

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810186665.0

[51] Int. Cl.

*C08F 8/04 (2006.01)*

*C08F 36/02 (2006.01)*

*C08C 19/02 (2006.01)*

*B01J 31/24 (2006.01)*

[43] 公开日 2009 年 6 月 24 日

[11] 公开号 CN 101463101A

[22] 申请日 2008.12.16

[21] 申请号 200810186665.0

[30] 优先权

[32] 2007.12.17 [33] EP [31] 07123388.6

[71] 申请人 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公司

代理人 章社杲 张 英

权利要求书 3 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

基于二烯烃的聚合物的氢化

[57] 摘要

本发明涉及一种对处于本体形态的基于二烯烃的聚合物中的碳-碳双键进行氢化的方法，其中通过在含铈催化剂存在下且没有任何有机溶剂下用氢处理所述基于二烯烃的聚合物。

1. 用于选择性氢化一种基于二烯烃的聚合物中碳碳双键的一种方法,包括使处于本体形态的一种基于二烯烃的聚合物在不存在任何有机溶剂并且在基于该待氢化的聚合物按重量计低于1%的一种含铱催化剂存在的条件下经受氢化。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,将一种铱络合物用作催化剂,优选的是具有通式(I)的一种铱络合物



其中

COD 表示 1,5-环辛二烯,

L 表示  $\text{PR}_3$ , 而 R 是烷基、环烷基或芳基,

L'表示  $\text{PR}_3$  或吡啶, 而 R 是烷基、环烷基或芳基。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,L和L'是相同或不同的,并表示  $\text{PMePh}_3$  (Me=甲基,Ph=苯基)、 $\text{PPh}_3$ 、 $\text{PCy}_3$  (Cy=环己基)、 $\text{P}(\text{i-Pr})_3$  (i-Pr=异丙基)或 dpe (双(二苯基膦基)乙烷),并且 L'也可以表示吡啶。
4. 根据权利要求1至3中的一项或多项所述的方法,其中,基于待氢化的所述聚合物,使用按重量计 0.001 % - 0.95 %,优选按重量计 0.01 % - 0.8 %的所述含铱催化剂。
5. 根据权利要求1至4中的一项或多项所述的方法,其中,经受该氢化的所述含碳碳双键的聚合物包括至少一种共轭二烯作为单体(a)和至少一种另外的可共聚单体(b)的多个重复单元。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 作为单体(b), 使用了烯烃类, 优选乙烯或丙烯; 乙烯基芳族单体, 优选苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯或乙烯基甲苯类; 脂肪族或支链 $C_1$ - $C_{18}$ 单羧酸的乙烯基酯类, 更优选乙酸乙烯酯、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、月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯。
7. 根据权利要求1至6中的一项或多项所述的方法, 其中, 使1,3-丁二烯与苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯的一种共聚物进行氢化。
8. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 作为单体(b), 使用了烯键不饱和单羧酸或二羧酸, 优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸, 与 $C_1$ - $C_{12}$ 链烷醇类, 更优选甲醇、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 $C_5$ - $C_{10}$ 环烷醇类, 更优选环戊醇或环己醇的酯类, 并且在这些之中, 甚至更优选丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯类, 并且最优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸2-乙基己酯。
9. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 作为单体(b), 使用了 $\alpha,\beta$ -不饱和腈类, 优选( $C_3$ - $C_5$ ) $\alpha,\beta$ -不饱和腈类, 更优选丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或它们的混合物。
10. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 使一种丁腈橡胶("NBR")进行氢化, 所述丁腈橡胶是一种 $\alpha,\beta$ -不饱和腈, 特别优选丙烯腈, 与一种共轭二烯, 特别优选1,3-丁二烯, 以及可任选地至少一种另外可共聚单体, 特别优选一种 $\alpha,\beta$ -不饱和单羧酸或二羧酸、它们的一种酯或酰胺的一种共聚物。

11. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 使丙烯腈、1,3-丁二烯和一种第三单体的一种三元共聚物进行氢化, 其中所述第三单体选自富马酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯组成的组。
12. 根据权利要求1至11中的一项或多项所述的方法, 其中, 所述氢化是在从0°C至100°C范围内, 优选在从15°C至70°C的范围内的一个温度下, 并且在从0.1 MPa至20 MPa, 优选从1 MPa至16 MPa的一个氢气压力下实施。
13. 根据权利要求1至12中的一项或多项所述的方法, 其中, 通过使所述催化剂或一种催化剂溶液与所述基于二烯烃的聚合物的一种溶液接触, 并且然后去除所述溶剂; 或者通过直接机械混合所述含铈催化剂固体和所述基于二烯烃的聚合物; 或者通过用所述催化剂来浸渍所述基于二烯烃的聚合物, 优选使用在一种介质的所述催化剂, 更优选通过使用一种溶剂或CO<sub>2</sub>, 从而将含铈催化剂引入到所述基于二烯烃的聚合物中。

## 基于二烯烃的聚合物的氢化

### 技术领域

本发明涉及一种通过使用含铈催化剂、用于在没有有机溶剂条件下对以本体形态存在的基于二烯烃的聚合物中的碳碳双键的选择性氢化的方法。

### 背景技术

已经知晓，聚合物中的碳碳双键可以通过在催化剂存在下用氢处理有机溶剂中的聚合物而被成功氢化，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**、**US-A-5,652,191**、**US-A-5,399,632**、**Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry Vol 30, no. 3, 1992, 471-484**、**US-A-5,164,457** 和 **US-A-3,454,644** 中所披露的。这样的方法在被氢化的双键中可以是选择性的，这样例如芳基或脂环烃基中的双键不被氢化，并且碳和其他原子如氮或氧之间的双键或三键不受影响。这个技术领域包含许多适用于这样的氢化的催化剂的实例，包括基于钴、镍、铈、钕、钕和钐的催化剂。催化剂的适用性取决于所要求的氢化程度、氢化反应的速率以及聚合物中有或没有其它基团如羧基和腈基。作为一个特性，这样的氢化方法总是需要使用大量的有机溶剂以溶解待氢化的聚合物并在相对较高温度（高于 100 °C）下工作，这导致对于生产成本和环境保护的关注的提升。在这个领域中，进一步期望提供非常有效的催化剂，因为这使得所需的催化剂量最小化，这可以使环境问题缓和并且降低生产成本。

**US-2006/0211826 A1** 披露了一种用于在氢和铑基催化剂存在下，在不添加任何有机溶剂的情况下，对本体形态的聚合物和共聚物中的烯烃不饱和物（键）的选择性氢化的方法。然而，这样的方法通常需要在显著高于 100°C 的相对较高的温度下进行。

**US-A-6,110,397**、**US-A-6,063,307** 和 **US-A-5,837,158** 披露了一种通过使用氢气吸气剂（Hydrogen getter），用于从封闭空间内的环境除去氢气的方法。该氢吸气剂包括具有碳碳双键的有机聚合物分子、以及由贵金属催化剂如钯或铂构成的氢化催化剂。这样的氢化催化剂被强制性地担载在惰性催化剂载体材料上。C=C 双键在氢去除过程中被氢化。**US-A-6,110,397**、**US-A-6,063,307** 和 **US-A-5,837,158** 的方法不具有提供最大氢化度的目的而是一种可行的从环境去除不希望的少量氢的方法。

作为有效催化剂，铱基催化剂已在 **Platinum Metals Review, Vol 22, no. 4, 1978, 126-129** 和 **Accounts of Chemical Research, Vol 12, 1979, 331-337** 中进行了描述，并且由于它们在氢化中甚至对于低分子量烯烃（即使这些被高度取代）的高活性而受到关注。

**US-2007/0155909 A1** 披露了一种用于氢化共聚物的不饱和碳碳键的金属催化剂，其中所述共聚物溶剂在溶剂（通常是有机溶剂）中。该金属催化剂是一种包含铱和钌的双金属络合物。

在“**Chemical Industries**”, **Vol. 104 (Catalysis of Organic Reactions), 125-134, 2005** 中，描述了关于克勒勃催化剂（Crabtree's catalyst）用于氢化有机溶液中的丁腈橡胶的应用研究。该催化剂在 120-140 °C 且几百 psi 的氢气压力下对于丁腈橡胶中的烯基的选择性氢化是有效的。

为了消除氢化操作中对于大量有机溶剂的需求, Laura R. Gilliom (**Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665**)和 Laura R. Gilliom 及 Kevin G. Honnell (**Macromolecules Vol. 25, no. 22, 1992, 6066-6068**) 已尝试使用铱基催化剂  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{py})(\text{tcyp})]\text{PF}_6$  和  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$  (COD = 1,5-环辛二烯, Py = 吡啶, tcyp = 三环己基膦) 来实现多种聚合物的本体氢化 (bulk hydrogenation of polymer)。在 **Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665** 中,  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$  用于氢化热塑性聚合物并与威尔金森催化剂 (Wilkinson's catalyst), 即  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  进行比较。用于氢化研究的样品由溶液铸造。聚合物首先溶解在甲苯或二氯甲烷中, 加入催化剂然后去除溶剂。获得了 80% 的氢化率, 然而, 反应速率非常低并且反应需要 5 天或者甚至多于 5 天以达到相对较高的转化率。另外, 认识到仅有高催化剂加载才会在最初的 5 个反应小时中导致充分的氢吸收。利用不同催化剂加载的实例表明, 以 1 重量% 催化剂的加载不会导致任何可识别的氢吸收。使用 3.2 重量% 的催化剂加载可改善氢吸收, 但是仅具有 9.1 重量% 的是一种可接受的可识别氢吸收。在 **Macromolecules Vol. 25, no. 22, 1992, 6066-6068** 中,  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{py})(\text{tcyp})]\text{PF}_6$  用作催化剂。

总之, 在这个领域的研究, 即, 如果该聚合物溶剂在一种有机溶剂中或者如果该氢化在相对较高的反应温度下实施, 则基于二烯烃的聚合物的氢化已经非常成功。然而, 清楚地集中在本体形态 (或块状形式, bulk form) 的基于二烯烃的聚合物的有效氢化上的研究工作迄今还非常有限: 在 **Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665 and Macromolecules Vol 25, no. 22, 1992, 6066-6068** 中, 应用铑和铱基催化剂, 然而, 反应速率非常低并且要使用的铱基催化剂的量非常高。

因此,本发明的目的是提供一种新的和改进的方法,允许在可接受的短反应时间内并且在温和反应温度下以高氢化程度对本体形态的一种基于二烯烃的聚合物进行选择性的氢化。

## 发明内容

本发明提供用于选择性氢化一种基于二烯烃的聚合物中的碳碳双键的一种方法,包括使以本体形态(或块状形式)存在的一种基于二烯烃的聚合物在不存在任何有机溶剂并且在基于待氢化的基于二烯烃的聚合物按重量计低于 1%的一种含铈催化剂存在的条件下进行氢化。

## 具体实施方式

本发明的方法实现了在基于二烯烃的聚合物中存在的碳碳双键的一种选择性氢化。这意味着,例如,芳基或环烷基中的双键不被氢化并且在碳和其他原子如氮或氧之间的双键或三键也不受影响。

在没有任何有机溶剂下使用少量的一种含铈催化剂来氢化以本体形态存在的一种烯键(ethylenically)不饱和聚合物的结合方式是新颖的并且对于成功的实施本发明的氢化方法是重要的。

使用所述新颖方法,实现了高度氢化,氢化速率高并且克服了在现有技术已知的方法中发生的交联问题。

与 Giliom 的报道(**Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665, Macromolecules Vol. 25, no. 22, 1992, 6066-6068**)相比,与 **Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665, Macromolecules Vol. 25, no. 22, 1992, 6066-6068** 所考察的方式相比,本发明在采用较少

量的催化剂下使得氢化能够更快并且延伸到更难于实现饱和的聚合物如丁腈橡胶的氢化。

本发明的氢化方法使用含铱的氢化催化剂来实施。优选地，本发明的方法使用一种铱络合物作为催化剂，更优选地，使用一种具有通式 (I) 的铱络合物



其中，

COD 表示 1,5-环辛二烯，

L 表示  $\text{PR}_3$ ，而 R 是烷基、环烷基或芳基，以及

L' 表示  $\text{PR}_3$  或吡啶，而 R 是烷基、环烷基或芳基。

前述取代基烷基、环烷基或芳基可任选地进一步由一种或多种取代基，例如烷基、环烷基或芳基残基所取代。

甚至更优选地，使用一种通式 (I) 的铱络合物，其中 R 表示  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_8$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳基。

例如，L 和 L' 可以代表  $\text{PMePh}_3$  (Me=甲基，Ph=苯基)、 $\text{PPh}_3$ 、 $\text{PCy}_3$  (Cy=环己基)、 $\text{P}(\text{i-Pr})_3$  (i-Pr=异丙基)、dpe (二苯基乙基) 和吡啶 (在 L' 的情况下)。

基于要氢化的聚合物，含铱催化剂以按重量计低于 1% 存在。优选地，基于要氢化的基于二烯烃的聚合物，含铱催化剂以按重量计 0.001% - 0.98%，更优选地以按重量计 0.01 % - 0.80 % 存在。

可以对其进行本发明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。

共轭二烯可以是任何性质的。在一种实施方式中，使用了(C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)共轭二烯。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。特别优选的是1,3-丁二烯和异戊二烯或它们的混合物。尤其优选的是1,3-丁二烯。

在一种另外的实施方式中，具有碳碳双键的聚合物类可以进行本发明的方法，这些聚合物包含至少一种共轭二烯作为单体(a)和至少一种其他可共聚单体(b)的多个重复单元。

合适的单体(b)的实例是烯烃类，如乙烯或丙烯。

合适的单体(b)的另一些实例是乙烯基芳族单体，如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯或乙烯基甲苯类、脂肪族或支链C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>单羧酸的乙烯基酯类，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、月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯。

优选的在本发明中使用的聚合物是1,3-丁二烯与苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯的一种共聚物。所述共聚物可以具有一种无规或嵌段型结构。

合适单体(b)的其他实例是烯键(ethylenically)不饱和单-或二羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸与总体上C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>链烷醇如甲醇、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C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>环烷醇类如环戊醇或环己醇的酯类，并且在这些之中，优选丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯，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、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸2-乙基己酯。

合适的其他可共聚单体(b)是 $\alpha,\beta$ -不饱和腈类。可以使用任何已知的 $\alpha,\beta$ -不饱和腈,优选地,使用一种( $C_3-C_5$ ) $\alpha,\beta$ -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。特别优选的是丙烯腈。

在本发明中使用的一种特别合适的共聚物是一种丁腈橡胶(也简称为“NBR”),这是一种 $\alpha,\beta$ -不饱和腈,特别优选丙烯腈和一种共轭二烯,特别优选1,3-丁二烯以及可任选地一种或多种另外的可共聚单体如 $\alpha,\beta$ -不饱和单羧酸或二羧酸类、它们的酯类或酰胺类的一种共聚物。

作为在这样的丁腈橡胶中的 $\alpha,\beta$ -不饱和单羧酸或二羧酸类,优选的是富马酸、马来酸、丙烯酸和甲基丙烯酸。

作为在这样的丁腈橡胶中的 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸的酯类,优选的是使用它们的烷基酯类和烷氧基烷基酯类。特别优选的 $\alpha,\beta$ -不饱和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-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸辛酯。特别优选的 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸的烷氧基烷基酯类是(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯和(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯。还可以使用烷基酯类(例如上面提到的那些)与烷氧基烷基酯类(例如以上面提到的那些的形式)的混合物。

在本发明中使用的一种优选三元共聚物是丙烯腈、1,3-丁二烯与一种第三单体的一种三元共聚物,该第三单体选自由富马酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸正丁酯、和丙烯酸叔丁酯构成的组。

在要进行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其他可共聚单体的重复单体的情况下，共轭二烯和其他可共聚单体的比例可以在宽范围内变化：

在 NBR 聚合物用于氢化的情况下，基于总的聚合物，共轭二烯的比例或多种共轭二烯总和的比例通常在按重量计 40%至 90%的范围内，优选在按重量计 50%至 85%的范围内。基于总的聚合物， $\alpha,\beta$ -不饱和腈的比例或多种  $\alpha,\beta$ -不饱和腈总和的比例通常为按重量计 10%至 60%，优选为按重量计 15%至 50%。在每一种情况下，这些单体的比例总计为按重量计 100%。可以可任选地存在另外的多种三单体 (termonomer)。如果使用，基于总的聚合物，它们通常以按重量计从大于 0%至 40%，优选为按重量计 0.1%至 40%，特别优选为按重量计 1%至 30%的量存在。在这种情况下，相应的一种或多种共轭二烯和/或  $\alpha,\beta$ -不饱和腈的比例由这些另外的三单体的比例代替，其中在每一种情况下，所有单体的比例总计为按重量计 100%。

通过聚合上述单体的丁腈橡胶的制备对于本领域技术人员来说是充分已知的并且在聚合物文献中也做了全面的说明。

可用于本发明目的的丁腈橡胶也可商购获得，例如，作为来自 Lanxess Deutschland GmbH 的商标名 Perbunan<sup>®</sup> and Krynac<sup>®</sup>的商品系列的产品。

在本发明的另一种实施方式中，可以使用已进行一种复分解反应以便降低它们的分子量的丁腈橡胶。这样的复分解反应在本领域是已知的并且例如披露在 WO-A-02/100905 和 WO-A-02/100941 中。

可以依照本发明使用的丁腈橡胶的门尼粘度 (ML 1+4, 100°C) 在从 3 至 75 的范围内，优选在从 5 至 75 的范围内，更优选在从 20

至 75 的范围内, 甚至更优选在从 25 至 75 的范围内, 并且特别优选在从 30 至 50 的范围内。对于这样的丁腈橡胶, 重均分子量  $M_w$  通常在 25,000 – 500,000 的范围, 优选在 200,000 – 500,000 的范围, 更优选在 200,000 – 400,000 的范围。门尼粘度例如为约 34 的一种丁腈橡胶在 35°C 在氯苯中确定的特性粘度为约 1.1 dL/g。使用的丁腈橡胶还具有在范围 1.5-6.0, 优选 1.8-6.0 并且更优选在范围 2.0-4.0 的一种多分散性  $PDI = M_w/M_n$ , 其中  $M_w$  是重均分子量, 而  $M_n$  是数均分子量。门尼粘度的确定依照 ASTM 标准 D 1646 进行。

如果在本发明中使用不同于一种丁腈橡胶的一种聚合物, 该聚合物含有一种或多种共轭二烯和一种或多种其他可共聚单体例如苯乙烯或  $\alpha$ -甲基苯乙烯的重复单元, 则一种或多种共轭二烯的比例通常为按重量计 15% 至小于 100% 并且该一种或多种可共聚单体的比例或其总和的比例为按重量计从大于 0% 至 85%, 其中在每一种情况下所有单体的比例总计为 100%。如果苯乙烯或  $\alpha$ -甲基苯乙烯用作其他可共聚单体类, 则苯乙烯和/或  $\alpha$ -甲基苯乙烯的比例优选为按重量计 15% 至 60%, 而至按重量计 100% 的余下部分由共轭二烯代表。

要用于本发明中的本体形态的含碳碳双键的聚合物可以通过本领域技术人员已知的任何方法进行制备, 如乳液聚合、溶液聚合或本体聚合。

基于二烯烃的聚合物的氢化以本体形态进行。排除了使用有机溶剂, 这在根据现有技术的氢化反应中是通常使用的; 这意味着在实施依照本发明的方法的过程中不存在有机溶剂。根据本发明要氢化的基于二烯烃的聚合物可以为任何颗粒或薄膜的形式。对于颗粒尺寸和形状或薄膜的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; 通常地, 颗粒尺寸或薄膜厚度小于 10 mm, 优选小于 3 mm。

催化剂可通过任何可能的方式例如浸渍或机械混合而引入到基于二烯烃的聚合物中。优选的是可导致催化剂和聚合物的分子混合的任何方法。

根据第一实施方式，例如可以通过任何混合方式来物理地混合催化剂固体与聚合物颗粒，例如，聚合物颗粒和催化剂固体甚至可使用勺 (spoon) 或棒通过一起搅拌催化剂固体和聚合物颗粒而简单地混合。

在另一种实施方式中，有可能使催化剂与要氢化的基于二烯烃的聚合物接触，例如通过将催化剂或一种催化剂溶液加入到一种聚合物溶液中并混合，直至出现催化剂的有效分布和溶解。在催化剂溶解之后，除去溶剂并获得聚合物膜或颗粒，然后使其进行本发明的氢化作用。通常，在这样的混合和溶剂去除操作过程中，将温度控制在从 0 至 30°C 的范围内，优选在从 0 至 10°C 的范围内。取决于样品发生氢化的反应温度，优选不要将以这种方式制备的样品保持太长时间。通常，在氢化之前的样品储存的时间不应太长，当随后的氢化温度在 37-50°C 之间时，优选在大气条件下不远超过 70 小时，并且当氢化温度低于 37°C 时，在大气条件下不远超过 20 小时。然而，如果样品在更低温度下保存和/或防止接触氧气，则在进行氢化之前样品的储存时间可以更长。由于这种样品制备，所以在聚合物氢化工艺之前不会发生氢化催化剂和氢气之间的直接接触。

在第三实施方式中，含铈催化剂通过将聚合物颗粒或膜用该催化剂浸渍而与要氢化的基于二烯烃的聚合物接触。通过使用一种介质如一种有机溶剂或 CO<sub>2</sub>，将催化剂施加至聚合物颗粒或膜。这样的介质不应溶解聚合物并且对于聚合物/催化剂体系也应该是化学惰性的。建议用于浸渍的温度低于 50°C。用于浸渍操作的时间可以是几分钟至 10 小时，取决于颗粒尺寸或膜厚度和浸渍温度以及所使用的介质。在浸渍步骤之后，排放/去除介质并获得一种催化剂浸

渍聚合物膜或颗粒，然后使其进行氢化。同样，取决于样品发生氢化的反应温度，建议不要将以这种方式制备的样品保持太长时间。大体上，当氢化温度在 37-50°C 之间时，这个时间不应远超过 70 小时，并且当氢化温度低于 37°C 时，这个时间不应远超过 20 小时。由于这种样品制备，所以在聚合物氢化工艺之前不会发生氢化催化剂和氢之间的直接接触。

本发明的氢化方法可在装配有调温和搅拌装置的一种合适反应器中进行。根据本发明，要进行氢化的物质（或材料），即含碳碳双键的聚合物和含铱催化剂的组合能够以颗粒或膜使用，其大小可以根据需要通过任何可能方式进行改变，如使用标准切割工具（剪刀或刀具等）或任何形成颗粒的方法。

本发明的氢化方法通常在从 30°C 至 200°C 范围，优选在从 50°C 至 170°C 范围内的温度下实施。

在氢化反应的过程中，将氢气加入到反应器中。本发明的氢化方法通常利用压力为从 0.1 至 20 MPa，优选压力为从 0.5 至 16 MPa 的氢气来实施。氢气优选为基本上纯的。

反应时间通常为约一刻钟（15 分钟）至约 100 小时，取决于操作条件。然而，本发明突出在，如果分别选择条件，则在相当短的反应时间下也有获得优异的氢化度的可能。

当氢化反应达到所希望的程度完成时，可冷却反应容器并排气（vent），并且获得氢化的聚合物。

依照本发明获得的氢化丁腈橡胶的门尼粘度（ML 1+4, 100°C）在 6-150 的范围内，优选在 25 至 100 的范围内，更优选在 35 至 100

的范围内，并且甚至更优选在 39 至 100 的范围内，并且特别优选在 40 至 100 的范围内。

本发明通过以下实例进一步举例说明但不用于限制，其中除非另有具体指明，所有份数和百分数都按重量计。

### 实例

表 1 中列出在这些实例中使用的材料。

**表 1: 材料的规格**

| 材料                                                                                    | 供应商                            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 丁二烯-丙烯腈橡胶 (Krynac <sup>®</sup> 3850), 含有 62%的丁二烯和 38%的丙烯腈, 门尼粘度 (ML 1+4, 100°C) 为约 50 | Lanxess Inc.                   |
| SBS (苯乙烯/丁二烯, ABA 嵌段共聚物), 含有 28%苯乙烯                                                   | Aldrich Chemical Company, Inc. |
| 克勒勃催化剂 (Crabtree's catalyst): [(三环己基膦)(1,5-环辛二烯)(吡啶)六氟磷酸铱(I)] (99%)                   | Strem Chemicals                |
| 氮气 (99.999%)                                                                          | Praxair                        |
| 二氯甲烷 (99.6%)                                                                          | Sigma-Aldrich                  |
| 甲乙酮 (99.8%)                                                                           | Fisher Scientific              |
| 苯 (>99%)                                                                              | EM Science                     |

### 样品 A 的制备:

将 15 g 的上述丁二烯-丙烯腈共聚物溶液 (按重量计 4%, 在二氯甲烷中) 用氮气脱气。将 0.0030 g 克勒勃催化剂 [(三环己基膦)(1,5-环辛二烯)(吡啶)六氟磷酸铱(I)] 放入一个带有可连接至一个真空系统的一个支管 (arm) 的烧瓶中。将该烧瓶浸没在冰水浴中。在将烧瓶用氮气脱气之后, 通过使用一针管 (needle) 将聚合物溶液转移到其中。在克勒勃催化剂溶解之后, 该溶液在真空下干燥约 2 小时。在干燥操作之后, 聚合物样品变为膜状, 并且厚度为约 0.1~2

mm。将该聚合物样品指定为**样品 A**并在表 2 所列条件下用于**实施例 1-6**中的氢化。

#### **样品 B 的制备:**

采用与在样品 A 的制备中所述的相同条件和步骤,只是应用 0.0015 g 的克勒勃催化剂。获得的聚合物样品指定为**样品 B**并在表 2 所列条件下用于**实施例 7-21**中的氢化。

#### **样品 C 的制备:**

采用与在样品 A 的制备中所述的相同条件和步骤,只是应用 0.00075 g 的克勒勃催化剂作为催化剂。获得的聚合物样品指定为**样品 C**并在表 2 所列条件下用于**实施例 22-45**中的氢化。

#### **样品 D 的制备:**

采用与在样品 A 的制备中所述的相同条件和步骤,只是应用 0.00036 g 的克勒勃催化剂作为催化剂。获得的样品指定为**样品 D**并在表 2 所列条件下用于**实施例 46-54**中的氢化。

#### **样品 E 的制备:**

采用与在样品 C 的制备中所述的相同条件和步骤,只是应用 15 g 的 SBS(参见表 1)共聚物溶液(按重量计 4%,在二氯甲烷中)。所述聚合物的极限(bound)苯乙烯含量为 28%。获得的样品指定为**样品 E**并在表 2 所列条件下用于**实施例 55-60**中的氢化。

#### **使用样品 A 的氢化实例**

##### **实例 1**

将一个 300 ml 玻璃衬里的不锈钢高压釜用作反应器,该反应器装配有控温装置、一个搅拌器、一个压力计和一个氢气加入口。将样品 A (如在样品 A 制备中制备的)放入该反应器中并将反应器用氢气脱气。在 80°C 下,施加 1200 psi (8.28 MPa) 的氢气压力达 1.0 小时。之后,使反应器冷却并释放压力,并将聚合物产物从反应器中取出。将该聚合物产物溶解在甲乙酮中并通过红外分析确定氢化度。获得 74.3%的氢化度。

### **实例 2**

采用如在实例 1 中所述的相同步骤和条件,除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 97.3%的氢化度。

### **实例 3**

采用如在实例 1 中所述的相同步骤和条件,除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 99.4%的氢化度。

### **实例 4**

采用如在实例 1 中所述的相同步骤和条件,除外应用 90°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 87.1%的氢化度。

### **实例 5**

采用如在实例 4 中所述的相同步骤和条件,除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 99.3%的氢化度。

### **实例 6**

采用如在实例 4 中所述的相同步骤和条件，除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 99.9%的氢化度。

### 使用样品 B 的氢化实例:

#### 实例 7

采用如在实例 1 中所述的相同步骤和条件，除外使用聚合物样品 B（如在样品 B 的制备中制备的）并施加 400 psi（2.76 MPa）的氢气压力和 100°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 23.4%的氢化度。

#### 实例 8

采用如在实例 7 中所述的相同步骤和条件，除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 53.0%的氢化度。

#### 实例 9

采用如在实例 7 中所述的相同步骤和条件，除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 80.0%的氢化度。

#### 实例 10

采用如在实例 7 中所述的相同步骤和条件，除外应用 800 psi（5.52 MPa）的氢气压力。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 60.2%的氢化度。

#### 实例 11:

采用如在实例 8 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 800 psi (5.52 MPa) 的氢气压力。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 90.0% 的氢化度。

### **实例 12**

采用如在实例 9 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 800 psi (5.52 MPa) 的氢气压力。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 99.2% 的氢化度。

### **实例 13**

采用如在实例 10 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 1200 psi (8.28 MPa) 的氢气压力。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 77.4% 的氢化度。

### **实例 14**

采用如在实例 11 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 1200 psi (8.28 MPa) 的氢气压力。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 99.0% 的氢化度。

### **实例 15**

采用如在实例 12 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 1200 psi (8.28 MPa) 的氢气压力。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 99.8% 的氢化度。

### **实例 16**

采用如在实例 13 中所述的相同步骤和条件，除外应用 80°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 31.3%的氢化度。

### **实例 17**

采用如在实例 14 中所述的相同步骤和条件，除外应用 80°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 60.9%的氢化度。

### **实例 18**

采用如在实例 15 中所述的相同步骤和条件，除外应用 80°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 86.6%的氢化度。

### **实例 19**

采用如在实例 16 中所述的相同步骤和条件，除外应用 90°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 47.0%的氢化度。

### **实例 20**

采用如在实例 17 中所述的相同步骤和条件，除外应用 90°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 75.0%的氢化度。

### **实例 21**

采用如在实例 18 中所述的相同步骤和条件，除外应用 90°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 93.5%的氢化度。

### **使用样品 C 的氢化实例**

### **实例 22**

采用如在实例 19 中所述的相同步骤和条件，除外使用聚合物样品 C（如在样品 C 的制备中制备的）。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 23.1%的氢化度。

### **实例 23**

采用如在实例 22 中所述的相同步骤和条件，除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 56.7%的氢化度。

### **实例 24**

采用如在实例 22 中所述的相同步骤和条件，除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 81.5%的氢化度。

### **实例 25**

采用如在实例 23 中所述的相同步骤和条件，除外应用 100°C 的反应温度和 400 psi 的氢气压力。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得百分之 29.2（29.2%）的氢化度。

### **实例 26**

采用如在实例 25 中所述的相同步骤和条件，除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 53.1%的氢化度。

### **实例 27**

采用如在实例 22 中所述的相同步骤和条件，除外应用 100°C 的反应温度和 800 psi 的氢气压力。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得百分之 34.1（34.1%）的氢化度。

### **实例 28**

采用如在实例 27 述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 64.8%的氢化度。

### **实例 29**

采用如在实例 27 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 87.7%的氢化度。

### **实例 30**

采用如在实例 27 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 1200 psi (8.28 MPa) 的氢气压力。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 52.5%的氢化度。

### **实例 31**

采用如在实例 30 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 85.2%的氢化度。

### **实例 32**

采用如在实例 30 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 96.7%的氢化度。

### **实例 33**

采用如在实例 30 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 120°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 66.3%的氢化度。

### **实例 34**

采用如在实例 33 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 92.0%的氢化度。

### **实例 35**

采用如在实例 33 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 98.2%的氢化度。

### **实例 36**

采用如在实例 30 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 130°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 73.5%的氢化度。

### **实例 37**

采用如在实例 36 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 95.5%的氢化度。

### **实例 38**

采用如在实例 36 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 140°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 79.5%的氢化度。

### **实例 39**

采用如在实例 38 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 95.8%的氢化度。

### **实例 40**

采用如在实例 38 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 150°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 96.1%的氢化度。

### **实例 41**

采用如在实例 40 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 98.4%的氢化度。

### **实例 42**

采用如在实例 40 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 160°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 95.6%的氢化度。

### **实例 43**

采用如在实例 42 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 98.4%的氢化度。

### **实例 44**

采用如在实例 42 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 170°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 93.5%的氢化度。

### **实例 45**

采用如在实例 44 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 98.9%的氢化度。

### **使用样品 D 的氢化实例**

#### **实例 46**

采用如在实例 33 中所述的相同步骤和条件, 除外使用聚合物样品 D (如在样品 D 的制备中制备的)。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 27.5%的氢化度。

### **实例 47**

采用如在实例 46 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 39.4%的氢化度。

### **实例 48**

采用如在实例 47 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得一个 61.1%的氢化度。

### **实例 49**

采用如在实例 46 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 140°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 33.3%的氢化度。

### **实例 50**

采用如在实例 49 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 45.6%的氢化度。

### **实例 51**

采用如在实例 50 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 63.5%的氢化度。

### **实例 52**

采用如在实例 49 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 160°C 的反应温度。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 43.3%的氢化度。

### **实例 53**

采用如在实例 52 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 58.6% 的氢化度。

#### **实例 54**

采用如在实例 53 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中并获得 65.6% 的氢化度。

#### **使用样品 E 的氢化实例:**

#### **实例 55**

采用如在实例 52 中所述的相同步骤和条件, 除外施加 400 psi (2.76 MPa) 的氢气压力和 80°C 的反应温度并采用样品 E。所得聚合物溶解在苯中并获得 92.8% 的氢化度。

#### **实例 56**

采用如在实例 55 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在苯中并获得 96.4% 的氢化度。

#### **实例 57**

采用如在实例 56 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 6.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在苯中并获得 98.5% 的氢化度。

#### **实例 58**

采用如在实例 55 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 100°C 的反应温度。所得聚合物溶解在苯中并获得 98.0% 的氢化度。

#### **实例 59**

采用如在实例 58 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 3.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在苯中并获得 99.4% 的氢化度。

### **实例 60**

采用如在实例 58 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 60°C 的反应温度和 100 psi 的氢气压力。所得聚合物溶解在苯中并获得 54.9% 的氢化度。

### **通过物理混合催化剂固体和聚合物颗粒的氢化实例**

### **实例 61**

将 0.6 g 上述丁二烯-丙烯腈共聚物通过使用剪刀 (scissor) 剪成平均直径为约 1.5 mm 的颗粒。通过用一个勺将聚合物颗粒和催化剂固体一起搅拌, 而将所述聚合物颗粒与 0.0050 g 克勒勃催化剂固体进行物理混合。

将一个 300 ml 玻璃衬里的不锈钢高压釜用作反应器, 该反应器装配有控温装置、一个搅拌器、一个压力计和一个氢气加入口。将催化剂固体和聚合物颗粒的混合物放入该反应器中并将反应器用氢气脱气。在 145°C 下, 施加 500 psi (3.45 MPa) 的氢气压力达 3 小时。之后, 使反应器冷却并释放压力, 并将聚合物产物从反应器中取出。将该聚合物产物溶解在甲乙酮中, 观察到一些不可溶凝胶。并通过红外分析确定可溶部分的氢化度。获得 52.4% 的可溶部分的氢化度。

### **实例 62**

采用如在实例 61 中所述的相同步骤和条件, 除外应用 5.3 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中, 观察到一些不可溶凝胶。

通过红外分析确定可溶部分的氢化度。获得 67.9%的可溶部分的氢化度。

### 实例 63

采用如在实例 62 中所述的相同步骤和条件，除外应用 130°C 的反应温度、1000 psi (6.90 MPa) 的氢气压力和 5.0 小时的反应时间。所得聚合物溶解在甲乙酮中，观察到一些不可溶凝胶。通过红外分析确定可溶部分的氢化度。获得 61.1%的可溶部分的氢化度。

### 实例 64

采用如在实例 63 中所述的相同步骤和条件，除外应用 0.0025 克催化剂。所得聚合物溶解在甲乙酮中，观察到一些不可溶凝胶。通过红外分析确定可溶部分的氢化度。获得 40.2%的可溶部分的氢化度。

实例 1 至 64 的一个总结也在表 2 中给出。

表 2: 各实例的总结

| 实例 | 样品 | 聚合物 | Ir/聚合物<br>[ppm] | 催化剂 /<br>聚 合 物<br>[%b.w.] | P <sub>H2</sub><br>[psi/MPa] | T<br>[°C] | t [h] | HD<br>[%] |
|----|----|-----|-----------------|---------------------------|------------------------------|-----------|-------|-----------|
| 1  | A  | NBR | 1194            | 0.5                       | 1200/8.28                    | 80        | 1.0   | 74.3      |
| 2  |    | NBR | 1194            | 0.5                       | 1200/8.28                    | 80        | 3.0   | 97.3      |
| 3  |    | NBR | 1194            | 0.5                       | 1200/8.28                    | 80        | 6.0   | 99.4      |
| 4  |    | NBR | 1194            | 0.5                       | 1200/8.28                    | 90        | 1.0   | 87.1      |
| 5  |    | NBR | 1194            | 0.5                       | 1200/8.28                    | 90        | 3.0   | 99.3      |
| 6  |    | NBR | 1194            | 0.5                       | 1200/8.28                    | 90        | 6.0   | 99.9      |
| 7  | B  | NBR | 597             | 0.25                      | 400/2.76                     | 100       | 1.0   | 23.4      |
| 8  |    | NBR | 597             | 0.25                      | 400/2.76                     | 100       | 3.0   | 53.0      |
| 9  |    | NBR | 597             | 0.25                      | 400/2.76                     | 100       | 6.0   | 80.0      |
| 10 |    | NBR | 597             | 0.25                      | 800/5.52                     | 100       | 1.0   | 60.2      |
| 11 |    | NBR | 597             | 0.25                      | 800/5.52                     | 100       | 3.0   | 90.0      |
| 12 |    | NBR | 597             | 0.25                      | 800/5.52                     | 100       | 6.0   | 99.2      |
| 13 |    | NBR | 597             | 0.25                      | 1200/8.28                    | 100       | 1.0   | 77.4      |

|    |   |     |     |       |           |     |     |       |
|----|---|-----|-----|-------|-----------|-----|-----|-------|
| 14 |   | NBR | 597 | 0.25  | 1200/8.28 | 100 | 3.0 | 99.0  |
| 15 |   | NBR | 597 | 0.25  | 1200/8.28 | 100 | 6.0 | 99.8  |
| 16 |   | NBR | 597 | 0.25  | 1200/8.28 | 80  | 1.0 | 31.3  |
| 17 |   | NBR | 597 | 0.25  | 1200/8.28 | 80  | 3.0 | 60.9  |
| 18 |   | NBR | 597 | 0.25  | 1200/8.28 | 80  | 6.0 | 86.6  |
| 19 |   | NBR | 597 | 0.25  | 1200/8.28 | 90  | 1.0 | 47.0  |
| 20 |   | NBR | 597 | 0.25  | 1200/8.28 | 90  | 3.0 | 75.0  |
| 21 |   | NBR | 597 | 0.25  | 1200/8.28 | 90  | 6.0 | 93.5  |
| 22 | C | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 90  | 1.0 | 23.1  |
| 23 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 90  | 3.0 | 56.7  |
| 24 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 90  | 6.0 | 81.5  |
| 25 |   | NBR | 299 | 0.125 | 400/2.76  | 100 | 3.0 | 29.2  |
| 26 |   | NBR | 299 | 0.125 | 400/2.76  | 100 | 6.0 | 53.1  |
| 27 |   | NBR | 299 | 0.125 | 800/5.52  | 100 | 1.0 | 34.1  |
| 28 |   | NBR | 299 | 0.125 | 800/5.52  | 100 | 3.0 | 64.8  |
| 29 |   | NBR | 299 | 0.125 | 800/5.52  | 100 | 6.0 | 87.7  |
| 30 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 100 | 1.0 | 52.5  |
| 31 |   | NBR | 299 | 0.005 | 1200/8.28 | 100 | 3.0 | 85.2  |
| 32 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 100 | 6.0 | 96.7  |
| 33 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 120 | 1.0 | 66.3  |
| 34 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 120 | 3.0 | 92.0  |
| 35 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 120 | 6.0 | 98.2  |
| 36 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 130 | 1.0 | 73.5  |
| 37 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 130 | 3.0 | 95.5  |
| 38 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 140 | 1.0 | 79.5  |
| 39 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 140 | 3.0 | 95.8  |
| 40 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 150 | 1.0 | 96.1  |
| 41 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 150 | 3.0 | 98.9  |
| 42 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 160 | 1.0 | 95.6  |
| 43 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 160 | 3.0 | 98.4  |
| 44 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 170 | 1.0 | 93.5  |
| 45 |   | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 170 | 3.0 | 98.9  |
| 46 | D | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 120 | 1.0 | 27.5  |
| 47 |   | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 120 | 3.0 | 39.4  |
| 48 |   | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 120 | 6.0 | 61.1  |
| 49 |   | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 140 | 1.0 | 33.3  |
| 50 |   | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 140 | 3.0 | 45.6  |
| 51 |   | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 140 | 6.0 | 63.5  |
| 52 |   | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 160 | 1.0 | 43.3  |
| 53 |   | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 160 | 3.0 | 58.6  |
| 54 |   | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 160 | 6.0 | 65.6  |
| 55 | E | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76  | 80  | 1.0 | 92.8  |
| 56 |   | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76  | 80  | 3.0 | 96.4  |
| 57 |   | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76  | 80  | 6.0 | 98.5  |
| 58 |   | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76  | 100 | 1.0 | 98.0  |
| 59 |   | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76  | 100 | 3.0 | 99..4 |

|    |                 |     |      |       |           |     |     |      |
|----|-----------------|-----|------|-------|-----------|-----|-----|------|
| 60 |                 | SBS | 299  | 0.125 | 100/0.69  | 60  | 1.0 | 54.9 |
| 61 | 催化剂固体与聚合物颗粒物理混合 | NBR | 1990 | 0.83  | 500/3.45  | 145 | 3.0 | 52.4 |
| 62 |                 | NBR | 1990 | 0.83  | 500/3.45  | 145 | 5.3 | 67.9 |
| 63 |                 | NBR | 1990 | 0.83  | 1000/6.90 | 130 | 5.0 | 61.1 |
| 64 |                 | NBR | 995  | 0.42% | 1000/6.90 | 130 | 5.0 | 40.2 |

- 1 Ir/聚合物：铱金属相对于聚合物的 ppm。
- 2 RT 是指  $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$
- 3 HD：氢化度。