



(21)申請案號：108113540

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 18 日

(51)Int. Cl. :

*B01J31/22 (2006.01)**C08C19/02 (2006.01)*

(30)優先權：2018/04/20

世界智慧財產權組織

PCT/CN2018/083913

(71)申請人：德商艾朗希歐德意志有限公司(德國) ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (DE)
德國

(72)發明人：柳慶春 LIU, QINGCHUN (CN)；魏真理 WEI, ZHENLI (CN)；高念 GAO, NIAN (CN)

(74)代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 60 頁

(54)名稱

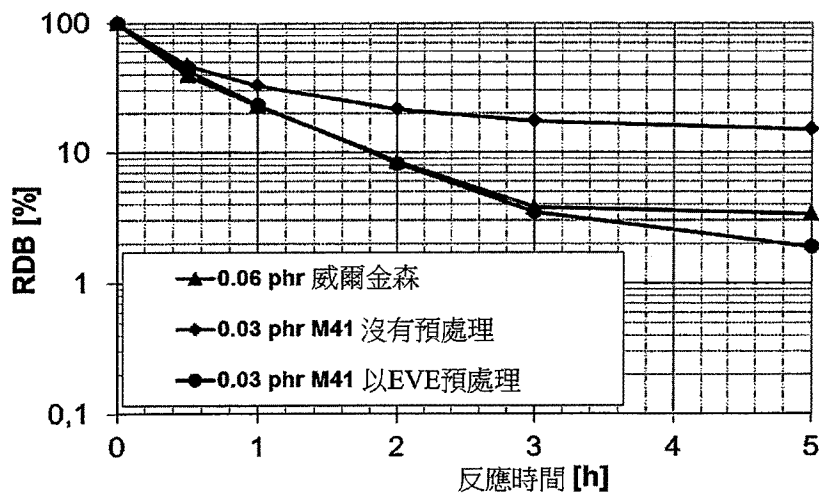
氫化催化劑組成物及其用於丁腈橡膠氫化之用途

(57)摘要

本發明涉及由金屬基錯合物氫化催化劑與特定助催化劑反應可獲得的新穎氫化催化劑組成物，並且涉及一種用於在此種新穎的氫化催化劑組成物存在下選擇性地氫化丁腈橡膠之方法。

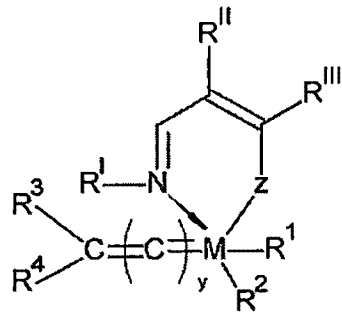
This invention relates to novel hydrogenation catalyst compositions obtainable from reacting metal-based complex hydrogenation catalysts with specific co-catalysts and to a process for selectively hydrogenating nitrile rubbers in the presence of such novel hydrogenation catalyst compositions.

指定代表圖：

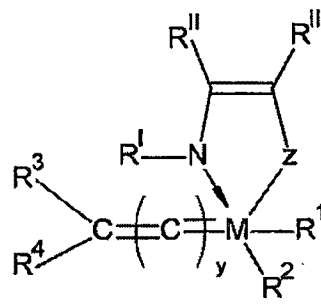


【圖1】

特徵化學式：



IA



IB

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氫化催化劑組成物及其用於丁腈橡膠氫化之用途
【英文發明名稱】 HYDROGENATION CATALYST COMPOSITIONS
AND THEIR USE FOR HYDROGENATION OF
NITRILE RUBBER

【技術領域】

【0001】 本發明涉及由金屬基錯合物氫化催化劑與特定助催化劑反應可獲得的新穎氫化**催化劑組成物**，並且涉及一種用於在此種新穎的氫化催化劑組成物的存在下選擇性地氫化丁腈橡膠之**方法**。

【先前技術】

【0002】 術語“丙烯腈-丁二烯橡膠”或“丁腈橡膠(nitrile rubber)”還被簡稱為“NBR”，應被廣義地解釋並且是指為至少一種 α,β -不飽和腈、至少一種共軛二烯以及，如果希望，一種或多種另外的可共聚單體的共聚物或三元聚合物的橡膠。

【0003】 氫化NBR，還被簡稱為“HNBR”，係藉由氫化NBR而商業生產的。因此，基於二烯的聚合物中碳-碳雙鍵的選擇性氫化必須在不影響聚合物鏈中腈基團和其他官能基（當將其他可共聚單體引入聚合物鏈中時，如羧基）的情況下進行。

【0004】 HNBR係具有非常好的耐熱性、優異的對臭氧和化學品的耐性以及還有優異的耐油性的特種橡膠。HNBR的上述物理和化學特性與非常好的機械特性、特別是高耐磨損性相關聯。出於這個原因，HNBR已經廣泛用於各種應用。例如HNBR用於汽車領域中的密封件、軟管、帶和阻尼元件，

還有石油勘探領域的定子、油井密封件和閥密封件，以及還有航空工業、電子工業、機械工程和造船中的許多零件。氫化轉化率高於95%、或殘餘雙鍵（RDB）含量 < 5%、氫化反應期間沒有交聯以及所得HNBR中凝膠水平小於約2.5%係確保HNBR在該等領域中的高效應用以及保證最終產品的優異的可加工性的門檻。

【0005】 HNBR中共聚的二烯單元的氫化程度可以在從50%至100%的範圍內變化，然而，希望的氫化程度係從約80%至約100%、較佳的是從約90%至約99.9%。HNBR的商品級典型地具有低於18%的剩餘不飽和水平以及約達約50%的丙烯腈的含量。

【0006】 可以用均相的或非均相的氫化催化劑進行NBR的氫化。所用的催化劑通常基於銻、鈦或鈹，但還可能使用作為金屬或者較佳的是以金屬化合物形式的鉑、銻、銻、鐵、鈷或銅（參見例如US-A-3,700,637）。用於在均相中氫化的合適的催化劑和溶劑係已知的。

【0007】 還出於商業目的 藉由使用經常基於銻或鈹的非均相或均相的過渡金屬催化劑在有機溶劑中藉由氫化NBR進行HNBR的生產。這樣的方法具有缺點，如催化劑金屬的高價格和催化劑金屬去除/再循環中涉及的成本。這已經導致研究並開發基於較便宜的貴金屬如鐵和鈦的可替代的催化劑。

【0008】 Ru基錯合物還是用於聚合物溶液氫化的良好的催化劑，並且Ru金屬的價格甚至更便宜。Ru-PPh₃錯合物和RuHCl(CO)L₂（L係巨大（bulky）的膦）催化劑系統導致NBR的定量氫化，如在**Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [分子催化雜誌：A]**, 1997, 126(2-3), 115-131）中揭露的。在此氫化期間，不需要添加游離的膦配位基來維持催化劑活性。然而，它們傾向於形成凝膠並且可能在氫化期間引起一定程度的交聯。

【0009】 然而，該等上述Ru或Os催化劑係僅用於氫化、而不用於複分解反應的活性催化劑。因此，該等類型的Ru或Os催化劑不能用於NBR複分解/降解以產生具有降低分子量的NBR。

【0010】 HNBR生產的另一個問題係具有低孟納黏度的HNBR難以藉由可商購的NBR的直接氫化來製造。相對高的孟納黏度限制了HNBR的可加工性。許多應用可以理想地使用具有更低分子量和更低孟納黏度的HNBR等級。這將在可加工性方面產生決定性的改進。

【0011】 長久以來，尚未可能藉由已建立的直接NBR氫化方法大規模生產具有低莫耳質量的HNBR，該低莫耳質量對應於在低於55範圍內的孟納黏度（在100°C下ML1+4）或具有約 $M_w < 200,000$ g/mol的重量平均分子量，這主要出於兩個原因：首先，在NBR的氫化期間發生孟納黏度的急劇增加，這意指獲得了具有大幅增加的孟納黏度的HNBR聚合物。孟納增加比（MIR）通常為約2或甚至更大，這取決於NBR等級、氫化水平和NBR原料的性質。因此，銷售的HNBR的孟納黏度範圍受NBR起始材料的孟納黏度的下限的限制。其次，待用於氫化的NBR原料的莫耳質量不能隨意降低，因為可用的NBR工業設備中的其他處理因為橡膠變得過黏而不再可行。可以在建立的工業設備中無困難地處理的NBR原料的最低孟納黏度在約30孟納單位（在100°C下ML1+4）的範圍內。使用此NBR原料獲得的氫化丁腈橡膠的孟納黏度係約55孟納單位（ML1+4，在100°C下）。孟納黏度根據ASTM標準D 1646測定。

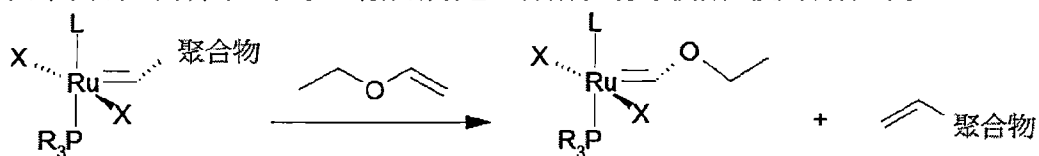
【0012】 在更新近的先前技術中，這個問題藉由在氫化之前藉由降解將丁腈橡膠的分子量降低至孟納黏度（在100°C下ML1+4）小於30孟納單位或者重量平均分子量 $M_w < 200,000$ g/mol來解決。分子量的降低藉由在複分解催化劑的存在下複分解NBR來實現。WO-A-02/100905和WO-A-02/100941例如描述了包括藉由烯烴複分解降解丁腈橡膠起始聚合

物和隨後的氫化的方法。丁腈橡膠在第一步驟中在共烯烴和基於鐵、鈦、鉬或鎢錯合物的特定催化劑的存在下反應，並且在第二步驟中氫化。獲得的氫化丁腈橡膠可以具有在從30,000至250,000 g/mol範圍內的重量平均分子量 (Mw)、在從3至50 MU範圍內的孟納黏度 (在100°C下ML 1+4下) 以及小於2.5的多分散性指數PDI。複分解反應在與隨後的氫化相同的溶劑中有利地進行，使得在完成降解反應之後經降解的丁腈橡膠無需必須從該溶劑中分離。對於丁腈橡膠的複分解所熟知的是許多Ru基複分解催化劑，像例如格魯布斯 (Grubbs) I (亞苄基雙(三環己基膦)二氯鈦)、格魯布斯 II (亞苄基[1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]三環己基膦二氯鈦)、格魯布斯 III (亞苄基[1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉基-亞基]二氯-雙(3-溴吡啶)鈦)、荷維達-格魯布斯 (Hoveyda-格魯布斯) II ([1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]二氯(鄰異丙氧基苯基亞甲基)鈦) (參見例如 **US-A-2008/0064882**) 以及許多亞苄基-基錯合物催化劑 (參見例如 **US-A-2009/0076226**)。

【0013】 在另外的參考文獻中 描述了用乙炔基化合物淬滅複分解反應：許多專利申請例如 **EP 2670782** 和 **EP 2603533** 提及藉由複分解反應進行丁腈橡膠分子量降解並且包括其中在複分解反應之後為了破壞複分解催化劑，用乙基乙炔基醚處理反應混合物的實驗。乙基乙炔基醚與所用的複分解催化劑的莫耳比非常高，為了藉由使催化劑失活而有效中止複分解反應。在上述應用中，此莫耳比位於在從 567：1 至大於 17,000：1 的範圍內。那些專利申請均未提供任何揭露或暗示：藉由選擇較低的滅活性試劑與複分解催化劑的比率，獲得極好地適合用於選擇性氫化 (即不繼續催化複分解降解) 的催化劑組成物。

【0014】 在 **J. Am. Chem. Soc.**[美國化學會誌] 2001, 123, 6543-54中，揭露了鈦基催化劑用於烯烴複分解的機制。進一步地，描述了可以利用用

乙基乙炔基醚進行的鈦碳烯的反應作為用於淬滅開環複分解聚合的方法。如在以下方案中所示出的，報告將建立所謂的費歇爾-碳烯錯合物。



【0015】 因此，用乙基乙炔基醚中止催化劑的催化活性。錯合物催化劑與助催化劑的莫耳比係1：(15-60)。

【0016】 已知一些鈦基複分解催化劑還可用於不飽和底物的氫化 (Organometallic [有機金屬], 2001, 20(26), 5495-5497)。

【0017】 然而，當使用該等類型的催化劑氫化 NBR 時，最終 HNBR 的分子量由於聚丁二烯單元的重度鏈降解而顯著降低。因此，在此過程之後，僅可獲得具有低分子量的 HNBR。同時，在此過程中，氫化速率緩慢。

【0018】 當鈦基複分解催化劑直接用於 NBR 氫化時，由於催化劑的複分解活性通常僅可獲得具有低分子量的 HNBR。為了獲得具有高分子量的 HNBR，希望的是，探索抑制或中止催化劑的複分解活性並且改進它們的氫化活性的方法。乙基-乙炔基-醚 (EVE) 係熟知的複分解中止劑。在複分解中止步驟之後，藉由添加額外的氫化催化劑 (Pd-、Rh-、或 Ru-基的，例如 US 7,470,750) 實現氫化。

【0019】 WO-A-03/062253 揭露在烯烴複分解反應中用作催化劑組分的金屬錯合物。然而，未揭露使用錯合物催化劑用於氫化或者使用助催化劑用於抑制複分解反應。

【0020】 WO-A-13057289 和 WO-A-13057295 揭露了鈦基-或鐵-基錯合物催化劑，如格魯布斯 I、格魯布斯 II、格魯布斯 III、荷維達-格魯布斯或 Zhan-IB 和特定助催化劑如乙基乙炔基醚的催化劑組成物，以及在此種催化劑組成物的存在下用於選擇性氫化丁腈橡膠的方法。實例示出，HNBR

可以藉由在催化劑組成物的存在下氫化NBR來製備，該催化劑組成物係藉由使複分解催化劑與特定助催化劑接觸獲得的，其中催化劑與助催化劑的此種接觸或預處理係分開進行的或者在反應混合物中原位複分解反應後在氫的加入之前進行。催化劑的複分解活性係藉由使催化劑與助催化劑接觸並且從而製備根據本發明的催化劑組成物來控制的。因此，藉由使用根據本發明的催化劑組成物進行氫化獲得的HNBR的分子量與原始NBR原料可比較。

【0021】 然而，此概念是否適用於具有不同配位基結構的其他錯合物催化劑係未知的。

【0022】 在典型的商業生產過程中，在NBR複分解步驟之後，將單獨的氫化催化劑添加到用於NBR氫化的反應系統中。以此方法，可以生產具有受控的分子量的HNBR，但是需要兩種催化劑（一種用於複分解並且一種用於氫化）來實現高反應效率。

【0023】 因此，本發明的目的是提供改進的氫化催化劑組成物，其允許在低催化濃度下和短氫化時間內選擇性氫化丁腈橡膠。

【發明內容】

【0024】 本發明涉及新穎的氫化催化劑組成物，該氫化催化劑組成物係藉由使錯合物氫化催化劑與至少一種助催化劑以在從1：(20-550)的範圍內的錯合物氫化催化劑與助催化劑的莫耳比接觸可獲得的。

- 【0025】 本發明進一步涉及一種氫化丁腈橡膠的方法，該方法包括
- a) 藉由使錯合物氫化催化劑與至少一種助催化劑以在1：(20-550)的範圍內的錯合物氫化催化劑與助催化劑的莫耳比接觸來製備根據本發明的氫化催化劑組成物，以及此後
 - b) 在新穎的氫化催化劑組成物的存在下用氫來氫化丁腈橡膠。

【0026】 本發明的特定具體實例涉及一種替代方法，該方法包括首先藉由在不存在或存在共烯烴下使丁腈橡膠與錯合物氫化催化劑接觸來使丁腈橡膠在**複分解**反應中經受分子量降解（degradation），然後

- a) 藉由使在該複分解反應之後反應混合物中存在的錯合物氫化催化劑與至少一種助催化劑以在1：(20-550)的範圍內的錯合物氫化催化劑與助催化劑的莫耳比接觸來**製備**根據本發明的**氫化催化劑組成物**，以及此後
- b) 在新穎的催化劑組成物的存在下用氫來**氫化**丁腈橡膠。

【0027】 如果使用已經藉由首先用助催化劑處理複分解錯合物氫化催化劑獲得的氫化催化劑組成物，則該方法有利地允許進行**丁腈橡膠的氫化而不同時進行丁腈橡膠的複分解降解**。因此，本發明方法允許以受控的方式氫化丁腈橡膠，即在以具有商業吸引力的方式形成具有定製的分子量的氫化丁腈橡膠的情況下。在氫化期間可能保持丁腈橡膠的分子量恒定。在替代方案中，還可能以希望的方式，藉由在製備新穎的氫化催化劑組成物時控制並選擇複分解活性錯合物氫化催化劑與助催化劑之間的莫耳比來調整並且調節丁腈橡膠的分子量。特別地，在具體的具體實例中，本方法允許利用使用用於第一步驟中複分解反應的同一催化劑，然後將助催化劑添加到複分解反應的反應混合物中，從而製備新穎的氫化催化劑組成物並且此後氫化第二步驟中經複分解的丁腈橡膠。可以在任何複分解程度下向含有複分解錯合物氫化催化劑的反應混合物中添加助催化劑，並且因此允許以具有商業吸引力的方式製備定製的氫化丁腈橡膠。另外，本發明的氫化方法允許使用濃度非常低的錯合物氫化催化劑，使得在氫化之後無需除去或再利用過渡金屬基催化劑。

【0028】 根據本發明製備並使用的氫化催化劑組成物的特徵在於其高氫化活性。在短的反應時間內可以實現高氫化程度。特別地，氫化催化

劑組成物的氫化活性高於僅對於NBR氫化以原樣使用的對應的錯合物氫化催化劑的氫化活性。

【圖式簡單說明】

【0029】 本發明的以上和其他方面特徵和優點將結合示出以下內容的附圖，根據以下詳細說明而變得明顯：

圖1：實施例1、2和5中氫化過程期間(H)NBR樣品的氫化程度。

【0030】 圖1顯示以EVE預處理M41催化劑相較於未經處理的M41催化劑增加了氫化活性。經EVE預處理的M41催化劑呈現與最先進的銻基威爾金森催化劑相同且甚至更佳的氫化活性。

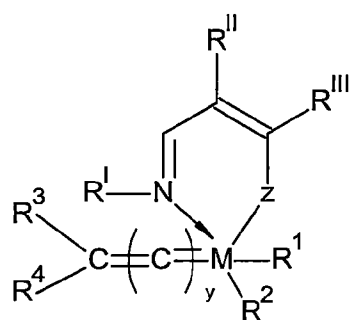
【實施方式】

【0031】 用於本專利申請的目的的術語“經取代的”意指指定基團或原子上的氫原子在每種情況下被指定的基團之一替代，條件係不超過指定原子的化合價並且該取代產生穩定的化合物。

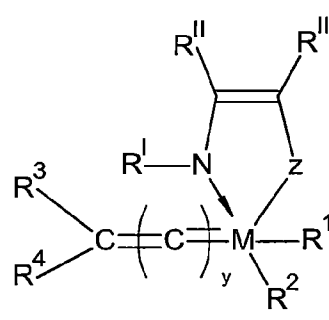
【0032】 為了本專利申請和發明的目的，上文或下文給出的部分（moities）、參數或解釋的所有定義一般而言或者在較佳的範圍內可以以任何方式相互結合，即，包括各自的範圍和較佳的範圍的組合。

錯合物氫化催化劑

【0033】 在錯合組成物中和氫化方法中待使用的錯合物氫化催化劑涉及具有通式 (IA) 和 (IB) 之錯合物氫化催化劑，其中：



IA



IB

- M** 係選自由元素週期表的第4、5、6、7、8、9、10、11和12族所組成之群組之金屬，較佳的是選自以下的金屬：鈉、鐵、鐵、鉬、鎢、鈦、銻、銅、鉻、錳、銻、釩、鋅、金、銀、鎳以及鈷；
- Z** 係選自由氧、硫、硒、 NR^{IV} 、 PR^{IV} 、 AsR^{IV} 、和 SbR^{IV} 所組成之群組； R^{II} 、 R^{III} 和 R^{IV} 各自係獨立地選自由氫、 C_{1-6} 烷基、 C_{3-8} 環烷基、 C_{1-6} 烷基- C_{1-6} 烷氧基矽基、 C_{1-6} 烷基-芳氧基矽基、 C_{1-6} 烷基- C_{3-10} 環烷氧基矽基、芳基以及雜芳基所組成之群組之基團，或者 R^{II} 和 R^{III} 一起形成芳基或雜芳基基團，所述基團（當不為氫時）各自視需要地被一個或多個、較佳的是1至3個各自獨立地選自由以下所組成之群組之取代基 R^5 取代：鹵素原子、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、芳基、烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、烷基膦酸酯、芳基膦酸酯、 C_{1-6} 烷基- C_{1-6} 烷氧基矽基、 C_{1-6} 烷基-芳氧基矽基、 C_{1-6} 烷基- C_{3-10} 環烷氧基矽基、烷基銨以及芳基銨；
- R'** 當包含在具有通式 (IA) 之化合物中時，係如對於 R^{II} 、 R^{III} 和 R^{IV} 所定義的，或者當包含在具有通式 (IB) 之化合物中時，係選自由 C_{1-6} 伸烷基和 C_{3-8} 環伸烷基所組成之群組，該所述伸烷基或環伸烷基基團視需要地被一個或多個取代基 R^5 取代；
- R¹** 係推電子錯合物配位基，其可以與 R^2 連接或不連接，以形成環狀結構；

R^2 係陰離子配位基；

R^3 和 R^4 各自係氫或選自由以下所組成之群組之基團：C₁₋₂₀烷基，C₂₋₂₀烯基，C₂₋₂₀炔基，C₁₋₂₀羧酸酯，C₁₋₂₀烷氧基，C₂₋₂₀烯氧基，C₂₋₂₀炔氧基，芳基，芳氧基，C₁₋₂₀烷氧基羰基，C₁₋₈烷硫基，C₁₋₂₀烷基磺醯基，C₁₋₂₀烷基亞磺醯基，C₁₋₂₀烷基磺酸酯，芳基磺酸酯，C₁₋₂₀烷基膦酸酯，芳基膦酸酯，C₁₋₂₀烷基銨和芳基銨；

R^1 和 R^3 和 R^4 之一可以彼此鍵合以形成雙牙配位基；

R''' 和 R'''' 可以彼此鍵合以形成包括選自由氮、磷、砷和銻所組成之群組之雜原子的脂肪族環系統；

R^3 和 R^4 可以一起形成稠合芳香族環系統，並且

y 表示在M與帶有 R^3 和 R^4 的碳原子之間的sp₂碳原子數，並且是從0至3(包含端值)的整數，

其鹽、溶劑化物和鏡像異構物。

【0034】 具有通式 (IA) 和 (IB) 之催化劑原則是已知的。這類化合物的代表例如係在WO 03/062253中描述的催化劑。該等催化劑係可商購的或者可以如所引用參考文獻中描述的來製備。

R^1 的定義：

【0035】 在通式 (IA) 和 (IB) 中， R^1 係推電子錯合物配位基，其可以與 R^2 連接或不連接，以形成環狀結構。在具有通式 (IA) 和 (IB) 之催化劑的一個具體實例中， R^1 係膦、磺化膦、磷酸鹽、次亞膦酸酯、亞膦酸酯、胂、銻(stibine)、醚、胺、醯胺、磺酸酯、亞砷、羧基、亞硝醯基、吡啶、硫醚、咪唑啉或咪唑啉配位基（後兩者還共同被稱為一種或多種“Im”配位基）。

【0036】 術語“次亞膦酸酯”包括例如二苯基次亞膦酸苯酯、二環己基次亞膦酸環己酯、二異丙基次亞膦酸異丙酯和二苯基次亞膦酸甲酯。

【0037】 術語“亞磷酸酯”包括例如亞磷酸三苯酯、亞磷酸三環己酯、亞磷酸三-三級丁酯、亞磷酸三異丙酯和亞磷酸甲基二苯酯。

【0038】 術語“腓”包括例如三苯基腓、三環己基銻化氫和三甲基腓。

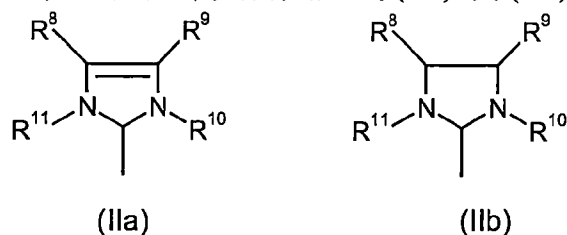
【0039】 術語“磺酸酯”包括例如三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯和甲磺酸酯。

【0040】 術語“亞磺”包括例如 $(\text{CH}_3)_2\text{S}(=\text{O})$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}=\text{O}$ 。

【0041】 術語“硫醚”包括例如 CH_3SCH_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 和四氫噻吩。

【0042】 為了本申請的目的，術語“吡啶”被用作用於所有如例如在WO-A-03/011455中藉由Grubbs提及的含氮配位基的集體術語。實例為：吡啶、甲基吡啶（包括 α -、 β -和 γ -甲基吡啶）、二甲基吡啶（包括2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-和3,5-二甲基吡啶）、三甲吡啶（2,4,6-三甲基吡啶）、三氟甲基吡啶、苯基吡啶、4-(二甲基胺基)吡啶、氮吡啶、溴吡啶、硝基吡啶、喹啉、嘧啶、吡咯、咪唑和苯基咪唑。

【0043】 如果 R^1 係咪唑啉或咪唑啶配位基（除非另外指示，在本申請中還共同被稱為“Im”），這通常具有與通式 (IIa) 或 (IIb) 對應的結構，



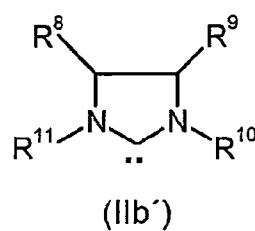
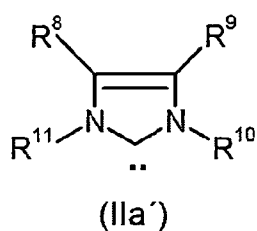
其中

R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 係相同或不同的並且表示氫，直鏈或支鏈的 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} -烷氧基羰基、 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，在涉及 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 的含義的所有以上情況中，該基團 R 係相同或不同的並且表示氫、烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基。

【0044】 如果適當的話， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、和 R^{11} 中的一個或多個可以彼此獨立地被一個或多個較佳的是以下的取代基取代：直鏈或支鏈的 C_1 - C_{10} -烷基， C_3 - C_8 -環烷基， C_1 - C_{10} -烷氧基或 C_6 - C_{24} -芳基， C_2 - C_{20} 雜芳基， C_2 - C_{20} 雜環基團，以及選自由以下所組成之群組之官能基：羥基、巰基、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(carboalkoxy)、胺基甲酸酯和鹵素，其中該等上述取代基在化學上可能的程度上可以進一步被一個或多個較佳的是選自由以下所組成之群組之取代基取代：鹵素（特別是氯或溴）， C_1 - C_5 -烷基， C_1 - C_5 -烷氧基和苯基。

【0045】 僅僅為了清楚，可以補充的是，本專利申請中的通式 (IIa) 和 (IIb) 中描繪的咪唑啉和咪唑啉配位基的結構分別相當於還在針對此咪唑啉和咪唑啉配位基的文獻中頻繁找到的結構 (IIa') 和 (IIb')，並且強調了咪唑啉和咪唑啉的碳烯特徵。這類似地應用於以下描繪的相關聯的較佳的結構 (IIIa)-(IIIu)。



【0046】 如果在具有通式 (IA) 或 (IB) 之催化劑中， R^1 係咪唑啉或咪唑啉配位基

則 R^8 和 R^9 係相同或不同的並且較佳的是表示氫、 C_6-C_{24} -芳基、直鏈或支鏈的 C_1-C_{10} -烷基，或者與它們所結合的碳原子一起形成環烷基或芳基結構。

【0047】 更佳的是

R^8 和 R^9 係相同的並且選自由以下所組成之群組：氫、甲基、丙基、丁基和苯基。

【0048】 R^8 和 R^9 的較佳的並且更佳的含義可以是被一個或多個選自由以下所組成之群組之另外的取代基取代：直鏈或支鏈的 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，以及選自由以下所組成之群組之官能基：羥基、巰基、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、胺基甲酸酯和鹵素，其中所該等取代基可以進一步被一個或多個較佳的是選自由以下所組成之群組之取代基取代：鹵素、特別是氯或溴， C_1-C_5 -烷基， C_1-C_5 -烷氧基和苯基。

【0049】 如果在具有通式 (IA) 或 (IB) 之催化劑中， R^1 係咪唑啉或咪唑啉配位基

則 R^{10} 和 R^{11} 係相同或不同的並且較佳的是表示直鏈或支鏈的 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_{10} -環烷基、 C_6-C_{24} -芳基，特別較佳的是苯基、 C_1-C_{10} -烷基磺酸酯、 C_6-C_{10} -芳基磺酸酯。

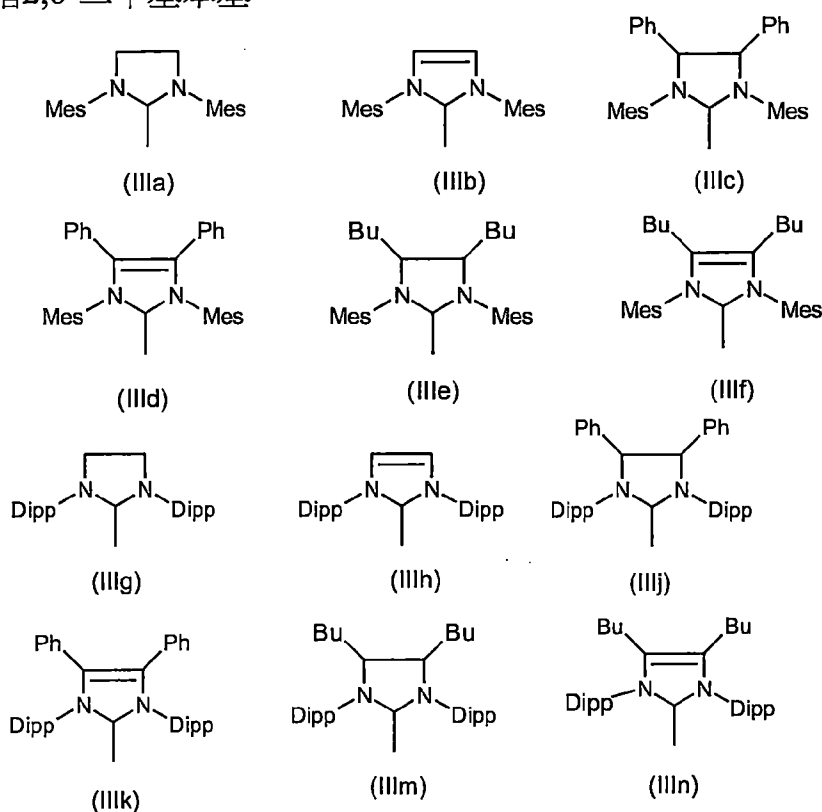
【0050】 更佳的是

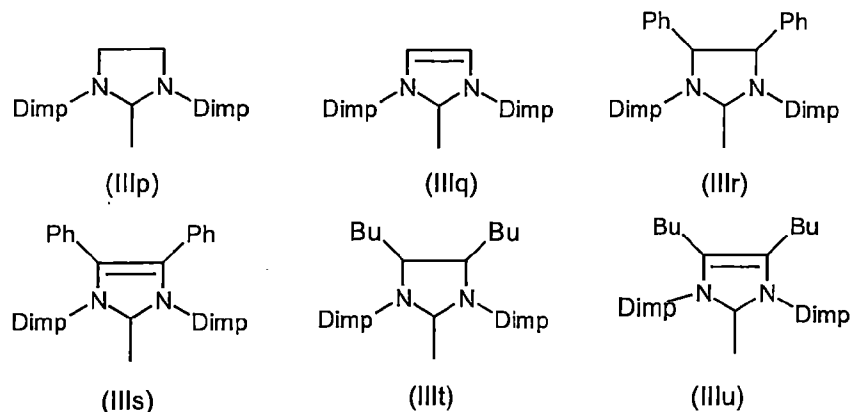
R^{10} 和 R^{11} 係相同的並且選自由以下所組成之群組：異丙基、新戊基、金剛烷基、苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或2,4,6-三甲基苯基。

【0051】 R^{10} 和 R^{11} 的該等較佳的含義可以是被一個或多個選自由以下所組成之群組之另外的取代基取代：直鏈或支鏈的 C_1-C_{10} -烷基或 C_1-C_{10} -

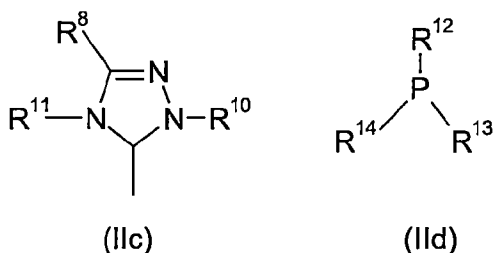
烷氧基， C_3 - C_8 -環烷基， C_6 - C_{24} -芳基，以及選自由以下所組成之群組之官能基：羥基、巰基、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯和鹵素，其中所該等取代基可以進一步被一個或多個較佳的是選自由以下所組成之群組之取代基取代：鹵素、特別是氯或溴， C_1 - C_5 -烷基， C_1 - C_5 -烷氧基和苯基。

【0052】 特別較佳的咪唑啉和咪唑啟配位基具有以下結構 (IIIa) 至 (IIIu)，其中“Ph”在每種情況下意指苯基，“Bu”意指丁基，“Mes”在每種情況下表示2,4,6-三甲基苯基，“Dipp”在所有情況下意指2,6-二異丙基苯基並且“Dimp”意指2,6-二甲基苯基。





【0053】 在另外的較佳的具體實例中， R^1 可以具有通式 (IIc) 和 (II d)



其中

R^8 、 R^9 和 R^{10} 可以具有如以上定義的關於通式 (IIa) 和 (IIb) 之所有一般的、較佳的、更佳的並且最佳的含義，並且
 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 係相同或不同的並且可以表示烷基、環烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、或雜環基團。

【0054】 在通式 (IIc) 和 (II d) 中， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 還可以被一個或多個選自由以下所組成之群組之另外的取代基取代：直鏈或支鏈的 C_1 - C_5 -烷基、特別是甲基， C_1 - C_5 -烷氧基，芳基以及選自由以下所組成之群組之官能基：羥基、巰基、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、胺基甲酸酯和鹵素。

【0055】 在更佳的具體實例中，配位基 R^1 具有通式 (II d)，其中

R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 係相同或不同的、甚至更佳的是相同的，並且可以表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_8 -環烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_6 - C_{20} 芳氧基、 C_2 - C_{20} 雜芳基或 C_2 - C_{20} 雜環基團；

【0056】 在甚至更佳的具體實例中，配位基 R^1 具有通式 (IId)，其中 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 係相同的並且各自選自由以下所組成之群組：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、新苯基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、苯基、聯苯基、萘基、菲基、蒽基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、以及三氟甲基。

【0057】 在配位基 R^1 具有通式 (IId) 之情況下，它最佳的是表示 PPh_3 、 $P(p-Tol)_3$ 、 $P(o-Tol)_3$ 、 $PPh(CH_3)_2$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(p-FC_6H_4)_3$ 、 $P(p-CF_3C_6H_4)_3$ 、 $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(異丙基)_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(環戊基)_3$ 、 $P(環己基)_3$ 、 $P(新戊基)_3$ 或 $P(新苯基)_3$ 。

R^2 的定義

【0058】 在具有通式 (IA) 或 (IB) 之催化劑中， R^2 係陰離子配位基。用於配位基 R^2 的術語**陰離子配位基**的含義在本領域中係常規的並且較佳的是與在US 5,977,393中給出的定義一致。

【0059】 在具有通式 (IA) 或 (IB) 之催化劑的一個具體實例中， R^2 表示氫、鹵素、擬鹵素、直鏈或支鏈的 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_3 - C_{20} -alkyldiketonate)、 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} -烷基巯基、 C_6 - C_{24} -芳基巯基、 C_1 - C_{20} -烷基磺醯基或 C_1 - C_{20} -烷基亞磺醯基。

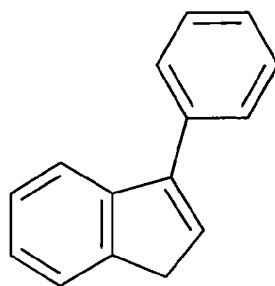
【0060】 如用於 R^2 的含義所列出的上述部分還可以被一個或多個另外的取代基取代，例如被鹵素、較佳的是氟， C_1 - C_{10} -烷基， C_1 - C_{10} -烷氧基或 C_6 - C_{24} -芳基取代，其中該等基團也還可以進一步被一個或多個選自由以下所組成之群組之取代基取代：鹵素、較佳的是氟， C_1 - C_5 -烷基， C_1 - C_5 -烷氧基和苯基。

【0061】 在較佳的具體實例中， R^2 係鹵素，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 -烷基巰基， C_6 - C_{24} -芳基巰基， C_6 - C_{24} -芳基或 C_1 - C_5 -烷基磺酸酯。

【0062】 在特別較佳的具體實例中， R^2 係鹵素、特別是氯， CF_3COO 、 CH_3COO 、 CFH_2COO 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、PhO（苯氧基）、MeO（甲氧基）、EtO（乙氧基）、甲苯磺酸酯（ p - CH_3 - C_6H_4 - SO_3 ）、甲磺酸酯（ CH_3SO_3 ）或三氟甲磺酸酯（ CF_3SO_3 ）。

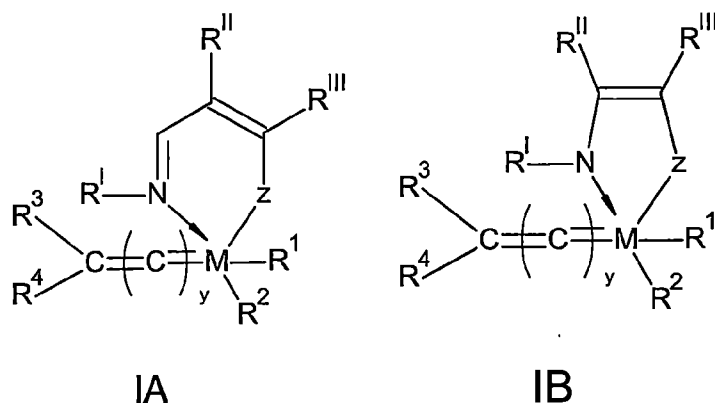
【0063】 可替代的具體實例由係苯基的 R^3 和 R^4 中的每一個組成。

【0064】 在可替代的具體實例中， R^3 和 R^4 一起形成具有式 (VI) 之稠合芳香族環系統



VI

【0065】 較佳的是，在錯合組成物中和氫化方法中待使用的錯合物氫化催化劑涉及具有通式 (IA) 或 (IB) 之錯合物氫化催化劑，其中：



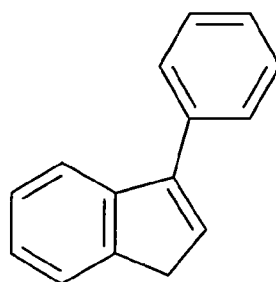
- M** 係鈦或鐵，最佳的是鈦；
- z** 選自由以下所組成之群組：氧、硫、硒、 NR^{IV} 、 PR^{IV} 、 AsR^{IV} 和 SbR^{IV} ；
R^{II}、**R^{III}**和**R^{IV}**各自係獨立地選自由以下所組成之群組之基團：氫、 C_{1-6} 烷基、 C_{3-8} 環烷基、 C_{1-6} 烷基- C_{1-6} 烷氧基矽基、 C_{1-6} 烷基-芳氧基矽基、 C_{1-6} 烷基- C_{3-10} 環烷氧基矽基、芳基以及雜芳基，或者**R^{II}**和**R^{III}**一起形成芳基或雜芳基基團，所述基團（當不為氫時）各自視需要被一個或多個、較佳的是1至3個各自獨立地選自由以下所組成之群組之取代基**R⁵**取代：鹵素原子、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、芳基、烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、烷基膦酸酯、芳基膦酸酯、 C_{1-6} 烷基- C_{1-6} 烷氧基矽基、 C_{1-6} 烷基-芳氧基矽基、 C_{1-6} 烷基- C_{3-10} 環烷氧基矽基、烷基銨以及芳基銨；
- R^I** 當包含在具有通式 (IA) 之化合物中時，係甲基、苯基或經取代的苯基（例如，二甲基溴苯基或二異丙基苯基），或者當包含在具有通式 (IB) 之化合物中時，係亞甲基或亞苺基；
- R¹** 係推電子錯合物配位基，其可以與**R²**連接或不連接，以形成環狀結構；
- R²** 係陰離子配位基；
- R³**和**R⁴** 各自係氫或選自由以下所組成之群組之基團： C_{1-20} 烷基， C_{2-20} 烯基， C_{2-20} 炔基， C_{1-20} 羧酸酯， C_{1-20} 烷氧基， C_{2-20} 烯氧基， C_{2-20} 炔氧

基，芳基，芳氧基， C_{1-20} 烷氧基羰基， C_{1-8} 烷硫基， C_{1-20} 烷基磺醯基， C_{1-20} 烷基亞磺醯基， C_{1-20} 烷基磺酸酯，芳基磺酸酯， C_{1-20} 烷基磷酸酯，芳基磷酸酯， C_{1-20} 烷基鉍和芳基鉍；

R^1 和 R^3 和 R^4 之一可以彼此鍵合以形成雙牙配位基；

R''' 和 R'''' 可以彼此鍵合以形成包括選自由氮、磷、砷和銻組成之群組之雜原子的脂肪族環系統；

R^3 和 R^4 可以一起形成具有式 (VI)



VI

並且

y 表示在M與帶有 R^3 和 R^4 的碳原子之間的 sp^2 碳原子數，並且是0或1。

【0066】 最佳的是，氫化催化劑組成物的錯合物氫化催化劑係

- i) [1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]-[2-[[[4-甲基苯基]亞胺基]甲基]-4-硝基-苯酚基(phenolyl)]氯-[3-苯基-亞苧基]鈦(II) 或者
- ii) [1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]-[2-[[[2-甲基苯基]亞胺基]甲基]-苯酚基]-[3-苯基-1H-苧-1-亞基](氯)鈦(II)。

【0067】 錯合物氫化催化劑 i) 和 ii) 係在優美科公司 (Umicore) 可商購的。

助催化劑：

【0068】 在較佳的具體實例中，助催化劑具有通式 (1)



其中R和R'係相同或不同的，並且應意指

氫，

OR¹ 其中，R¹應意指烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、或雜芳基、
 $C(=O)(R^2)$ 、 $-C(=O)N(R^2)_2$ 、 $-[(CH_2)_n-X]_mR^2$ 、
 $-[(CH_2)_n-X]_m-CH=CH_2$ 、或 $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$

其中

X 係相同或不同的並且是氧(O)或NR²，

R² 係相同或不同的並且表示H、烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、或雜芳基，

R³ 係相同或不同的並且表示C₁-C₈烷基或 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ ，

R⁴ 表示 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ ，

n 在從1至5的範圍內，

m 在從1至10的範圍內，

p 在從0至5的範圍內，

或其中，在替代方案中，如果R和R'兩者都表示基團OR¹，則兩個R¹可以彼此連接並且一起表示二價基團 $-(C(R^2)_2)_q-$ ，其中q係2、3或4並且R²係相同或不同的並且具有以上定義的含義，

SR⁵、SOR⁵、SO₂R⁵ 其中，R⁵表示烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、或雜芳基，

N(R⁶R⁷)、P(R⁶R⁷) 其中，R⁶和R⁷係相同或不同的並且應意指烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、 $-C(=O)(R^2)$ ，或者

其中，在替代方案中，R⁶和R⁷可以與同時與它們二者連接的如N或P原子一起形成飽和的、不飽和的或芳香族的環狀結構，該環狀結構中具有4至7個碳原子，其中，所述碳原子中的一個、兩個或三個可以由選自氧、硫、氮、N-R⁸或P-R⁸的部分替代，其

中 R^8 應意指烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、或雜芳基，或者

$P(=O)(OR^9)_2$ 其中 R^9 係相同或不同的並且應意指烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基，

然而，條件係 R 和 R' 二者不得同時表示氫。

【0069】 在根據通式 (1) 之助催化劑中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 中的所有烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、或雜芳基部分可以視需要被一個或多個烷基、鹵素、烷氧基、烯氧基、芳基或雜芳基取代基進一步取代。所有上述的部分，特別是烷基、烯基和/或炔基部分在化學上似合理的程度行可以是直鏈或支鏈的。當然，應滿足以上不超過指定原子的化合價並且該取代產生穩定的化合物的條件。

【0070】 如果 R 和 R' 表示 OR^1 ，此 R^1 二者可以彼此連接並且一起表示二價基團 $-(C(R^2)_2)_q-$ ，其中 q 係2、3、4或5並且 R^2 係相同或不同的並且具有以上關於式 (1) 所定義的含義。在此種情況下，該二價基團與其該二價基團所結合的兩個氧原子和相鄰的乙烯碳原子一起形成環狀結構。

【0071】 在本發明的另一個具體實例中，氫化催化劑組成物係使用至少一種、較佳的是一種具有通式 (1) 之助催化劑獲得的



其中 R 係氫並且 R' 應意指，

OR^1 其中 R^1 應意指 C_1 - C_{16} -烷基、 C_3 - C_{10} -環烷基、 C_2 - C_{16} -烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_6 - C_{24} -雜芳基、 $-C(=O)(R^2)$ 、 $-C(=O)N(R^2)_2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_mR^2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_m-CH=CH_2$ 、或 $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ ，

其中

X 係相同或不同的並且是氧 (O) 或 NR^2 ，

R^2 係相同或不同的並且表示H、 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_{10} -環烷基、 C_2-C_{16} -烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、或 C_3-C_{20} -雜芳基，

R^3 係相同或不同的並且表示 C_1-C_4 烷基或 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ ，

R^4 表示 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ ，

n 在從1至4的範圍內，

m 在從1至5的範圍內，

p 在從0至5的範圍內，

SR^5 、 SOR^5 、 SO_2R^5 其中 R^5 表示 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_{10} -環烷基、 C_2-C_{16} -烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、或 C_6-C_{24} -雜芳基，

$N(R^6R^7)$ 、 $P(R^6R^7)$ 其中 R^6 和 R^7 係相同或不同的並且應意指 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_{10} -環烷基、 C_2-C_{16} -烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、或 C_6-C_{24} -雜芳基、 $-C(=O)(R^2)$ ，或者

其中，在替代方案中， R^6 和 R^7 可以與同時與它們二者連接的如N或P原子一起形成飽和的、不飽和的或芳香族的環狀結構，該環狀結構中具有4至7個碳原子，其中，所述碳原子中的一個、兩個或三個可以由選自氧、硫、氮、 $N-R^8$ 或 $P-R^8$ 的部分替代，其中 R^8 應意指 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_{10} -環烷基、 C_2-C_{16} -烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、或 C_6-C_{24} -雜芳基，或者

$P(=O)(OR^9)_2$ 其中 R^9 係相同或不同的並且應意指 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_{10} -環烷基、 C_2-C_{16} -烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、或 C_6-C_{24} -雜芳基。

【0072】 在本發明的另一個具體實例中，氫化催化劑組成物係使用至少一種、較佳的是一種具有通式 (1) 之助催化劑獲得的



其中R和R'係相同或不同的，並且應意指

OR¹ 其中R¹應意指C₁-C₁₆-烷基、C₃-C₁₀-環烷基、C₂-C₁₆-烯基、C₂-C₂₀-炔基、C₆-C₂₄-芳基、C₆-C₂₄-雜芳基、-C(=O)(R²)、-C(=O)N(R²)₂、-[(CH₂)_nX]_mR²、-[(CH₂)_nX]_m-CH=CH₂、或-(CH₂)_p-C(R³)₂R⁴，

其中

X 係相同或不同的並且是氧(O)或NR²，

R² 係相同或不同的並且表示H、C₁-C₁₆-烷基、C₃-C₁₀-環烷基、C₂-C₁₆-烯基、C₂-C₂₀-炔基、C₆-C₂₄-芳基、或C₃-C₂₀-雜芳基，

R³ 係相同或不同的並且表示C₁-C₄烷基或-(CH₂)_n-O-CH=CH₂，

R⁴ 表示(CH₂)_p-O-CH=CH₂，

n 在從1至4的範圍內，

m 在從1至5的範圍內，

p 在從0至5的範圍內，

或其中，在替代方案中，如果R和R'兩者都表示基團OR¹，則兩個R¹可以彼此連接並且一起表示二價基團-(C(R²))_q-，其中q係2、3或4並且R²係相同或不同的並且具有以上定義的含義，

SR⁵、SOR⁵、SO₂R⁵ 其中R⁵表示C₁-C₁₆-烷基、C₃-C₁₀-環烷基、C₂-C₁₆-烯基、C₂-C₂₀-炔基、C₆-C₂₄-芳基、或C₆-C₂₄-雜芳基，

N(R⁶R⁷)、P(R⁶R⁷) 其中R⁶和R⁷係相同或不同的並且應意指C₁-C₁₆-烷基、C₃-C₁₀-環烷基、C₂-C₁₆-烯基、C₂-C₂₀-炔基、C₆-C₂₄-芳基、或C₆-C₂₄-雜芳基、-C(=O)(R²)，或者

其中，在替代方案中，R⁶和R⁷可以與同時與它們二者連接的如N或P原子一起形成飽和的、不飽和的或芳香族的環狀結構，該環狀結構中具有4至7個碳原子，其中，所述碳原子中的一個、兩個或三個可以由選自氧、硫、氮、N-R⁸或P-R⁸的部分替代，其

中 R^8 應意指 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_{10} -環烷基、 C_2-C_{16} -烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、或 C_6-C_{24} -雜芳基，或者

$P(=O)(OR^9)_2$ 其中 R^9 係相同或不同的並且應意指 C_1-C_{16} -烷基、 C_3-C_{10} -環烷基、 C_2-C_{16} -烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、或 C_6-C_{24} -雜芳基。

【0073】 在本發明的另一個較佳的具體實例中，氫化催化劑組成物係使用至少一種、較佳的是一種具有以上描繪的通式(1)之助催化劑獲得的，其中



其中 R 係氫並且 R' 應意指

OR^1 其中 R^1 應意指 C_1-C_{12} -烷基、 C_5-C_8 -環烷基、 C_2-C_{12} -烯基、 C_2-C_{12} -炔基、 C_6-C_{14} -芳基、 C_6-C_{14} -雜芳基、 $-C(=O)(R^2)$ 、 $-C(=O)N(R^2)_2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_mR^2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_m-CH=CH_2$ 、或 $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ ，

其中

X 係相同或不同的並且是氧(O)或 NR^2 ，

R^2 係相同或不同的並且表示H、 C_1-C_{12} -烷基、 C_5-C_8 -環烷基、 C_2-C_{12} -烯基、 C_2-C_{12} -炔基、 C_6-C_{14} -芳基、或 C_3-C_{14} -雜芳基，

R^3 係相同或不同的並且表示甲基、乙基或 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ ，

R^4 表示 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ ，

n 係1、2或3

m 係1、2、3、或4，

p 係0、1、2、3或4，

SR^5 、 SOR^5 、 SO_2R^5 其中 R^5 表示 C_1-C_{12} -烷基、 C_5-C_8 -環烷基、 C_2-C_{12} -烯基、 C_2-C_{12} -炔基、 C_6-C_{14} -芳基、或 C_3-C_{14} -雜芳基，

$N(R^6R^7)$ 、 $P(R^6R^7)$

其中 R^6 和 R^7 係相同或不同的並且應意指 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_8 -環烷基、 C_2 - C_{12} -烯基、 C_2 - C_{12} -炔基、 C_6 - C_{14} -芳基、或 C_6 - C_{14} -雜芳基、 $-C(=O)(R^2)$ ，或者

其中，在替代方案中， R^6 和 R^7 可以與同時與它們二者連接的如N或P原子一起形成飽和的、不飽和的或芳香族的環狀結構，該環狀結構中具有4至5個碳原子，其中，所述碳原子中的一個或兩個可以由選自氧、硫、氮、 $N-R^8$ 或 $P-R^8$ 的部分替代，其中 R^8 應意指 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_8 -環烷基、 C_2 - C_{12} -烯基、 C_2 - C_{12} -炔基、 C_6 - C_{14} -芳基、或 C_3 - C_{14} -雜芳基，

$P(=O)(OR^9)_2$ 其中 R^9 係相同或不同的並且應意指 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_8 -環烷基、 C_2 - C_{12} -烯基、 C_2 - C_{12} -炔基、 C_6 - C_{14} -芳基、或 C_6 - C_{14} -雜芳基。

【0074】 在本發明的另一個較佳的具體實例中 氫化催化劑組成物係使用至少一種、較佳的是一種具有以上描繪的通式 (1) 之助催化劑獲得的，其中



其中 R 和 R' 係相同或不同的，並且應意指

OR^1 其中 R^1 應意指 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_8 -環烷基、 C_2 - C_{12} -烯基、 C_2 - C_{12} -炔基、 C_6 - C_{14} -芳基、 C_6 - C_{14} -雜芳基、 $-C(=O)(R^2)$ 、 $-C(=O)N(R^2)_2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_mR^2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_m-CH=CH_2$ 、或 $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ ，

其中

X 係相同或不同的並且是氧 (O) 或 NR^2 ，

R^2 係相同或不同的並且表示H、 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_8 -環烷基、 C_2 - C_{12} -烯基、 C_2 - C_{12} -炔基、 C_6 - C_{14} -芳基、或 C_3 - C_{14} -雜芳基，

R^3 係相同或不同的並且表示甲基、乙基或 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ ，

R^4 表示 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$,

n 係 1、2 或 3 ,

m 係 1、2、3、或 4 ,

p 係 0、1、2、3 或 4 ,

或者其中，在替代方案中，如果 R 和 R' 二者表示基團 OR^1 ，則兩個 R^1 可以彼此連接並且一起表示二價基團 $-(C(R^2))_q-$ ，其中 q 係 2、或 3 並且 R^2 係相同或不同的並且表示氫或 C_1-C_4 烷基，

SR^5 、 SOR^5 、 SO_2R^5 其中 R^5 表示 C_1-C_{12} -烷基、 C_5-C_8 -環烷基、 C_2-C_{12} -烯基、 C_2-C_{12} -炔基、 C_6-C_{14} -芳基、或 C_3-C_{14} -雜芳基，

$N(R^6R^7)$ 、 $P(R^6R^7)$ 其中 R^6 和 R^7 係相同或不同的並且應意指 C_1-C_{12} -烷基、 C_5-C_8 -環烷基、 C_2-C_{12} -烯基、 C_2-C_{12} -炔基、 C_6-C_{14} -芳基、或 C_6-C_{14} -雜芳基、 $-C(=O)(R^2)$ ，或者

其中，在替代方案中， R^6 和 R^7 可以與同時與它們二者連接的如 N 或 P 原子一起形成飽和的、不飽和的或芳香族的環狀結構，該環狀結構中具有 4 至 5 個碳原子，其中，所述碳原子中的一個或兩個可以由選自氧、硫、氮、 $N-R^8$ 或 $P-R^8$ 的部分替代，其中 R^8 應意指 C_1-C_{12} -烷基、 C_5-C_8 -環烷基、 C_2-C_{12} -烯基、 C_2-C_{12} -炔基、 C_6-C_{14} -芳基、或 C_3-C_{14} -雜芳基，

$P(=O)(OR^9)_2$ 其中 R^9 係相同或不同的並且應意指 C_1-C_{12} -烷基、 C_5-C_8 -環烷基、 C_2-C_{12} -烯基、 C_2-C_{12} -炔基、 C_6-C_{14} -芳基、或 C_6-C_{14} -雜芳基。

【0075】 在本發明的另一個更佳的具體實例中，氫化催化劑組成物係使用一種具有以上描繪的通式 (1) 之助催化劑獲得的，其中



其中 R 係氫並且 R' 表示

OR¹ 其中R¹應意指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、-C(=O)(R²)、-C(=O)N(R²)₂、-[(CH₂)_nO]_mR²、-[(CH₂)_nO]_m-CH=CH₂、或-(CH₂)_p-C(R³)₂R⁴，

其中

R² 係相同或不同的並且表示H、C₁-C₆-烷基、C₅-C₈-環烷基、C₂-C₈-烯基、C₂-C₈-炔基、苯基、咪唑基、三唑基、或吡啶基，

R³ 係相同或不同的並且表示甲基、乙基或-(CH₂)_n-O-CH=CH₂，

R⁴ 表示(CH₂)_p-O-CH=CH₂，

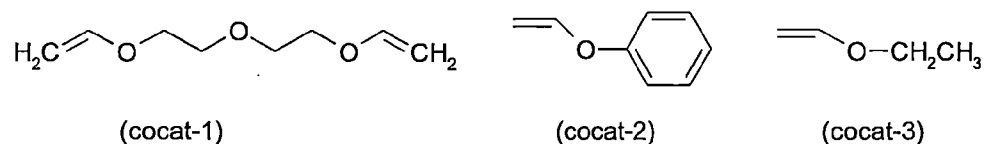
n 係1、或2，

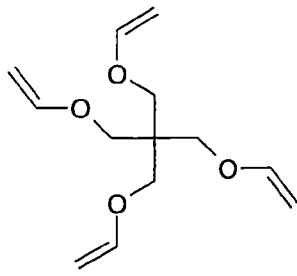
m 係1、2、或3，並且

p 係0、1或3。

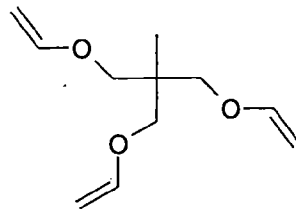
【0076】 在根據通式(1)之助催化劑的所有上述較佳的、更佳的並且最佳的具體實例中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸或R⁹中的烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、或雜芳基部分可以視需要被一個或多個C₁-C₆-烷基、C₅-C₆-環烷基、C₂-C₆-烯基、C₂-C₆-炔基、苯基、咪唑基、三唑基、或吡啶基部分進一步取代。所有上述的取代基，特別是烷基、烯基和/或炔基部分在化學上似合理的程度行可以是直鏈或支鏈的。

【0077】 在本發明的甚至更佳的具體實例中，使用一種或多種助催化劑用於製備新穎的氫化催化劑組成物，其具有下式：

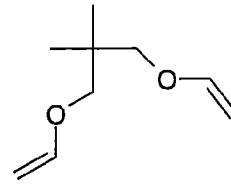




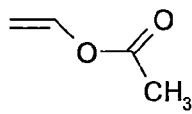
(cocat-4)



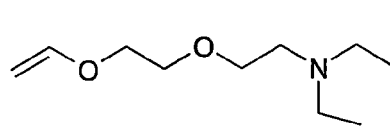
(cocat-5)



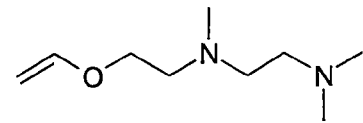
(cocat-6)



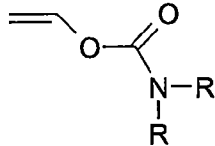
(cocat-7)



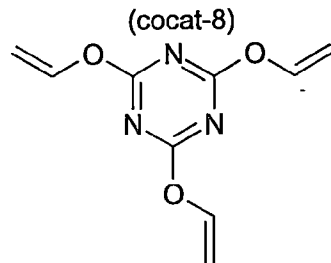
(cocat-8)



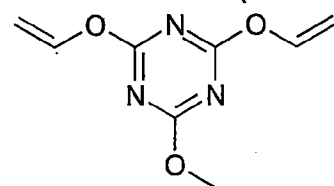
(cocat-9)



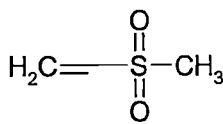
(cocat-10)



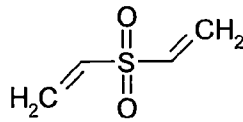
(cocat-11)



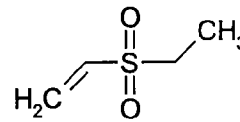
(cocat-12)



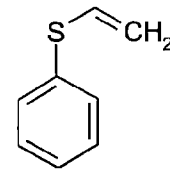
(cocat-13)



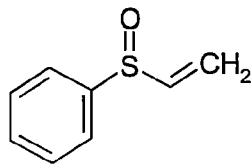
(cocat-14)



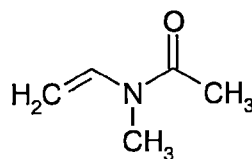
(cocat-15)



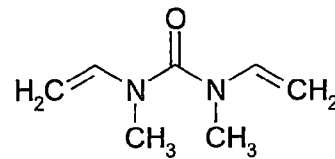
(cocat-16)



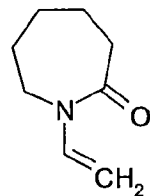
(cocat-17)



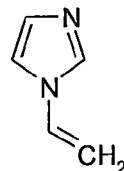
(cocat-18)



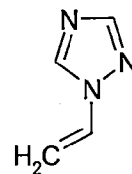
(cocat-19)



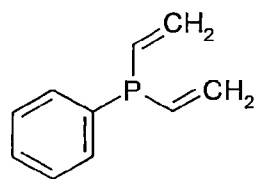
(cocat-20)



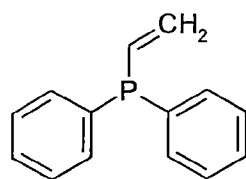
(cocat-21)



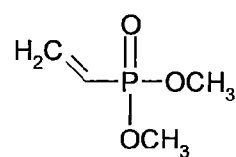
(cocat-22)



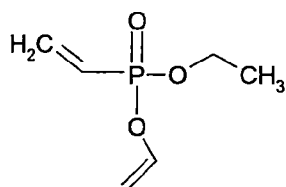
(cocat-23)



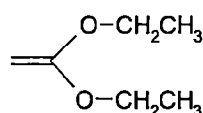
(cocat-24)



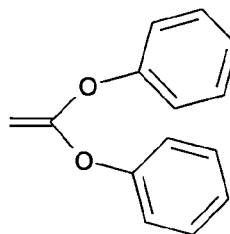
(cocat-25)



(cocat-26)

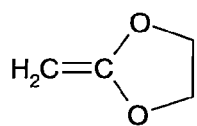


(cocat-27)

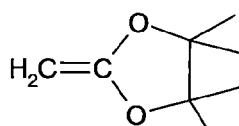


(cocat-28)

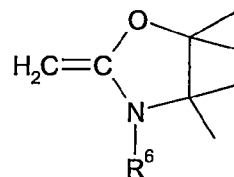
【0078】 在本發明的另一個亦較佳的具體實例中，使用助催化劑用於製備如以上定義的其中R和R'二者表示OR¹（其中此二者R¹一起形成二價基團）的新穎的氫化催化劑組成物，其中此種特定助催化劑具有下式，其中R⁶具有如對於通式(1)所概述的相同的含義。



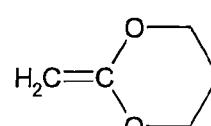
(cocat-29)



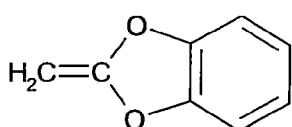
(cocat-30)



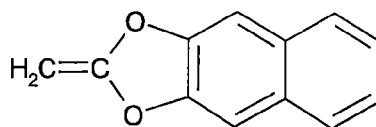
(cocat-31)



(cocat-32)



(cocat-33)



(cocat-34)

【0079】 在可替代的實例中，氫化催化劑組成物係藉由使在從1：(20-550)的範圍內的錯合物氫化催化劑和助催化劑與氫接觸可獲得的。

用於氫化丁腈橡膠之方法

根據本發明的方法的步驟a)：

【0080】 在適當溫度下進行本方法的步驟a) 中的新穎的氫化催化劑組成物的**製備**。該溫度的選擇受助催化劑的性質及其沸騰溫度的影響。典型地，這個製備步驟a) 係在從-20°C至160°C的範圍內、較佳的是在從10°C至80°C的範圍內的溫度下進行的。使用含有乙烯基的物質進行催化劑預處理的合適的時間在從約1分鐘至48小時的範圍內。

【0081】 錯合物氫化催化劑與助催化劑的比率係1：(20-550)、較佳的是1：(20-500)、更佳的是1：(25-475)、甚至更佳的是1：(25-450)並且最佳的是1：(30-450)。

【0082】 可以在合適溶劑的存在或不存在下進行氫化催化劑組成物的製備，該合適的溶劑不使所用催化劑失活並且還不以任何其他方式對氫化具有不利作用。較佳的是，使用有機溶劑來溶解錯合物氫化催化劑。更佳的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(tetrahydropyran)、二噁烷、環己烷以及氯苯。特別較佳的溶劑係氯苯和甲基乙基酮。典型地，將乙烯基化合物添加到錯合物氫化催化劑的溶液中。

【0083】 在將氫氣帶入反應系統之前進行新穎的氫化催化劑組成物的形成。

根據本發明的方法的步驟b):

【0084】 此後 藉由使丁腈橡膠與氫氣和本方法的步驟a) 中形成的氫化催化劑組成物接觸來進行丁腈橡膠的**氫化**。

【0085】 該氫化較佳的是在從60°C至200°C、較佳的是從80°C至180°C、最佳的是從100°C至160°C的範圍內的溫度下，並且在0.5 MPa至35 MPa、更佳的是3.0 MPa至10 MPa的範圍內的氫氣壓力下進行。

【0086】 較佳的是，丁腈橡膠氫化時間係從10分鐘至24小時、較佳的是從15分鐘至20小時、更佳的是從30分鐘至12小時、甚至更佳的是從1小時至8小時並且最佳的是從1小時至4小時。

【0087】 基於丁腈橡膠的氫化步驟b) 中存在的氫化催化劑組成物的量可以在寬範圍內選擇，較佳的是使得存在基於所用的丁腈橡膠從1至1,000 ppm、較佳的是從2至500 ppm、特別是從5至250 ppm的鈦或鐵。

【0088】 在本方法的可替代的具體實例中，可能在新穎的氫化催化劑組成物的製備以及隨後的氫化之前進行複分解反應。此可替代的方法（在下文中還被稱為“串聯方法(tandem process)”）包括在以上描述的步驟a) 和b) 之前進行複分解步驟。

【0089】 這意指，此可替代的方法包括首先使丁腈橡膠在複分解反應中經受分子量降解，該複分解反應包括在不存在或存在共烯烴下使丁腈橡膠與錯合物氫化催化劑接觸，該錯合物氫化催化劑係基於作為中心金屬的鈦或鐵並且帶有至少一個配位基，其以類似碳烯（carbene-like）的方式與鈦或鐵中心金屬結合，然後

a) 使在該複分解反應之後獲得的反應混合物中存在的該錯合物氫化催化劑與至少一種具有至少一個乙烯基的助催化劑以在1：(20 - 550)的範圍內的錯合物氫化催化劑與助催化劑的莫耳比接觸，以形成氫化催化劑組成物，並且此後

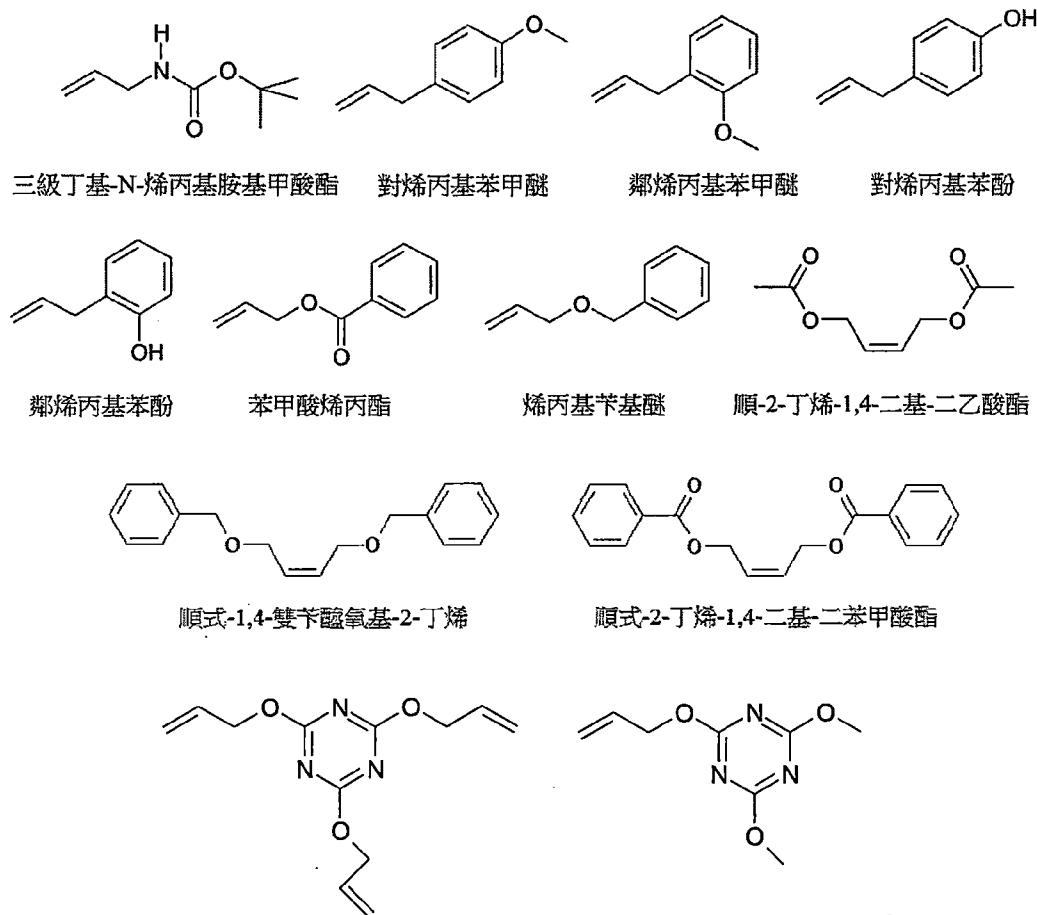
b) 在氫化催化劑組成物的存在下用氫來氫化丁腈橡膠。

串聯方法的複分解步驟：

【0090】 可以在不存在或存在共烯烴下進行作為串聯方法的第一步驟的NBR複分解。

【0091】 這種共烯烴較佳的是直鏈或支鏈的C₂-C₁₆-烯烴。合適的共烯烴例如係乙烯、丙烯、異丁烯、苯乙烯、1-己烯和1-辛烯。尤佳的是使用1-己烯或1-辛烯。

【0092】 在替代方案中，可以使用以下官能化共烯烴：



【0093】 如果該共烯烴係液體，則共烯烴的量較佳的是在基於所用的丁腈橡膠0.2重量%至20重量%的範圍內。如果共烯烴係氣體，如例如在乙烯的情況下，則選擇共烯烴的量，使得在室溫下在反應容器中建立在 1×10^5 Pa至 1×10^7 Pa範圍內的壓力、較佳的是在從 5.2×10^5 Pa至 4×10^6 Pa範圍內的壓力。

【0094】 可以在合適的溶劑中進行複分解反應，該合適的溶劑不使所用催化劑失活並且還不以任何其他方式對反應具有不利作用。較佳的溶劑

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、環己烷以及氯苯。特別較佳的溶劑係氯苯。在一些情況下，當共烯烴本身可以作為溶劑起作用時，例如在1-己烯的情況下，可以省去另外的附加溶劑的添加。

【0095】 基於根據本發明的串聯方法的複分解步驟中使用的丁腈橡膠的催化劑的量取決於具體錯合物氫化催化劑的性質和催化活性。所用的催化劑的量通常是基於所用的丁腈橡膠從1至1,000 ppm、較佳的是從2至500 ppm、特別是從5至250 ppm的貴金屬。

【0096】 複分解的反應混合物中使用的丁腈橡膠的濃度不是關鍵的，但應自然地確保該反應不被反應混合物的過高黏度和相關混合問題不利地影響。反應混合物中NBR的濃度基於總反應混合物較佳的是在從1重量%至25重量%的範圍內、特別較佳的是在從5重量%至20重量%的範圍內。

【0097】 複分解降解通常在從10°C至150°C範圍內的溫度下、較佳的是在從20°C至80°C範圍內的溫度下進行。

【0098】 複分解反應時間取決於許多因素，例如取決於使用的NBR的類型、催化劑的類型、催化劑濃度和共烯烴濃度以及反應溫度。可以藉由標準分析方法例如藉由GPC測量或藉由黏度測定來監測交叉複分解的進度。典型地允許反應在正常條件下進行持續約15分鐘至6小時。還可能進行複分解反應直至反應因催化劑的失活而停止。

【0099】 在此複分解步驟之後，取含有複分解催化劑的反應混合物並且使其與具有通式(1)或(2)之助催化劑接觸。典型地，將助催化劑簡單地添加到反應混合物中、較佳的是在其中進行複分解的相同的溶劑中。

【0100】 在串聯方法中的複分解之後，還可以在從-20°C至160°C的範圍內、較佳的是在從10°C至80°C的範圍內選擇用於製備新穎的氫化催化劑組成物的適當溫度。用於使用含有乙烯基的助催化劑製備用於此串聯反應

中隨後的氫化反應的氫化催化劑組成物的合適時間在從約5分鐘至48小時的範圍內。較佳的時間在從10分鐘至12小時的範圍內。

【0101】 可以以如以上對於氫化反應描述的相同的方式進行丁腈橡膠的隨後的氫化。

【0102】 本發明的一個主要優點在於以下事實：所用的氫化催化劑組成物非常具有活性，使得殘留在最終HNBR產物中的催化劑可以足夠低，以使催化劑金屬去除或再循環步驟減輕 (alleviated) 或甚至是不必要的。然而，在希望的程度，可以去除本發明的方法期間使用的催化劑。此種去除可以藉由使用如在EP-A-2 072 532 A1和EP-A-2 072 533 A1中描述的離子交換樹脂來進行。可以取完成氫化反應之後獲得的反應混合物並且用離子交換樹脂在例如100°C下在氫氣下處理持續48小時並且然後在冷甲醇中沈澱。

丁腈橡膠：

【0103】 在本發明的方法中使用的丁腈橡膠係至少一種 α,β -不飽和腈、至少一種共軛二烯以及一種或多種另外的可共聚單體（如果希望）的共聚物或三元聚合物。

【0104】 **共軛二烯**可以具有任何性質。較佳的是使用(C₄-C₆)共軛二烯。尤佳的是1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯(piperylene)或它們的混合物。極佳的是1,3-丁二烯和異戊二烯或其混合物。特佳的是1,3-丁二烯。

【0105】 作為 α,β -不飽和腈，可能使用任何已知的 α,β -不飽和腈、較佳的是(C₃-C₅) α,β -不飽和腈如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或其混合物。特別較佳的是丙烯腈。

【0106】 在本發明的方法中使用的尤佳的丁腈橡膠因此是具有衍生自丙烯腈和1,3-丁二烯的重複單元的共聚物。

【0107】 除了共軛二烯和 α,β -不飽和腈之外，氫化丁腈橡膠可以包含本領域中已知的一種或多種另外的可共聚單體的重複單元，該另外的可共聚單體例如 α,β -不飽和（較佳的是單不飽和）單羧酸、它們的酯和醯胺， α,β -不飽和（較佳的是單不飽和）二羧酸、它們的單酯或二酯，以及所述 α,β -不飽和二羧酸的各自的酐或醯胺。

【0108】 作為 α,β -不飽和單羧酸，較佳的是使用丙烯酸和甲基丙烯酸。

【0109】 還可以使用 α,β -不飽和單羧酸的酯，特別是烷基酯、烷氧基烷基酯、芳基酯、環烷基酯、氰基烷基酯、羥基烷基酯、以及氟烷基酯。

【0110】 作為**烷基酯**，較佳的是使用 α,β -不飽和單羧酸的 C_1 - C_{18} 烷基酯、更佳的是丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 - C_{18} 烷基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸2-乙基-己酯、丙烯酸正十二酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯以及甲基丙烯酸2-乙基己酯。

【0111】 作為**烷氧基烷基酯**，較佳的是使用 α,β -不飽和單羧酸的 C_2 - C_{18} 烷氧基烷基酯、更佳的是丙烯酸或甲基丙烯酸的烷氧基烷基酯，如（甲基）丙烯酸甲氧基甲酯、（甲基）丙烯酸甲氧基乙酯、（甲基）丙烯酸乙氧基乙酯以及（甲基）丙烯酸甲氧基乙酯。

【0112】 還可能使用**芳基酯**，較佳的是 C_6 - C_{14} -芳基-、更佳的是 C_6 - C_{10} -芳基酯並且最佳的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的上述芳基酯。

【0113】 在另一個具體實例中，使用**環烷基酯**，較佳的是 C_5 - C_{12} -、更佳的是 C_6 - C_{12} -環-烷基並且最佳的是上述環烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

【0114】 還可能使用**氰基烷基酯**，特別是丙烯酸氰基烷基酯或甲基丙烯酸氰基烷基酯，其中氰基烷基中有2至12個C原子，較佳的是丙烯酸 α -氰基乙酯、丙烯酸 β -氰基乙酯或甲基丙烯酸氰基丁酯。

【0115】 在另一個具體實例中，使用**羥基烷基酯**，特別是丙烯酸羥基烷基酯和甲基丙烯酸羥基烷基酯，其中羥基烷基中有1至12個C原子，較佳的是丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯或丙烯酸3-羥丙酯。

【0116】 還可能使用**氟苄基酯**，特別是丙烯酸氟苄基酯或甲基丙烯酸氟苄基酯，較佳的是丙烯酸三氟乙酯和甲基丙烯酸四氟丙酯。還可以使用**含經取代胺基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯**，像丙烯酸二甲基胺基甲酯和丙烯酸二乙基胺基乙酯。

【0117】 還可以使用 α,β -不飽和羧酸的其他酯，像例如聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸縮水甘油酯、（甲基）丙烯酸環氧酯、N-(2-羥基乙基)丙烯醯胺、N-(2-羥基甲基)丙烯醯胺或（甲基）丙烯酸胺基甲酸酯（urethane(meth)acrylate）。

【0118】 還可能使用所有上述 α,β -不飽和羧酸的酯的混合物。

【0119】 進一步地，可以使用 α,β -不飽和二羧酸，較佳的是馬來酸、富馬酸、巴豆酸、伊康酸、檸康酸和中康酸。

【0120】 在另一個具體實例中，使用 α,β -不飽和二羧酸的酸酐，較佳的是馬來酸酐、伊康酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐和中康酸酐。

【0121】 在另外的具體實例中，可以使用 α,β -不飽和二羧酸的單酯或二酯。合適的烷基酯例如係 C_1-C_{10} -烷基，較佳的是乙基-、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。合適的烷氧基烷基酯例如係 C_2-C_{12} 烷氧基烷基-、較佳的是 C_3-C_8 -烷氧基烷基單酯或二酯。合適的羥基烷基酯例如係 C_1-C_{12} 羥基烷基-、較佳的是 C_2-C_8 -羥基烷基單酯或二酯。合適的環烷基酯例如係 C_5-C_{12} -環烷基-、較佳的是 C_6-C_{12} -環烷基單酯或二酯。合適的烷基環烷基酯例如係 C_6-C_{12} -烷基環烷基-、較佳的是 C_7-C_{10} -烷基環烷基單酯或二酯。合適的芳基酯例如係 C_6-C_{14} -芳基、較佳的是 C_6-C_{10} -芳基單酯或二酯。

【0122】 α,β -烯鍵式不飽和二羧酸單酯單體的確切實例包括

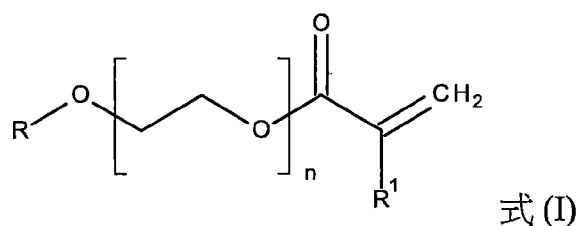
- 馬來酸單烷基酯，較佳的是馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單丙酯、和馬來酸單正丁酯；
- 馬來酸單環烷基酯，較佳的是馬來酸單環戊酯、馬來酸單環己酯、和馬來酸單環庚酯；
- 馬來酸單烷基環烷基酯，較佳的是馬來酸單甲基環戊酯、和馬來酸單乙基環己酯；
- 馬來酸單芳基酯，較佳的是馬來酸單苯酯；
- 馬來酸單苄基酯，較佳的是馬來酸單苄酯；
- 富馬酸單烷基酯，較佳的是富馬酸單甲酯、富馬酸單乙酯、富馬酸單丙酯、和富馬酸單正丁酯；
- 富馬酸單環烷基酯，較佳的是富馬酸單環戊酯、富馬酸單環己酯、和富馬酸單環庚酯；
- 富馬酸單烷基環烷基酯，較佳的是富馬酸單甲基環戊酯、和富馬酸單乙基環己酯；
- 富馬酸單芳基酯，較佳的是富馬酸單苯酯；
- 富馬酸單苄基酯，較佳的是富馬酸單苄酯；
- 檸康酸單烷基酯，較佳的是檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯、檸康酸單丙酯、和檸康酸單正丁酯；
- 檸康酸單環烷基酯，較佳的是檸康酸單環戊酯、檸康酸單環己酯、和檸康酸單環庚酯；
- 檸康酸單烷基環烷基酯，較佳的是檸康酸單甲基環戊酯、和檸康酸單乙基環己酯；
- 檸康酸單芳基酯，較佳的是檸康酸單苯酯；
- 檸康酸單苄基酯，較佳的是檸康酸單苄酯；

- 伊康酸單烷基酯，較佳的是伊康酸單甲基酯、伊康酸單乙酯、伊康酸單丙酯、和伊康酸單正丁酯；
- 伊康酸單環烷基酯，較佳的是伊康酸單環戊基酯、伊康酸單環己酯、和伊康酸單環庚酯；
- 伊康酸單烷基環烷基酯，較佳的是伊康酸單甲基環戊酯、和伊康酸單乙基環己酯；
- 伊康酸單芳基酯，較佳的是伊康酸單苯酯；
- 伊康酸單苄基酯，較佳的是伊康酸單苄酯。

【0123】 作為 α,β -烯鍵式不飽和二羧酸二酯單體，可以使用基於以上確切地提及的單酯單體的類似的二酯，然而其中，經由氧原子與 C=O 基團連接的兩個有機基團可以是相同或不同的。

【0124】 作為另外的三單體，可以使用**乙烯基芳香族單體**像苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基吡啶，以及非共軛二烯，如4-氰基環己烯和4-乙烯基環己烯，以及炔烴，如1-或2-丁炔。

【0125】 作為另外的三單體，可以使用衍生自具有通式 (I) 之 PEG 丙烯酸酯的 PEG 丙烯酸酯單體



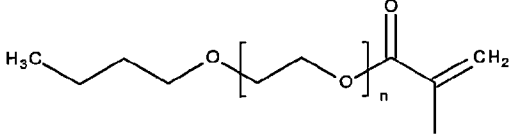
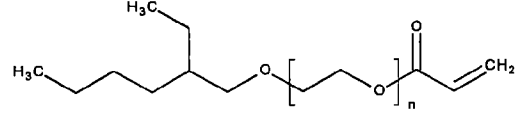
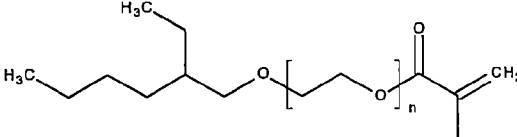
其中R係氫或支鏈或非支鏈的C₁-C₂₀-烷基，較佳的是甲基、乙基、丁基或乙基己基，n係1至8、較佳的是2至8、更佳的是2至5並且最佳的是3，並且R¹係氫或可使用CH₃-。

【0126】 本發明上下文中的術語“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”。當通式 (I) 中的 R¹ 基團係 CH₃-時，分子係甲基丙烯酸

酯。術語“聚乙二醇”或縮寫“PEG”表示具有一個重複乙二醇單元的單乙二醇鏈段 (section) (PEG-1; $n=1$) 和具有 2 至 8 個重複乙二醇單元的聚乙二醇鏈段 (PEG-2 至 PEG-8; $n=2$ 至 8) 兩者。術語“PEG 丙烯酸酯”還縮寫為 PEG-X-(M)A, 其中“X”表示重複乙二醇單元的數目, “MA”表示甲基丙烯酸酯並且“A”表示丙烯酸酯。衍生自具有通式 (I) 之 PEG 丙烯酸酯的丙烯酸酯單體被稱為“PEG 丙烯酸酯單體”。

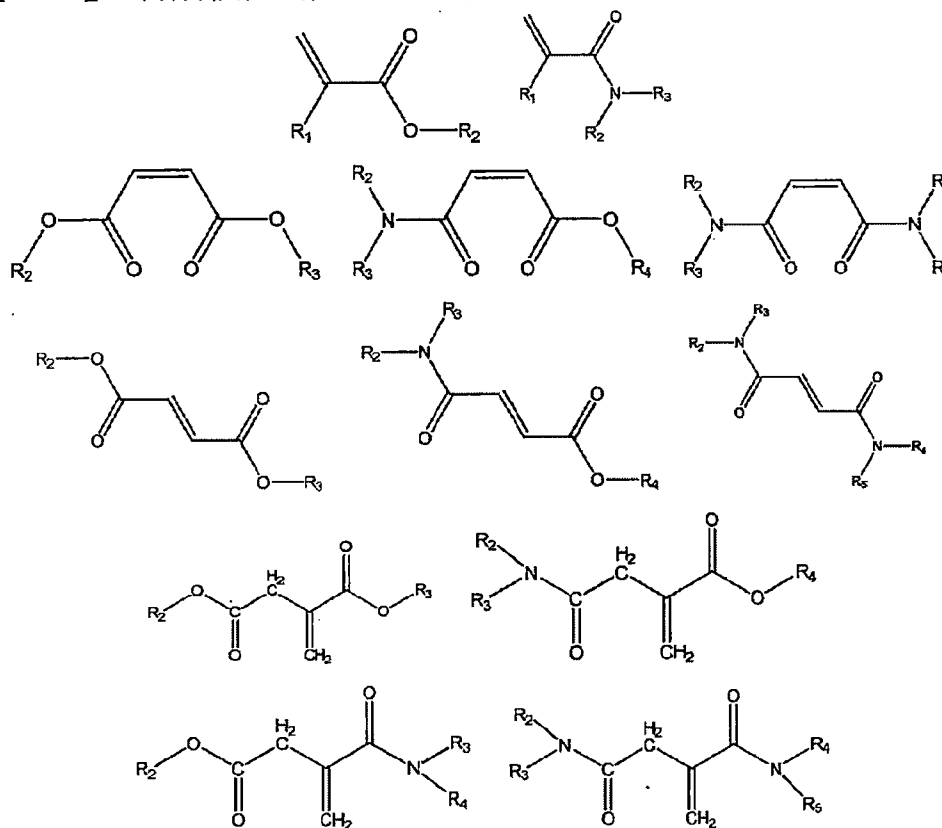
【0127】 較佳的PEG丙烯酸酯單體選自以下式1號至10號, 其中 n 係1、2、3、4、5、6、7或8, 較佳的是2、3、4、5、6、7或8, 更佳的是3、4、5、6、7或8並且最佳的是3:

聚乙二醇丙烯酸酯 (式1號)	
聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式2號)	
甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式3號)	
甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(式4號)	
乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式5號)	
乙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(式6號)	
丁氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式7號)	

丁氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式8號)	
乙基己氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式9號)	
乙基己氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式10號)	

【0128】 用於甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(式3號)的其他常用的名稱係，例如聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯、丙烯醯-PEG、甲氧基-PEG丙烯酸酯、甲氧基聚(乙二醇)單丙烯酸酯、聚(乙二醇)單甲基醚單丙烯酸酯或mPEG丙烯酸酯。

【0129】 特別較佳的是選自以下描繪的式的第三單體(termonomer)：



其中

R^1 係氫或甲基，並且

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 係相同或不同的並且可以表示H、 C_1 - C_{12} 烷基、環烷基、烷氧基烷基、羥基烷基、環氧烷基、芳基、雜芳基。

【0130】 待使用的NBR聚合物中共軛二烯和 α,β -不飽和腈的比例可以在寬範圍內變化。共軛二烯的比例或共軛二烯的總和通常基於總聚合物在從40重量%至90重量%的範圍內、較佳的是在從60重量%至85重量%的範圍內。 α,β -不飽和腈的比例或 α,β -不飽和腈的總和通常基於總聚合物在從10重量%至60重量%、較佳的是在從15重量%至40重量%。在每種情況下，單體的比例合計為按重量計100%。附加單體可以基於總聚合物從0重量%至40重量%、較佳的是從0.1重量%至40重量%、特佳的是從1重量%至30重量%的量存在。在這種情況下，用一定比例的附加單體替代對應比例的共軛二烯或二烯和/或 α,β -不飽和腈或腈，其中在每種情況下所有單體的比例合計為按重量計100%。

【0131】 藉由上述單體的聚合製備丁腈橡膠對熟悉該項技術者係充分已知的，並且在文獻中全面描述。可用於本發明的目的的丁腈橡膠還是可商購的，例如來自阿朗新科德國有限責任公司（ARLANXEO Deutschland GmbH）的Perbunan[®]和Krynac[®]等級的產品範圍的產品。

【0132】 待氫化丁腈橡膠具有根據ASTM標準D 1646測量的在從1至75、並且較佳的是從5至50範圍內的孟納黏度（在100°C下ML1+4）。重量平均分子量 M_w 在2,000 - 500,000 g/mol的範圍內、較佳的是在20,000 - 400,000 g/mol的範圍內。丁腈橡膠具有在1至5範圍內的多分散性 $PDI = M_w/M_n$ ，其中 M_w 係重量平均分子量並且 M_n 係數目平均分子量。

【0133】 由於用於製備根據本發明的氫化催化劑組成物的鈦-或鐵-基催化劑的複分解活性在本發明的氫化催化劑組成物中不存在，因此氫化

之後獲得的氫化丁腈橡膠的分子量可與原始NBR原料比較並且在氫化期間不進一步減少。

【0134】 因此，獲得了具有在2,000 - 500,000 g/mol範圍內、較佳的是在20,000 - 400,000 g/mol範圍內的重量平均分子量Mw的氫化丁腈橡膠。氫化丁腈橡膠的根據ASTM標準D 1646測量的在從1至150、較佳的是從10至100的範圍內的孟納黏度（在100°C下ML1+4）。多分散性PDI = Mw/Mn在1至5的範圍內並且較佳的是在1.5至4的範圍內，其中Mw係重量平均分子量並且Mn係數目平均分子量。

【0135】 為了本發明的目的，氫化係達到至少50%、較佳的是70% - 100%、更佳的是80% - 100%、甚至更佳的是90% - 100%程度的起始丁腈橡膠中存在的雙鍵的反應。

【0136】 在串聯方法中，丁腈橡膠在不存在或存在共烯烴下使用至少一種鈦-或鐵-基催化劑首先被降解。為了在一定程度上停止複分解，具有通式(1)之乙烯基化合物係在當複分解反應已經停止或進行完全時添加的，或者在之前添加的。此後，可以藉由引入氫氣來進行氫化，以提供氫化丁腈橡膠。在複分解、氫化催化劑組成物形成和氫化的順序中，可以完全控制複分解程度並且最終氫化丁腈橡膠的分子量可以如所希望的是可調整的。在串聯方法中經受複分解的丁腈橡膠可以典型地具有根據ASTM標準D 1646測量的在從30至75、並且較佳的是從30至50範圍內的孟納黏度（在100°C下ML1+4）。重量平均分子量Mw在150,000 - 500,000 g/mol的範圍內、較佳的是在180,000 - 400,000 g/mol的範圍內。該等丁腈橡膠具有在2至6範圍內的多分散性PDI = Mw/Mn，其中Mw係重量平均分子量並且Mn係數目平均分子量。

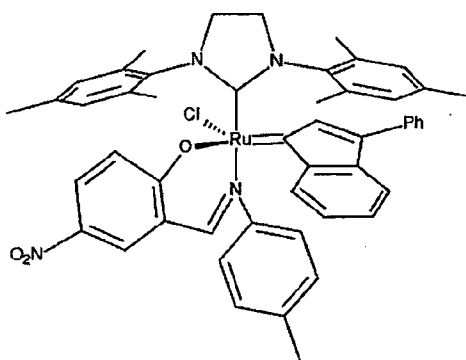
【0137】 藉由以下實施例進一步說明本發明，但不旨在限制本發明，其中所有份數和百分比均按重量計，除非另外指明。

實施例

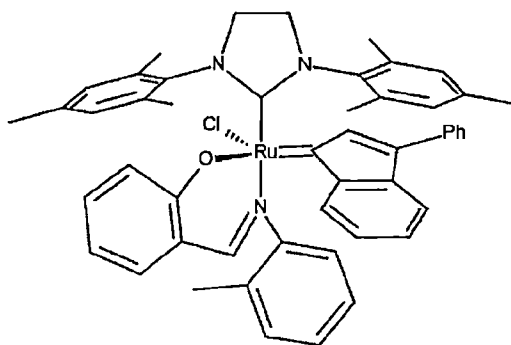
實施例中使用的催化劑：

【0138】 催化劑 (1) 至 (3) 係從優美科股份有限公司 (Umicore AG & Co. KG) 購買的。

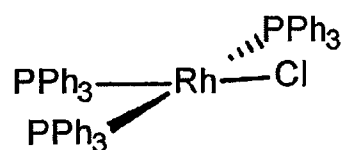
催化劑 (1) “M41”：[1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]-[2-[[4-甲基苯基)亞胺基]甲基]-4-硝基-苯酚基]氯-[3-苯基-亞苧基]鈦(II)；分子量：888.46 g/mol



催化劑 (2) “M42”：[1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]-[2-[[2-甲基苯基)亞胺基]甲基]-苯酚基]-[3-苯基-1H-苧-1-亞基](氯)鈦(II)；分子量：843.47 g/mol



催化劑 (3) “威爾金森催化劑” 參(三苯基膦)氯化銦(I) 分子量 :925.22 g/mol)



實施例中使用的腈丁二烯橡膠：

【0139】 實例中使用的腈丁二烯橡膠具有表1中概述的特性。

[表1]：所使用的腈丁二烯橡膠（NBR）（“ACN”意指丙烯腈）

NBR	ACN含量 [重量%]	孟納黏度 ML (1+4) 100°C [MU]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI
Perbunan ® 3431 F	34	29	77,101	255,395	3.31

【0140】 乙基乙烯基醚（EVE）係從西格瑪奧德里奇公司（Sigma-Aldrich）購買的。

分析測試：

【0141】 **GPC測試**：藉由配備有Waters 1515高效液相層析泵、Waters 717plus自動進樣器、PL gel 10 μm混合B柱和Waters 2414 RI檢測器的Waters GPC系統測定表觀分子量Mn和Mw。在THF作為洗脫液的情況下在40°C下以1 mL/min的流速進行GPC測試，並且用窄PS標準樣品校準GPC柱。

【0142】 **FT-IR測試**：在Perkin Elmer spectrum 100 FT-IR光譜儀上記錄氫化反應之前、期間以及之後丁腈橡膠的光譜。將腈丁二烯橡膠在MCB中的溶液流延到KBr盤上並且將其乾燥以形成用於測試的膜。根據ASTM D 5670-95方法藉由FT-IR分析測定氫化轉化率。

【0143】 縮寫：

phr： 每一百份橡膠（重量）

rpm： 每分鐘轉數

Mn： 數目平均分子量

Mw： 重量平均分子量

PDI： 多分散性指數，定義為Mw/Mn

PPh₃： 三苯基膦

MCB： 一氯苯

EVE： 乙基乙烯基醚

RT： 室溫（22°C +/- 2°C）

實施例1*：（對比實施例，使用催化劑 (1)，沒有EVE預處理）

【0144】 在燒瓶中將催化劑 (1) (10.8 mg) 溶解在15 mL經脫氣的MCB中。用氫氣將36 g Perbunan[®] 3431 F在247.5 g MCB中的溶液（Perbunan[®] 3431 F濃度為15 wt.%）在600 mL Parr高壓釜中鼓泡持續30分鐘，並且然後加熱至138°C。將燒瓶中的催化劑溶液經由注射器轉移到反應器中。在8.27 MPa的氫氣壓力和800 rpm的攪拌速度下進行氫化。以一定的間隔從反應器中取樣品進行FT-IR分析，以測定氫化程度。在5小時的氫化後，氫化程度達到85.0%。最終分子量和PDI係：Mn = 59,471 g/mol，Mw = 178,552 g/mol，PDI = 3。

實施例2：（本發明的實施例：使用催化劑 (1)以及作為助催化劑的EVE）

【0145】 在燒瓶中將催化劑 (1) (10.8 mg) 溶解在15 g經脫氣的MCB中。將乙基乙烯基醚（0.375 mL）注射到燒瓶中並且將該溶液在20°C下攪拌持續12小時。用氫氣將36 g Perbunan[®] 3431 F在247.5 g MCB中的溶液（Perbunan[®] 3431 F濃度為15 wt.%）在600 mL Parr 高壓釜中鼓泡持續30分鐘，並且然後加熱至138°C。將燒瓶中的催化劑溶液經由注射器轉移到反應器中。在8.27 MPa的氫氣壓力和800 rpm的攪拌速度下進行氫化。以一定的間隔從反應器中取樣品進行FT-IR分析，以測定氫化程度。在5小時的氫化

後，氫化程度達到98.1%。最終分子量和PDI係： $M_n = 64,283 \text{ g/mol}$ ， $M_w = 186,381 \text{ g/mol}$ ， $PDI = 2.9$ 。

實施例3：（本發明的實施例：使用催化劑(2)以及作為助催化劑的EVE）

【0146】 在燒瓶中將催化劑(2)（10.8 mg）溶解在15 g經脫氣的MCB中。將乙基乙基醚（0.375 mL）注射到燒瓶中並且將該溶液攪拌持續12小時。用氮氣將36 g Perbunan[®] 3431 F在247.5 g MCB中的溶液（Perbunan[®] 3431 F濃度為15 wt.%）在600 mL Parr 高壓釜中鼓泡持續30分鐘，並且然後加熱至138°C。將燒瓶中的催化劑溶液經由注射器轉移到反應器中。在8.27 MPa的氫氣壓力和800 rpm的攪拌速度下進行氫化。以一定的間隔從反應器中取樣品進行FT-IR分析，以測定氫化程度。在3小時的氫化後，氫化程度達到98.9%。最終分子量和PDI係： $M_n = 57,556 \text{ g/mol}$ ， $M_w = 170,413 \text{ g/mol}$ ， $PDI = 2.95$ 。

實施例4：（本發明的；使用催化劑(1)以及作為助催化劑的EVE，在複分解之後、在氫化反應之前添加的）

【0147】 在燒瓶中將催化劑(1)（10.8 mg）溶解在15 mL經脫氣的MCB中。用氮氣將36 g Perbunan[®] 3431 F在247.5 g MCB中的溶液（Perbunan[®] 3431 F濃度為15 wt.%）在600 mL Parr 高壓釜中鼓泡持續30分鐘，並且將燒瓶中的催化劑溶液經由注射器轉移到反應器中。30分鐘之後，注射EVE（0.375 mL）並且將該溶液攪拌持續0.5 h。之後，將反應器加熱至138°C。在8.27 MPa的氫氣壓力和800 rpm的攪拌速度下進行氫化。以一定的間隔從反應器中取樣品進行FT-IR分析，以測定氫化程度。在5小時的氫化後，氫化程度達到96.6%。最終分子量和PDI係： $M_n = 63,095 \text{ g/mol}$ ， $M_w = 161,141 \text{ g/mol}$ ， $PDI = 2.76$ 。

實施例5*：（對比實施例；使用催化劑(3)）

【0148】 用氫氣將36 g Perbunan® 3431 F在247.5 g MCB中的溶液 (Perbunan® 3431 F濃度為15 wt.%) 在600 mL Parr 高壓釜中鼓泡持續30分鐘，並且然後加熱至138°C。將威爾金森催化劑 (21.6 mg) 和PPh₃ (0.36 g) 溶解在另外15 g經脫氣的MCB中並且然後將其添加到反應器中。在8.27 MPa的氫氣壓力和800 rpm的攪拌速度下進行氫化。以一定的間隔從反應器中取樣品進行FT-IR分析，以測定氫化程度。在5小時的氫化後，氫化程度達到96.6%，並且將反應器冷卻至室溫，並且釋放壓力。

[表2]：實施例1至7 (對於所有實施例：氫化溫度：138°C以及壓力：8.27 MPa)

實施例		1*	2	3	4	5*
NBR Perbunan® 3431 F	量[g]	36	36	36	36	36
MCB	量[g]	247.5 + 15	247.5 + 15	247.5 + 15	247.5 + 15	247.5 + 15
催化劑	編號	(1)	(1)	(2)	(1)	(3)
	量 [mg]	10.8	10.8	10.8	10.8	21.6
	[phr]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06
助催化劑	類型	-	EVE	EVE	EVE	PPh ₃
	量	-	0.375 ml	0.375 ml	0.375 ml	0.36 g
助催化劑 比催化劑	莫耳比	-	321 : 1	307 : 1	321 : 1	59 : 1
預處理	時間 [h]	0	12	12	0.5	0
氫化	時間 [h]	5	5	3	5	5
	程度 [%]	85.0	98.1	98.9	97.3	96.6
HNBR	Mn [g/mol]	59.471	64.283	57.556	63.095	-
	Mw [g/mol]	178.552	186.381	170.413	161.141	-
	PDI	3	2.9	2.95	2.76	-

*對比實施例

【0149】 本發明的實施例2和3示出，與在沒有用助催化劑EVE預處理的情況下的對比實施例1相比，用助催化劑EVE預處理之後的氫化程度更高。HNBR和PDI的分子量在可比較範圍內。

【0150】 本發明的實施例4首先用催化劑 (1)在沒有導致更低的分子量和更低的PDI的預處理的情況下處理。藉由添加EVE中止反應並且然後，以高於對比實施例1的程度氫化NBR。

【0151】 對比實施例5示出使用熟知的用於比較的沒有複分解活性的氫化催化劑進行的氫化。本發明的實施例2、3和4在5小時之後都示出比此標準威爾金森氫化催化劑更高的氫化程度。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氫化催化劑組成物及其用於丁腈橡膠氫化之用途
【英文發明名稱】 HYDROGENATION CATALYST COMPOSITIONS
AND THEIR USE FOR HYDROGENATION OF
NITRILE RUBBER

【中文】

本發明涉及由金屬基錯合物氫化催化劑與特定助催化劑反應可獲得的新穎氫化催化劑組成物，並且涉及一種用於在此種新穎的氫化催化劑組成物存在下選擇性地氫化丁腈橡膠之方法。

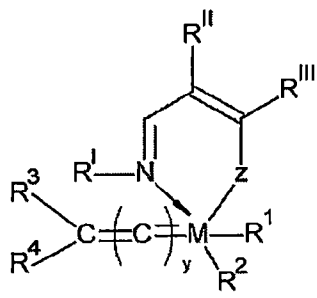
【英文】

This invention relates to novel hydrogenation catalyst compositions obtainable from reacting metal-based complex hydrogenation catalysts with specific co-catalysts and to a process for selectively hydrogenating nitrile rubbers in the presence of such novel hydrogenation catalyst compositions.

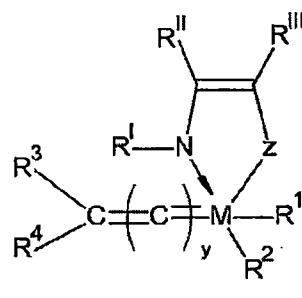
【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



IA

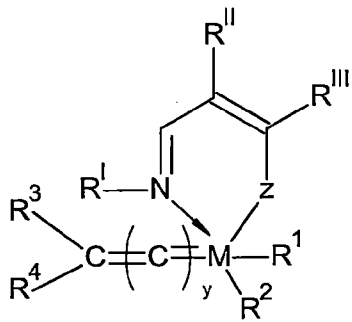


IB

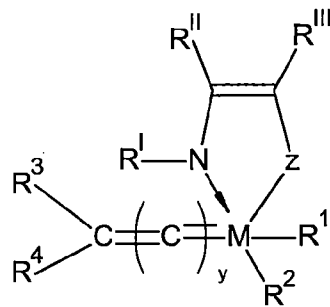
【發明申請專利範圍】

【第1項】一種氫化催化劑組成物，其藉由使錯合物氫化催化劑與至少一種助催化劑以在從1：(20-550)的範圍內的該錯合物氫化催化劑與該助催化劑的莫耳比接觸可獲得，

其中，該錯合物氫化催化劑係選自具有通式(IA)和(IB)之一的金屬錯合物，其中：



IA



IB

- M** 係選自由元素週期表的第4、5、6、7、8、9、10、11和12族所組成之群組之金屬，較佳的是選自以下的金屬：鈦、鐵、鐵、鉬、鎢、鈦、銻、銅、鉻、錳、銻、鈇、鋅、金、銀、鎳以及鈷；
- z** 係選自由氧、硫、硒、NR^{IV}、PR^{IV}、AsR^{IV}和SbR^{IV}所組成之群組；R^{II}、R^{III}和R^{IV}各自係獨立地選自由氫、C₁₋₆烷基、C₃₋₈環烷基、C₁₋₆烷基-C₁₋₆烷氧基矽基、C₁₋₆烷基-芳氧基矽基、C₁₋₆烷基-C₃₋₁₀環烷氧基矽基、芳基以及雜芳基所組成之群組之基團，或者R^{II}和R^{III}一起形成芳基或雜芳基基團，所述基團（當不為氫時）各自視需要地被一個或多個、較佳的是1至3個各自獨立地選自由以下所組成之群組之取代基R⁵取代：鹵素原子、C₁₋₆烷基、C₁₋₆烷氧基、芳基、烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、烷基膦酸酯、芳基膦酸酯、C₁₋₆烷基-C₁₋₆烷氧基矽基、C₁₋₆烷基-芳氧基矽基、C₁₋₆烷基-C₃₋₁₀環烷氧基矽基、烷基銨以及芳基銨；

- R'** 當包含在具有通式 (IA) 之化合物中時，係如對於**R''**、**R'''**和**R''''**所定義的，或者當包含在具有通式 (IB) 之化合物中時，係選自由以下所組成之群組：**C**₁₋₆伸烷基和**C**₃₋₈環伸烷基，該所述伸烷基或環伸烷基基團視需要地被一個或多個取代基**R**⁵取代；
- R**¹ 係推電子錯合物配位基，其可以與**R**²連接或不連接，以形成環狀結構；
- R**² 係陰離子配位基；
- R**³和**R**⁴ 各自係氫或選自由以下所組成之群組之基團：**C**₁₋₂₀烷基，**C**₂₋₂₀烯基，**C**₂₋₂₀炔基，**C**₁₋₂₀羧酸酯，**C**₁₋₂₀烷氧基，**C**₂₋₂₀烯氧基，**C**₂₋₂₀炔氧基，芳基，芳氧基，**C**₁₋₂₀烷氧基羰基，**C**₁₋₈烷硫基，**C**₁₋₂₀烷基磺醯基，**C**₁₋₂₀烷基亞磺醯基，**C**₁₋₂₀烷基磺酸酯，芳基磺酸酯，**C**₁₋₂₀烷基膦酸酯，芳基膦酸酯，**C**₁₋₂₀烷基銨和芳基銨；
- R'**和**R**³和**R**⁴之一可以彼此鍵合以形成雙牙配位基；
- R'''**和**R''''** 可以彼此鍵合以形成包括選自由氮、磷、砷和銻組成之群組之雜原子的脂肪族環系統；
- R**³和**R**⁴ 可以一起形成稠合芳香族環系統，並且
- y** 表示在**M**與帶有**R**³和**R**⁴的碳原子之間的sp₂碳原子數，並且是從0至3(包含端值)的整數，
- 其鹽、溶劑化物和鏡像異構物。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之氫化催化劑組成物，其中該助催化劑具有通式 (1)



其中**R**和**R'**係相同或不同的，並且應意指
氫或

OR¹ 其中，R¹應意指烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、或雜芳基、
 $C(=O)(R^2)$ 、 $-C(=O)N(R^2)_2$ 、 $-[(CH_2)_n-X]_mR^2$ 、 $-[(CH_2)_n-X]_m-CH=CH_2$ 、
 或 $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$

其中

X 係相同或不同的並且意指氧(O)或NR²

R² 係相同或不同的並且表示H、烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、
 或雜芳基，

R³ 係相同或不同的並且表示C₁-C₈烷基或 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ ，

R⁴ 表示 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ ，

n 在從1至5的範圍內，

m 在從1至10的範圍內，

p 在從0至5的範圍內，

其中，在替代方案中，如果R和R'兩者都表示基團OR¹，則兩個R¹
 可以彼此連接並且一起表示二價基團 $-(C(R^2))_q-$ ，其中q係2、3或4
 並且R²係相同或不同的並且具有以上定義的含義，或者

SR⁵、SOR⁵、SO₂R⁵ 其中，R⁵表示烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、
 或雜芳基，或者

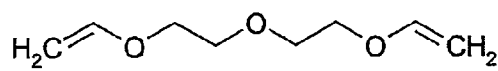
N(R⁶R⁷)、P(R⁶R⁷) 其中，R⁶和R⁷係相同或不同的並且應意指烷基、環
 烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、 $-C(=O)(R^2)$ ，或者

其中，在替代方案中，R⁶和R⁷可以與同時與它們二者連接的如N或P
 原子一起形成飽和的、不飽和的或芳香族的環狀結構，該環狀結構
 中具有4至7個碳原子，其中，所述碳原子中的一個、兩個或三個可
 可以由選自氧、硫、氮、N-R⁸或P-R⁸的部分替代，其中R⁸應意指烷基、
 環烷基、烯基、炔基、芳基、或雜芳基；或者

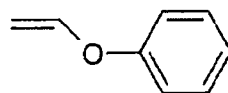
$P(=O)(OR^9)_2$ 其中 R^9 係相同或不同的並且應意指烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基，

然而，條件係 R 和 R' 二者不得同時在式(1)中表示氫。

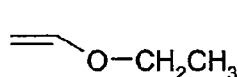
【第3項】如申請專利範圍第1項所述之氫化催化劑組成物，其中，該助催化劑選自由以下所組成之群組：式(cocat-1)至(cocat-34)



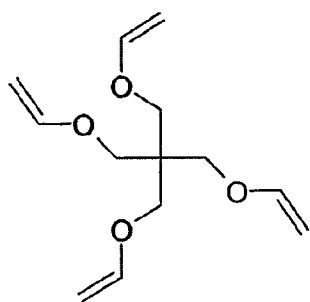
(cocat-1)



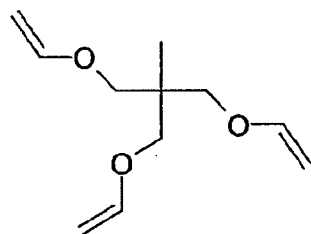
(cocat-2)



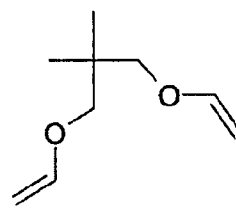
(cocat-3)



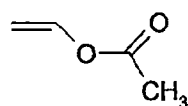
(cocat-4)



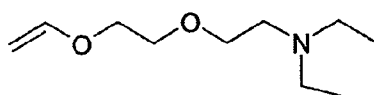
(cocat-5)



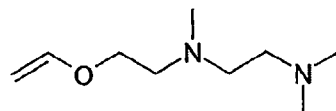
(cocat-6)



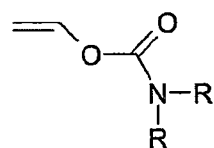
(cocat-7)



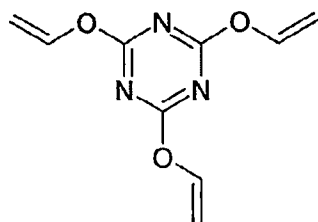
(cocat-8)



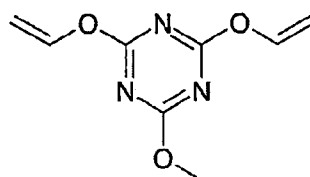
(cocat-9)



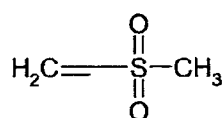
(cocat-10)



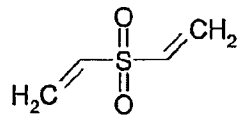
(cocat-11)



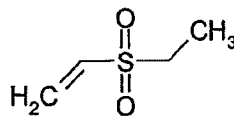
(cocat-12)



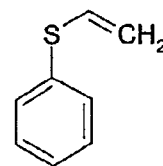
(cocat-13)



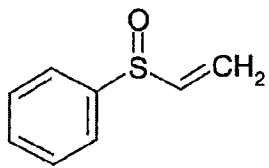
(cocat-14)



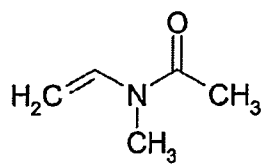
(cocat-15)



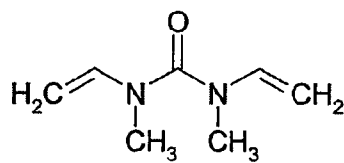
(cocat-16)



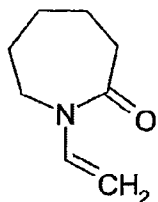
(cocat-17)



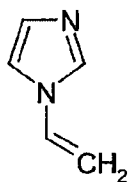
(cocat-18)



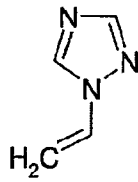
(cocat-19)



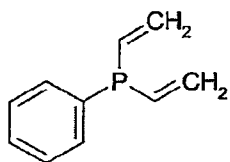
(cocat-20)



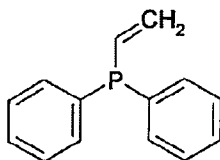
(cocat-21)



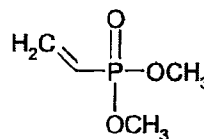
(cocat-22)



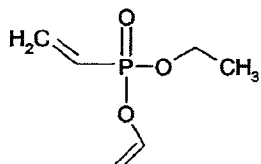
(cocat-23)



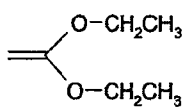
(cocat-24)



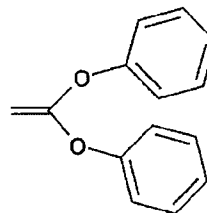
(cocat-25)



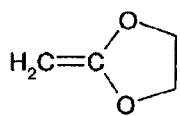
(cocat-26)



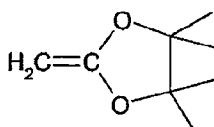
(cocat-27)



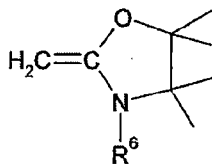
(cocat-28)



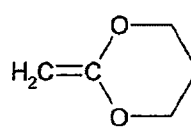
(cocat-29)



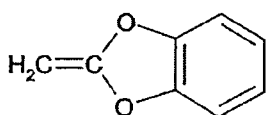
(cocat-30)



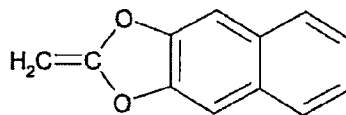
(cocat-31)



(cocat-32)



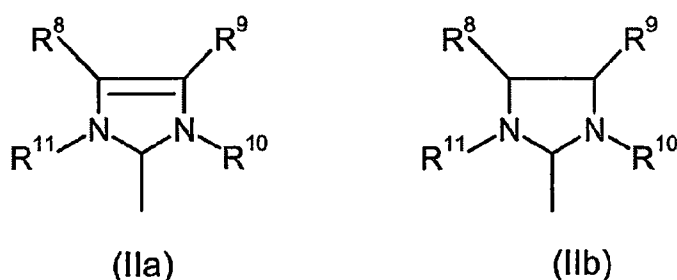
(cocat-33)



(cocat-34)

【第4項】如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之氫化催化劑組成物，其中，該錯合物氫化催化劑的**金屬**選自由以下所組成之群組：鈥、鐵、鐵、鉬、鎢、鈦、銻、銅、鉻、錳、鈮、鉑、銻、釩、鋅、鎳、汞、金、銀、鎳和鈷，較佳的是鈥或鐵，更佳的是鈥。

【第5項】如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之氫化催化劑組成物，其中，該錯合物氫化催化劑的配位基 R^1 具有對應於通式 (IIa) 或 (IIb) 之結構，



其中

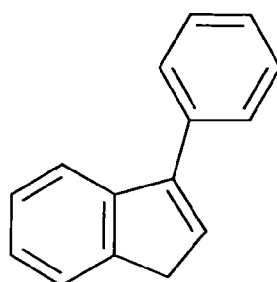
R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 係相同或不同的並且表示氫，直鏈或支鏈的 C_1 - C_{30} -烷基、 C_3 - C_{20} -環烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_7 - C_{25} -烷芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基、 C_2 - C_{20} 雜環基、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -烯氧基、 C_2 - C_{20} -炔氧基、 C_6 - C_{20} -芳氧基、 C_2 - C_{20} -烷氧基羰基、 C_1 - C_{20} -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，在涉及 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 的含義的所有以上情況中，該基團 R 係相同或不同的並且表示氫、烷基、環烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基。

【第6項】如申請專利範圍第1-5項中任一項所述之氫化催化劑組成物，其中， R^2 係選自由以下所組成之群組：氫、鹵素、擬鹵素、直鏈或支鏈的 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(C₃-C₂₀-alkyldiketonate)、C₆-C₂₄-芳基二酮酸酯、C₁-C₂₀-羧酸酯、C₁-C₂₀-烷基磺酸酯、C₆-C₂₄-芳基磺酸酯、C₁-C₂₀-烷基巯基、C₆-C₂₄-芳基巯基、C₁-C₂₀-烷基磺醯基或C₁-C₂₀-烷基亞磺醯基。

【第7項】如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之氫化催化劑組成物，其中， $y = 0$ 。

【第8項】如申請專利範圍第1至6項中任一項所述之氫化催化劑組成物，其中R³和R⁴一起形成具有式(VI)之稠合芳香族環系統



VI

【第9項】如申請專利範圍第1至8項中任一項所述之氫化催化劑組成物，其中該錯合物氫化催化劑係

- i) [1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]-[2-[[4-甲基苯基)亞胺基]甲基]-4-硝基-苯酚基(phenolyl)]氯-[3-苯基-亞苧基]鈦(II) 或者
- ii) [1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]-[2-[[2-甲基苯基)亞胺基]甲基]-苯酚基]-[3-苯基-1H-苧-1-亞基](氯)鈦(II)。

【第10項】一種用於氫化丁腈橡膠之方法，該方法包括

- a) 藉由使具有通式(IA)或(IB)之錯合物氫化催化劑與至少一種具有通式(1)之助催化劑以在1:(20-550)的範圍內的該錯合物氫化催化劑與該助催化劑的莫耳比接觸，來製備如申請專利範圍第1至9項所述之氫化催化劑組成物，以及此後

b) 在步驟a) 中形成的該催化劑組成物的存在下用氫來氫化該丁腈橡膠。

【第11項】 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中，在步驟a) 中

(i) [1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]-[2-[[[(4-甲基苯基)亞胺基]甲基]-4-硝基-苯酚基]氯-[3-苯基-亞苧基]鈦(II)

或者

(ii) [1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亞基]-[2-[[[(2-甲基苯基)亞胺基]甲基]-苯酚基]-[3-苯基-1H-苧-1-亞基](氯)鈦(II)

被用作錯合物氫化催化劑。

【第12項】 如申請專利範圍第10至11項中任一項所述之用於氫化丁腈橡膠之方法，其中步驟a)係在從-20°C至160°C的範圍內並且較佳的是在從10°C至80°C的範圍內的溫度下進行的。

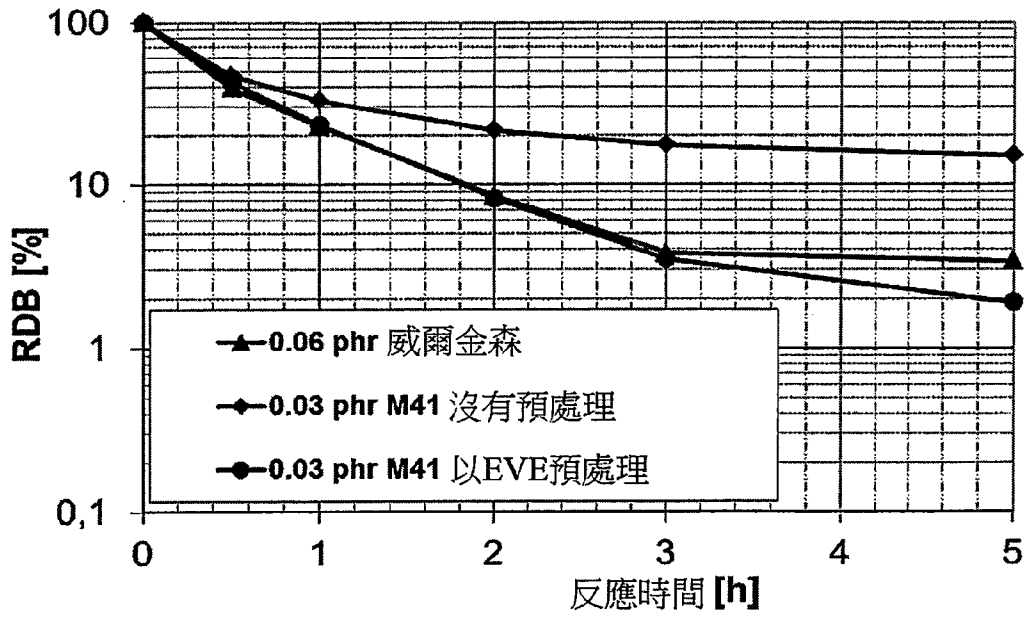
【第13項】 如申請專利範圍第10至12項中任一項所述之用於氫化丁腈橡膠之方法，其中步驟a)中錯合物氫化催化劑與助催化劑的比率係1：(20-500)、較佳的是1：(25-475)、更佳的是1：(25-450)並且最佳的是1：(30-450)。

【第14項】 如申請專利範圍第12至13項中任一項所述之用於氫化丁腈橡膠之方法，其中步驟b)中的氫化在從60°C至200°C、較佳的是從80°C至180°C、最佳的是從100°C至160°C的範圍內的溫度下，並且在0.5 MPa至35 MPa、更佳的是3.0 MPa至10 MPa的範圍內的氫氣壓力下進行。

【第15項】 一種用於製備氫化丁腈橡膠之方法，其中，該丁腈橡膠首先在複分解反應中經受分子量降解，該分子量降解包括在不存在或存在共烯烴下使該丁腈橡膠與如申請專利範圍第1項所述之具有通式 (IA) 或 (IB) 之錯合物氫化催化劑接觸，然後

- a) 使在該複分解反應之後獲得的反應混合物中存在的該錯合物氫化催化劑與至少一種具有通式 (1) 之助催化劑以在1 : (20-550)的範圍內的該錯合物氫化催化劑與該助催化劑的莫耳比接觸，以形成如申請專利範圍第1至9項中任一項所述之氫化催化劑組成物，並且此後
- b) 在步驟c)中形成的氫化催化劑組成物的存在下用氫來氫化該丁腈橡膠。

【發明圖式】



【圖1】