轭二烯类。优选 1,3-丁二烯、异戊二烯、1-甲基丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊间二烯、氯丁二烯、或它们的混合物。特别优选 1,3-丁二烯以及异戊二烯或它们的混合物。尤其优选 1,3-丁二烯。

[0027] 在另一个实施方案中,可以经受本发明的方法的具有碳-碳双键的聚合物类包含不仅是作为单体(a)至少一种共轭二烯而且附加地至少一个另外的可共聚的单体(b)的多个重复单元。

[0028] 适合的单体(b)的例子是烯烃类,例如乙烯或丙烯。

[0029] 适合的单体(b)的另一些例子是乙烯基芳香族的单体,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯或乙烯基甲苯类、脂肪族的或支链的 C₁-C₁₈一元羧酸的乙烯基酯类,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-乙基己酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯以及硬脂酸乙烯酯。

[0030] 在本发明中使用的一种优选的聚合物是 1,3-丁二烯与苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的一种共聚物。所述共聚物类可以具有一种无规或嵌段型结构。

[0031] 适合的单体(b)的另一些例子是烯键不饱和的一或二羧酸的酯类,如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸以及总体上具有 C₁-C₁₂链烯醇类的衣康酸的酯类,这些醇类例如是甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔-丁醇、正己醇、2-乙基己醇或 C₅-C₁₀环烷醇类,例如环戊醇或环己醇,并且在它们之中优选丙烯酸的和/或甲基丙烯酸的酯类,实例是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、以及丙烯酸 2-乙基己酯。

[0032] 其他适合的可共聚的单体(b)是 α , β -不饱和的腈类。有可能使用任何已知的

α , β -不饱和腈, 优选一种 (C3-C5) α , β -不饱和腈, 如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或它们的混合物。特别优选丙烯腈。

[0033] 在本发明中使用的一种特别适合的共聚物是一种丁腈橡胶 (也被缩写为“NBR”), 该丁腈橡胶是一种 α , β -不饱和腈 (特别优选丙烯腈) 以及一种共轭二烯 (特别优选 1, 3-丁二烯) 以及任选一种或多种另外的可共聚的单体 (例如 α , β -不饱和的一元羧酸或二羧酸类, 它们的酯类或酰胺类) 的一种共聚物。

[0034] 作为此类丁腈橡胶中的 α , β -不饱和的一元羧酸或二羧酸类, 优选富马酸、马来酸、丙烯酸以及甲基丙烯酸。

[0035] 作为这些丁腈橡胶中的 α , β -不饱和羧酸的酯类, 优选使用它们的烷基酯类以及烷氧基烷基酯类。特别优选的 α , β -不饱和的羧酸的烷基酯类是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、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。特别优选的 α , β -不饱和的羧酸的烷氧基烷基酯类是 (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。还有可能使用烷基酯类 (例如以上提及的那些) 与烷氧基烷基酯类 (例如以以上提及的形式的那些) 的混合物。

[0036] 在本发明中使用的一种优选的三聚物是丙烯腈、1, 3-丁二烯与一个第三个单体的三聚物, 该第三个单体选自下组, 其构成为: 富马酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸正丁酯以及丙烯酸叔丁酯。

[0037] 如果有待经受氢化的聚合物不仅包含一种或多种共轭二烯的重复单元, 而且包含一种或多种另外的可共聚的单体的重复单元, 共轭二烯与其他可共聚的单体的比例可以在很宽的范围内变化:

[0038] 在将 NBR 聚合物类用于氢化的情况下, 该共轭二烯类的比例或多种共轭二烯之和的比例, 基于该总聚合物, 通常按重量计是在从 40% 到 90% 的范围内, 优选在从 50% 到 85% 的范围内。该 α , β -不饱和的腈类的比例或多种 α , β -不饱和腈之和的比例, 基于该总聚合物, 通常按重量计是从 10% 到 60%, 优选按重量计从 15% 到 50%。在每种情况下这些单体的比例按重量计总计为 100%。可以任选地存在额外的多种三单体。若使用的话, 基于该总聚合物, 它们典型地存在量按重量计是从大于 0% 到 40%, 优选按重量计从 0.1% 到 40%, 特别优选按重量计从 1% 到 30%。在这种情况下, 一种或多种共轭二烯和 / 或 α , β -不饱和的腈的相应比例由这些额外的三单体的比例所代替, 其中每种情况下所有单体的比例按重量计总计为 100%。

[0039] 本领域的那些技术人员充分了解通过上述的这些单体的聚合反应制备丁腈橡胶, 并且在聚合物文献中对此有全面的说明。

[0040] 可以用于本发明目的的丁腈橡胶也是可商购的, 例如像来自 Lanxess Deutschland GmbH 的商品名为 **Perbunan®** 和 **Krynac®** 的产品范围的产品。

[0041] 在本发明的另一个实施方案中, 有可能使用为了减少丁腈橡胶类的分子量已经经受一个复分解反应的丁腈橡胶类。这种复分解反应在本领域是已知的并且例如披露在 WO-A-02/100905 以及 WO-A-02/100941 中。

[0042] 根据本发明可以使用的丁腈橡胶类具有从 3 到 75 范围内的门尼粘度 (100°C 下 ML 1+4), 优选 5 到 75, 更优选 20 到 75, 甚至更优选 25 到 70, 并且特别优选的从 30 到 50。重均

分子量 M_w 处于在从 25,000 到 500,000 的范围内,优选在从 200,000 到 500,000 的范围内,更优选在从 200,000 到 400,000 的范围内。具有例如约 34 的门尼粘度的一种丁腈橡胶具有 1.1dL/g 的特性粘度,这是在 35°C 下于在氯苯中测定。所使用的丁腈橡胶类还具有 $PDI = M_w/M_n$ 的多分散性,其中 M_w 是重均分子量并且 M_n 是数均分子量,所处的范围是从 1.5 到 6.0,优选从 1.8 到 6.0,更优选从 1.9 到 6.0 并且甚至更优选在从 2.0 到 4.0。该门尼粘度的测定是按照 ASTM 标准 D 1646 进行。

[0043] 如果在本发明中使用了不同于丁腈橡胶的一种聚合物,该聚合物包含一种或多种共轭二烯以及一种或多种其他可共聚的单体(像苯乙烯或 α -甲基苯乙烯)的重复单元,该一种或多种共轭二烯的比例通常是按重量计从 15% 到小于 100% 并且该一种或多种可共聚的单体的比例或该一种或多种可共聚的单体之和的比例是按重量计从大于 0% 到 85%,其中在每种情况下所有单体的比例总计为 100%。如果苯乙烯或 α -甲基苯乙烯被用作其他可共聚的单体类,苯乙烯和 / 或甲基苯乙烯的比例优选按重量计从 15% 到 60%,而按重量计到 100% 的其余部分由该一种或多种共轭二烯代表。

[0044] 在本发明中以本体形式使用的含碳-碳双键的聚合物可以通过本领域的那些技术人员已知的任何方法制备,例如乳液聚合法、溶液聚合法或本体聚合法。优选地,在本发明中有用的含碳-碳双键的聚合物在一种水性乳剂聚合法中制备,因为这种方法直接地产生一种胶乳形式的聚合物,它可以用于实现如以下描述的与氢化催化剂的接触。

[0045] 该聚合物的氢化是在没有任何有机溶剂的情况下进行,并且该聚合物以本体形式存在。消除了根据先有技术在氢化反应中常规性使用的有机溶剂,这意味着在进行根据本发明的方法的过程中,不存在有机溶剂。根据本发明待氢化的聚合物类能够以颗粒或薄膜的形式使用。对颗粒尺寸和薄膜的形状或厚度没有限制性要求。然而,颗粒尺寸越小或薄膜越薄,氢化就越快;并且一般颗粒尺寸或薄膜厚度是小于 10mm,优选小于 3mm。

[0046] 本发明的方法一般在从 0°C 到 100°C 的范围内,优选在从 10°C 到 90°C 的范围内,更优选在从 15°C 到 70°C 的范围内并且甚至更优选在从 20°C 到 60°C 的范围内的温度下进行。这意味着该方法可以在温和的条件下进行。

[0047] 本发明的氢化方法优选使用氢气在从 0.1MPa 到 20MPa 的一个压力下进行,优选在从 1MPa 到 16MPa 的一个压力下。在本方法的一个实施方案中所述氢气实质上是纯的。

[0048] 根据本发明,可以通过任何可能的方式将催化剂引入聚合物,例如浸渍或机械混合,优选使用一种过程,它可以导致催化剂和聚合物的分子混合。

[0049] 在本发明的一个实施方案中,使含铂族金属的催化剂与待氢化的聚合物进行接触,这是通过向一种聚合物溶液中添加该催化剂或催化剂溶液并进行混合直到已经发生该催化剂的有效分布以及溶解。在该催化剂溶解后,将该溶剂完全除去并且获得聚合物薄膜或颗粒,然后,它们经受本发明的氢化。典型地,在这种混合以及除去溶剂的操作过程中,将温度控制在处于从 0°C 到 30°C 的范围内,优选在从 0°C 到 10°C 的范围内。在一个典型的实施方案中,用这种方式制备的样品不保持过长的时间,取决于该样品将被氢化的反应温度。典型地在氢化以前的样品储藏时间不应太长,当随后的氢化温度是在 37°C 和 50°C 之间时,优选在大气条件下不远长于约 70 小时,当氢化温度低于 37°C 时,在大气条件下不应远长于约 20 小时。然而,如果这些样品被保持在一个较低的温度下和 / 或阻止其接触氧气,储藏时间根本没有问题并且这些样品在氢化进行以前可以被保持更长的时间。由于这个种

样品制备,在该聚合物氢化方法过程之前,不会发生在该氢化催化剂和氢气之间的直接接触不会发生。

[0050] 在另一个实施方案中,使含铂族金属的催化剂与待氢化的聚合物接触,这是通过使用一种媒介(例如一种有机溶剂或仅仅用于该催化剂粉末的 CO₂) 用催化剂粉末浸渍聚合物颗粒或聚合物薄膜。这样一种介质不应溶解该聚合物并且还应该对该聚合物/催化体系是化学惰性的。用于该浸渍的推荐温度典型地低于 50℃。用于该浸渍操作的时间可以是几分钟到 10 小时,取决于颗粒尺寸或薄膜厚度以及该浸渍温度和所使用的介质。在该浸渍步骤后,将该介质,例如溶剂或 CO₂ 完全地释放/除去并且获得催化剂-浸渍的聚合物薄膜或颗粒,然后它们经受氢化。再一次地,用这种方式制备的样品典型地不保持过长的时间,取决于该样品将被氢化的反应温度。大体上当氢化温度是在 37℃ 和 50℃ 之间时这个时间不应远长于约 70 小时,并且当氢化温度低于 37℃ 时不应远长于约 20 小时。还有由于这个样品制备,在该聚合物氢化过程之前,不会发生氢化催化剂和氢气之间的直接接触。

[0051] 本发明的氢化方法可以在装备有温度调整以及搅拌装置的一个适合的反应器中进行。如果希望的话,含碳碳双键的聚合物可以通过使用任何可能的方式制成不同尺寸的颗粒或膜,如使用标准的切削工具(剪刀或刀等等)或任何生成颗粒的方法。

[0052] 在本发明的氢化反应的过程中,可以将氢气加入反应器。反应时间典型地从约一刻钟到约 100 小时,取决于运行条件。

[0053] 根据本发明,在该氢化反应达到希望的程度而完成时,该反应器可进行冷却(如果适用的话)并且排气,并且获得该氢化的聚合物。

[0054] 根据本发明获得的氢化的丁腈橡胶类具有的门尼粘度(100℃ 下 ML 1+4)处于从 6 到 150 的范围内,优选从 25 到 100 的范围内,更优选从 35 到 100 的范围内,并且甚至更优选从 39 到 100 的范围内并且特别优选从 40 到 100 的范围内。

[0055] 通过以下实例,对本发明进一步进行解释但并非旨在对其进行限制。

[0056] 实例

[0057] 在氢化反应中使用的材料列于表 1 中。

[0058] 表 1:材料的规格

[0059]

材料	供应商
丁二烯-丙烯腈共聚物 (Krynac® 3850), 含 62% 丁二烯以及 38% 丙烯腈, 门尼粘度 (100℃ 下 ML1+4) = 50。	Lanxess Inc.
乙酸钯(II) (98%)	Aldrich
丙酸钯(II) (99.9%)	Aldrich
氢气 (99.999%)	Praxair
丙酮 (ACS 等级)	Fisher Scientific
甲基乙基酮 (99.8%)	Fisher Scientific

[0060] 参考实例 1

[0061] 将 15g 的上述丁二烯-丙烯腈共聚物溶液(在丙酮中按重量计 4%)放入一个烧

瓶,该烧瓶具有可以连接到真空系统的一个臂。将该烧瓶浸入冰水浴中。将 0.012g 的乙酸钯装入该烧瓶。在乙酸钯溶解后,将该溶液在真空下干燥约 2 小时。在干燥操作后,该聚合物样品变成膜状,并且厚度是约 0.2mm 到 2mm。

[0062] 所获得的样品被表示为样品 A 并且用于实例 1-12 中的氢化。

[0063] 参考实例 2

[0064] 除使用了 0.003g 的乙酸钯之外,使用了与参考实例 1 中描述的一样的条件以及过程。

[0065] 所获得的样品被表示为样品 B 并且在实例 13-21 中用于氢化。

[0066] 参考实例 3

[0067] 除使用了 0.01415g 的丙酸钯作为催化剂之外,使用了与参考实例 1 中描述的一样的条件以及过程。

[0068] 所获得的样品被表示为样品 C 并且在实例 22 中用于氢化。

[0069] 参考实例 4

[0070] 除使用了 0.0045g 的乙酸钯之外,使用了与参考实例 1 中描述的一样的条件以及过程。

[0071] 所获得的样品被表示为样品 D 并且在实例 23-26 中用于氢化。

[0072] 参考实例 5

[0073] 除使用了 0.006g 的乙酸钯之外,使用了与参考实例 1 中描述的一样的条件以及过程。

[0074] 所获得的样品被表示为样品 E 并且在实例 27-29 中用于氢化。

[0075] 参考实例 6

[0076] 除了将 0.02g 的乙酸钯溶入约 3ml 的丙酮并且将该乙酸钯溶液加入该聚合物溶液之外,使用了与参考实例 1 中描述的一样的条件以及过程。

[0077] 所获得的样品被表示为样品 F 并且在实例 30-31 中用于氢化。

[0078] 参考实例 7

[0079] 使用了与参考实例 6 中描述的一样的条件以及过程,除外使用了 0.012g 的乙酸钯并且在该聚合物样品制备以及真空干燥过程中没有使用冰水浴并且该烧瓶是保持在室温的状况,即 $24 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

[0080] 所获得的样品被表示为样品 G 并且在实例 32 中用于氢化。

[0081] 实例 1-12 :样品 A

[0082] 实例 1

[0083] 装备有温度控制装置、搅拌器、压力表以及一个氢气添加口的一个 300ml 的搪玻璃的不锈钢高压釜被用作一个反应器。将在参考实例 1 中制备的 0.5g 的样品 A 装入该反应器并且该反应器用氢气进行除气。在室温下 ($24 \pm 2^\circ\text{C}$),施加 400psi (2.7MPa) 的氢气压维持 3.5 小时。然后释放该压力,并且将该聚合物样品从该反应器中取出并且溶入甲基乙基酮中并且通过红外分析确定氢化的程度。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 56.7% 的氢化度。

[0084] 实例 2

[0085] 使用了与实例 1 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 15.5 小时的反应时

间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 99.4%的氢化度。

[0086] 实例 3

[0087] 使用了与实例 1 中描述的一样的过程以及条件,除外施加了 100psi (0.675MPa) 的氢气压力。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 31.9%的氢化度。

[0088] 实例 4

[0089] 使用了与实例 3 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 8 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 72.2%的氢化度。

[0090] 实例 5

[0091] 使用了与实例 3 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 20 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 99.3%的氢化度。

[0092] 实例 6

[0093] 使用了与实例 1 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 800psi (5.4MPa) 的氢气压力。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 82.4%的氢化度。

[0094] 实例 7

[0095] 使用了与实例 6 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 5.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 99.4%的氢化度。

[0096] 实例 8

[0097] 使用了与实例 1 中描述的一样的过程以及条件,除外施加了 1400psi (9.45MPa) 的氢气压。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 83.8%的氢化度。

[0098] 实例 9

[0099] 使用了与实例 8 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 1.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 61.9%的氢化度。

[0100] 实例 10

[0101] 使用了与实例 6 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 37℃的反应温度。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 99.8%的氢化度。

[0102] 实例 11

[0103] 使用了与实例 10 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 1.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 85.2%的氢化度。

[0104] 实例 12

[0105] 使用了与实例 1 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 51℃的反应温度、800psi (5.4MPa) 的氢气压力以及 45 分钟的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 98.4%的氢化度。

[0106] 实例 13-21 :样品 B

[0107] 实例 13

[0108] 使用了与实例 12 中描述的一样的过程以及条件,除外使用样品 B。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 82.1%的氢化度。

[0109] 实例 14

[0110] 使用了与实例 13 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 1.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 89.4%的氢化度。

[0111] 实例 15

[0112] 使用了与实例 13 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 2.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 91.4%的氢化度。

[0113] 实例 16

[0114] 使用了与实例 13 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 3.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 94.0%的氢化度。

[0115] 实例 17

[0116] 使用了与实例 16 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 37℃的反应温度。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 84.8%的氢化度。

[0117] 实例 18

[0118] 使用了与实例 17 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 5.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 92.7%的氢化度。

[0119] 实例 19

[0120] 使用了与实例 18 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了室温 ($24\pm 2^{\circ}\text{C}$) 的反应温度以及 22 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 41.0%的氢化度。

[0121] 实例 20

[0122] 使用了与实例 19 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 46 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 53.2%的氢化度。

[0123] 实例 21

[0124] 使用了与实例 19 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 70 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 74.3%的氢化度。

[0125] 实例 22 :样品 C

[0126] 实例 22

[0127] 使用了与实例 10 中描述的一样的过程以及条件,除外使用聚合物样品 C 以及 3 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 99.6%的氢化度。

[0128] 实例 23-26 :样品 D

[0129] 实例 23

[0130] 使用了与实例 11 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了聚合物样品 D。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 64.3%的氢化度。

[0131] 实例 24

[0132] 使用了与实例 23 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 2.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 81.0%的氢化度。

[0133] 实例 25

[0134] 使用了与实例 23 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 3.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 90.0%的氢化度。

[0135] 实例 26

[0136] 使用了与实例 23 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 2.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 94.5%的氢化度。

[0137] 实例 27-29 :样品 E

[0138] 实例 27

[0139] 使用了与实例 26 中描述的一样的过程以及条件,除外使用聚合物样品 E 以及 1.7 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 90.7%的氢化度。

[0140] 实例 28

[0141] 使用了与实例 27 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 2.5 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 97.1%的氢化度。

[0142] 实例 29

[0143] 使用了与实例 28 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 4.0 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 98.3%程度的氢化。

[0144] 实例 30-31 :样品 F

[0145] 实例 30

[0146] 使用了与实例 11 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了聚合物样品 F 以及 1.0 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 96.7%的氢化度。

[0147] 实例 31

[0148] 使用了与实例 30 中描述的一样的过程以及条件,除外使用了 2.0 小时的反应时间。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 98.8%的氢化度。

[0149] 实例 32 :样品 G

[0150] 样品 32

[0151] 使用了与实例 30 中描述的一样的过程以及条件,除外使用聚合物样品 G。将生成的聚合物溶入甲基乙基酮中,并实现了 97.0%的氢化度。

[0152] 在以下表 2 中给出实例 1 至 32 的一个总结。

[0153] 表 2 实例 1 至 32 的总结以及结果

[0154]

实例号	钯 / 聚合物 (ppm) (1)	PH ₂ (psi/M Pa)	T(2)(o 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
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

[0155] 1:“钯/聚合物”:钯金属对于聚合物的 ppm。对于实例 1-21 和 23-32 使用的钯催化剂是乙酸钯而对于实例 22 是丙酸钯。

[0156] 2:RT:室温,即 $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

[0157] 3:HD:氢化程度。

[0158] 尽管以上为了说明的目的对本发明已经进行了详细地描述,应理解这种细节仅仅为该目的并且本领域的那些技术人员可以在其中做出多种变更而无须脱离本发明的精神和范围,除了权利要求书中可能的限制之外。