



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101372518 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200810210863. 6

CN 1903900 A, 2007. 01. 31, 全文.

(22) 申请日 2008. 08. 20

审查员 张旭

(30) 优先权数据

07114656. 7 2007. 08. 21 EP

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 克里斯托弗·翁

维尔纳·奥布雷赫特 奥斯卡·努肯

尤利娅·玛丽亚·米勒

(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 李丙林

(51) Int. Cl.

C08C 19/08 (2006. 01)

B01J 31/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1514852 A, 2004. 07. 21, 全文.

EP 1760093 A2, 2007. 03. 07, 全文.

权利要求书 9 页 说明书 20 页

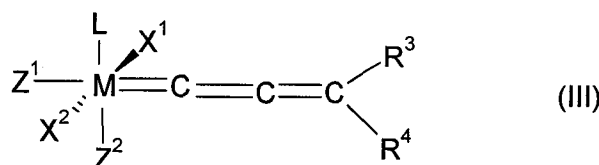
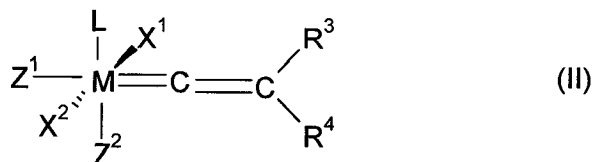
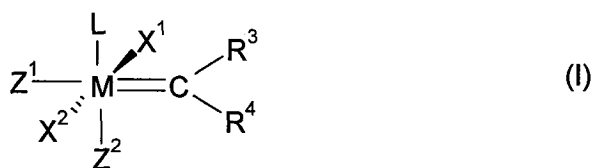
(54) 发明名称

在过渡金属络合催化剂存在下丁腈橡胶的复分解

(57) 摘要

本发明提供了一种在过渡金属络合催化剂存在下丁腈橡胶的复分解,通过复分解进行丁腈橡胶的分子量降解的方法。该方法使用特定的表现增加活性的过渡金属络合催化剂。本发明的催化剂能够以比目前可获得的复分解催化剂更高的活性来催化丁腈橡胶的复分解降解,由此在可比较的贵金属含量下使之有可能增加反应速率并设定降解的丁腈橡胶的较低分子量。

1. 一种用于丁腈橡胶分子量降解的方法,包括在具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂存在下丁腈橡胶的一个复分解反应,



其中

M 是钨或钼,

X¹ 和 X² 是相同或不同的配体,

Z¹ 和 Z² 是相同或不同的并且是中性电子给体配体,

R³ 和 R⁴ 是相同或不同的并且是氢或选自烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、二烷基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基以及烷基亚磺酰基的基团组成的组的一个取代基,其中每一个可以任选地被一个或多个取代基取代,以及

L 是一个配体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用了具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂,在上述通式 (I)-(III) 中,Z¹ 和 Z² 是相同或不同的并且表示可任选取代的杂环基团,其中所有上述基团可以被一个或多个直链或支链烷基,环烷基,烷氧基,卤素,芳基,杂芳基,甲酰基,硝基,含氮杂环类,羧基,烷基羰基,卤代羰基,氨基甲酰基,氨基硫羰基,脲基,硫醛基,氨基,三烷基甲硅烷基以及三烷氧基甲硅烷基取代,其中所有这些取代基又可以依次被一个或多个基团取代。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用了具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂,在上述通式 (I)-(III) 中,Z¹ 和 Z² 是相同或不同的并且表示含氮的可任选取代的杂环类,或其中可替换地 Z¹ 和 Z² 一起表示在一个环状结构的构造下的一个二齿配位体。

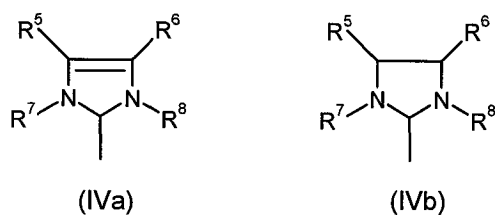
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用了具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂,在上述通式 (I)-(III) 中,所述配体 L 是膦、磺化膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、膦、锑化氢、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚或一个咪唑烷“Im”配体。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中,使用了具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂,在上述通式 (I)-(III) 中,所述配体 L 是一个 C₆-C₂₄-芳基膦、C₁-C₆-烷基膦或 C₃-C₁₀-环烷基膦配体,一个磺化的 C₆-C₂₄-芳基膦或一个磺化的 C₁-C₁₀-烷基膦配体,一

个 C_6-C_{24} -芳基次亚膦酸酯或 C_1-C_{10} -烷基次亚膦酸酯配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基亚膦酸酯或 C_1-C_{10} -烷基亚膦酸酯配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基亚磷酸酯或 C_1-C_{10} -烷基亚磷酸酯配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基肼或 C_1-C_{10} -烷基肼配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基胺或 C_1-C_{10} -烷基胺配体, 一个吡啶配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基亚砷或 C_1-C_{10} -烷基亚砷配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基醚或 C_1-C_{10} -烷基醚配体, 或一个 C_6-C_{24} -芳基酰胺或 C_1-C_{10} -烷基酰胺配体, 其中每一种可以被一个苯基取代, 而所述苯基又可以进而被一个卤素、 C_1-C_5 -烷基基团或 C_1-C_5 -烷氧基基团取代。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 使用了具有通式 (I) 至 (III) 的一种催化剂, 在所述通式 (I)-(III) 中, L 选自由 PPh_3 、 $P(p-Tol)_3$ 、 $P(o-Tol)_3$ 、 $PPh(CH_3)_2$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(p-FC_6H_4)_3$ 、 $P(p-CF_3C_6H_4)_3$ 、 $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(\text{异-}Pr)_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(\text{环戊基})_3$ 、 $P(\text{环己基})_3$ 、以及 $P(\text{新戊基})_3$ 组成的组。

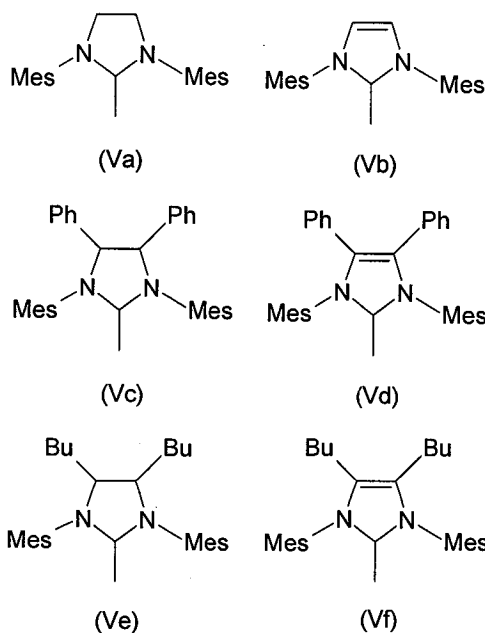
7. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述咪唑烷基团 Im 具有通式 (IVa) 或 (IVb) 的结构,



其中

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 是相同或不同的并且各自是氢, 直链或支链 C_1-C_{30} -烷基, C_3-C_{20} -环烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_2-C_{20} -炔基, C_6-C_{24} -芳基, C_1-C_{20} -羧酸酯, C_1-C_{20} -烷氧基, C_2-C_{20} -链烯氧基, C_2-C_{20} -炔氧基, C_6-C_{20} -芳氧基, C_2-C_{20} -烷氧羰基, C_1-C_{20} -烷硫基, C_6-C_{20} -芳硫基, C_1-C_{20} -烷基磺酰基, C_1-C_{20} -烷基磺酸酯, C_6-C_{20} -芳基磺酸酯, 或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基, 其中上述取代基可以可任选地被一个或多个基团取代, 其中这些上述取代基又可以进而被一种或多种基团取代。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 所述咪唑烷基团 Im 具有化学式 (Va)-(Vf) 的一个结构, 其中在每种情况下 Mes 是 2,4,6-三甲基苯基基团或可替换地在每种情况下是一个 2,6-二异丙基苯基基团,



9. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,使用了具有通式(I)-(III)的一种催化剂,在所述通式(I)-(III)中, R^3 和 R^4 是相同或不同的并且各自是烷基,环烷基,链烯基,炔基,芳基,羧酸酯,烷氧基,链烯氧基,炔氧基,芳氧基,烷氧羰基,烷基氨基,二烷基氨基,烷硫基,芳硫基,烷基磺酰基,或烷基亚磺酰基,其中的每一种可以可任选地被一个或多个取代基取代。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,使用了具有通式(I)-(III)的一种催化剂,在所述通式(I)-(III)中, X^1 和 X^2 是相同或不同的并且表示氢、卤素、拟卤素、直链或支链 C_1-C_{30} -烷基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_6-C_{24} -芳氧基、 C_3-C_{20} -烷基二酮酸酯、 C_6-C_{24} -芳基二酮酸酯、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6-C_{24} -芳基磺酸酯、 C_1-C_{20} -烷基硫醇、 C_6-C_{24} -芳基硫醇、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,使用了具有通式(I)-(III)的一种催化剂,在所述通式(I)-(III)中, X^1 和 X^2 是相同或不同的并且各自是卤素,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 -烷基硫醇, C_6-C_{24} -芳基硫醇, C_6-C_{24} -芳基或 C_1-C_5 -烷基磺酸酯。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中,使用了具有通式(I)-(III)的一种催化剂,在所述通式(I)-(III)中, X^1 和 X^2 各自是卤素, 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), $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$,甲磺酸酯或 CF_3SO_3 。

13. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,使用了具有通式(I)-(III)的一种催化剂,在所述通式(I)-(III)中,

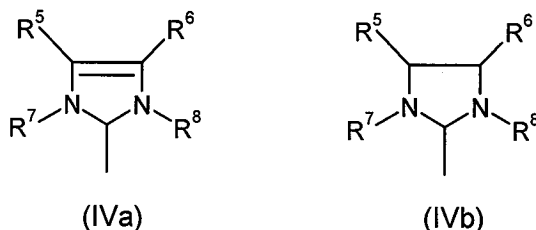
M是钌,

X^1 和 X^2 均为卤素,

Z^1 和 Z^2 是相同或不同的并且表示含有1至4个杂原子的五元或六元单环基团,或由2、3、4或5个上述五元或六元单环基团构成的二环或多环结构,其中所有上述基团可任选地被下述中的一个或多个取代:烷基,环烷基,烷氧基,卤素,芳基,或杂芳基基团,或 Z^1 和 Z^2 一起表示一个二齿配位体,从而形成一个环状结构,

R^3 和 R^4 是相同或不同的并且各自是 C_1-C_{30} -烷基、 C_3-C_{20} -环烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_2-C_{20} -链烯氧基、 C_2-C_{20} -炔氧基、 C_6-C_{24} -芳氧基、 C_2-C_{20} -烷氧羰基、 C_1-C_{30} -烷基氨基、 C_1-C_{30} -烷硫基、 C_6-C_{24} -芳硫基、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基、 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基,其每一种可以可任选地被一个或多个取代基取代,以及

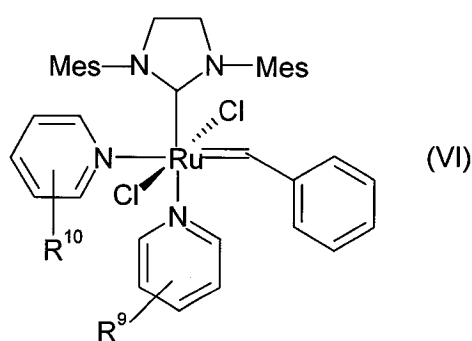
L 具有通式 (IVa) 或 (IVb) 的一个结构,



其中

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 是相同或不同的并且各自是氢、直链或支链 C_1-C_{30} -烷基、 C_3-C_{20} -环烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_2-C_{20} -链烯氧基、 C_2-C_{20} -炔氧基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_2-C_{20} -烷氧羰基、 C_1-C_{20} -烷硫基、 C_6-C_{20} -芳硫基、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基、 C_1-C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6-C_{20} -芳基磺酸酯、或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基,其中的每一种可以可任选地被一个或多个取代基取代。

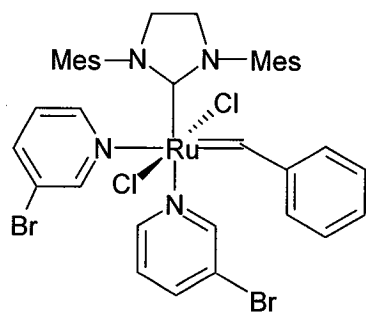
14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用了具有化学式 (VI) 的一种催化剂,



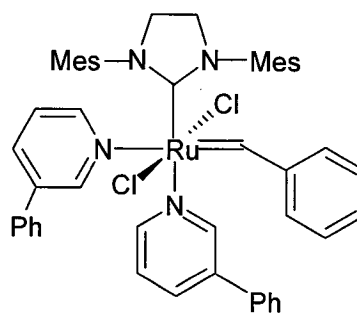
其中

R^9 和 R^{10} 是相同或不同的并且表示卤素,直链或支链 C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 杂烷基, C_1-C_{10} 卤代烷基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_6-C_{24} 芳基, 甲酰, 硝基, 氮杂环类, 羧基, 烷基羰基, 卤代羰基, 氨基甲酰基, 氨基硫羰基, 脲基, 硫醛基, 氨基, 三烷基甲硅烷基以及三烷氧基甲硅烷基。

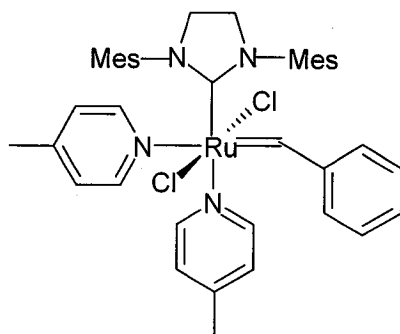
15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用了具有化学式 (VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV)、(XV) 或 (XVI) 的一种催化剂,其中在每种情况下 Mes 是 2,4,6-三甲基苯基基团,



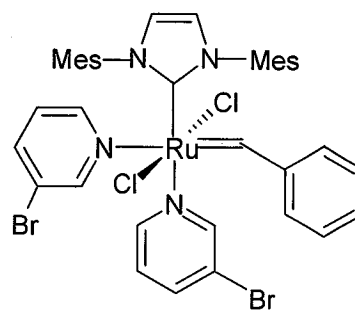
(VII)



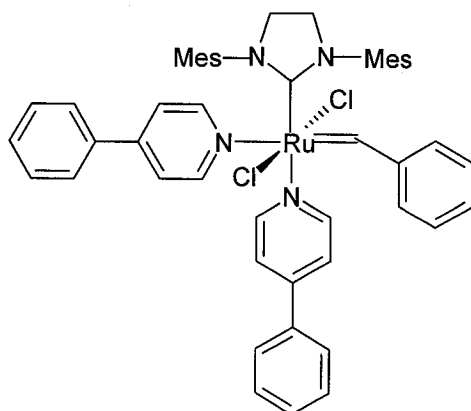
(VIII)



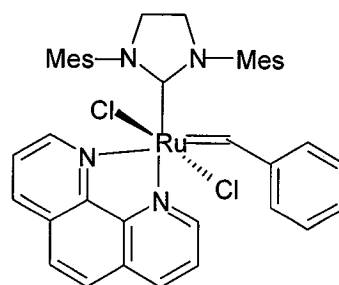
(IX)



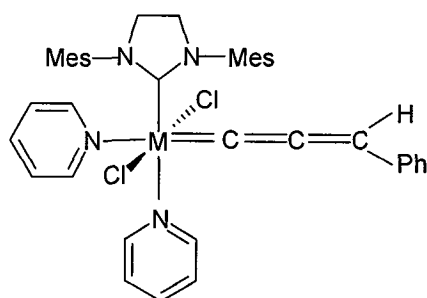
(X)



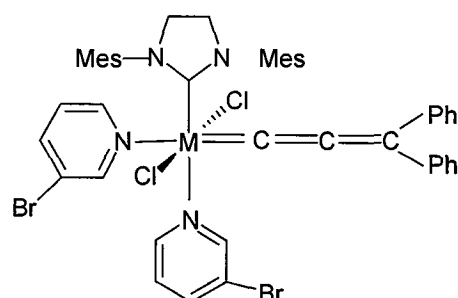
(XI)



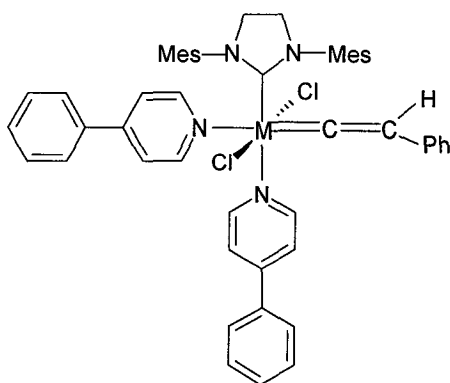
(XII)



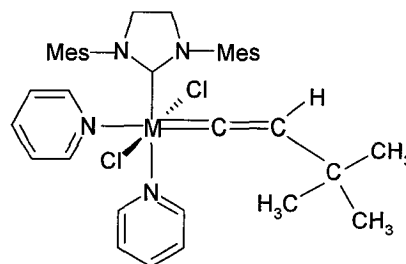
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

16. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,基于所使用的丁腈橡胶,所使用的催化剂的量为从5ppm至1000ppm的贵金属。

17. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,所述方法是在一个共烯烃存在的情况下进行的。

18. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,基于总反应混合物,所述丁腈橡胶在反应混合物中的浓度是在按重量计从1%至20%的范围内。

19. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,所述方法是在从10℃至150℃范围内的温度下进行的。

20. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,进行所述分子量降解的丁腈橡胶是一种共聚物或一种三元共聚物,它包括至少一种共轭二烯、至少一种 α , β -不饱和丁腈、以及可任选地一种或多种另外的在所述复分解反应中可共聚合的单体的多个重复单元。

21. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,使用了一种或多种另外的可共聚合的单体。

22. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,所述丁腈橡胶的复分解反应后接在所述丁腈橡胶中的不饱和C=C双键的一个氢化反应。

23. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述 X^1 和 X^2 是相同或不同的阴离子配体。

24. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述一个或多个取代基为烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团。

25. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述杂环基团为五元或六元单环或二环或多环。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,所述五元或六元单环为含有 1 至 4 个杂原子的芳香族基团。

27. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,所述五元或六元单环为含有 1 至 3 个杂原子的芳香族基团。

28. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,所述五元或六元单环为含有 1 或 2 个杂原子的芳香族基团。

29. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,所述二环或多环为由 2、3、4 或 5 个此类五元或六元单环基团构成的芳香族结构。

30. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述直链或支链烷基为 C_1-C_{20} -烷基, C_1-C_{20} 杂烷基。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其中,所述环烷基为 C_3-C_8 -环烷基。

32. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述烷氧基为 C_1-C_{10} -烷氧基。

33. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述卤素为氯或溴。

34. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用了具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂,在上述通式 (I)-(III) 中, Z^1 和 Z^2 是相同或不同的并且表示可任选取代的杂环基团,其中所有上述基团可以被一个或多个直链或支链烷基,环烷基,烷氧基,卤素, C_6-C_{24} -芳基,杂芳基,甲酰基,硝基,含氮杂环类,羧基,烷基羰基,卤代羰基,氨基甲酰基,氨基硫羰基,脲基,硫醛基,氨基,三烷基甲硅烷基以及三烷氧基甲硅烷基取代,其中所有这些取代基又可以依次被一个或多个基团取代。

35. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用了具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂,在上述通式 (I)-(III) 中, Z^1 和 Z^2 是相同或不同的并且表示可任选取代的杂环基团,其中所有上述基团可以被一个或多个直链或支链烷基,环烷基,烷氧基,卤素,苯基,联苯基,萘基,菲基,蒽基,杂芳基,甲酰基,硝基,含氮杂环类,羧基,烷基羰基,卤代羰基,氨基甲酰基,氨基硫羰基,脲基,硫醛基,氨基,三烷基甲硅烷基以及三烷氧基甲硅烷基取代,其中所有这些取代基又可以依次被一个或多个基团取代。

36. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述杂芳基为 C_5-C_{23} -杂芳基。

37. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述含氮杂环类为吡啶,哌啶或吡嗪。

38. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述烷基羰基为 C_1-C_{20} -烷基羰基。

39. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述一个或多个基团选自自由卤素, C_1-C_5 -烷基, C_1-C_5 -烷氧基以及苯基组成的组。

40. 根据权利要求 39 所述的方法,其中,所述卤素为氟、氯或溴。

41. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,所述杂环类为吡啶,甲基吡啶类,二甲基吡啶类,三甲基吡啶,三氟甲基吡啶,苯基吡啶,氯吡啶类,溴吡啶类,吡嗪,联吡啶,噻啶,吡嗪,吡啶烷,吡咯烷,哌嗪,吡唑,喹啉,嘌呤,吡啶,二咪唑,吡啶甲基亚胺,咪唑烷,吡咯,咪唑或苯基咪唑。

42. 根据权利要求 41 所述的方法,其中,所述甲基吡啶类为 α -、 β -或 γ -甲基吡啶,所述二甲基吡啶类为 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 或 3,5- 二甲基吡啶,所述三甲基吡啶为 2,4,6- 三甲基吡啶,所述氯吡啶类为 2-、3- 或 4- 氯吡啶,所述溴吡啶类为 2-、3- 或 4- 溴吡啶。

43. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,环状结构为芳香族结构。

44. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,所述直链或支链 C_1-C_{30} -烷基为 C_1-C_{20} -烷基,所述 C_3-C_{20} -环烷基为 C_3-C_{10} -环烷基,所述 C_2-C_{20} -链烯基为 C_2-C_{10} -链烯基,所述 C_2-C_{20} -炔基为 C_2-C_{10} -炔基,所述 C_6-C_{24} -芳基为 C_6-C_{14} -芳基,所述 C_1-C_{20} -羧酸酯为 C_1-C_{10} -羧酸酯,所述 C_1-C_{20} -烷氧基为 C_1-C_{10} -烷氧基,所述 C_2-C_{20} -链烯氧基为 C_2-C_{10} -链烯氧基,所述 C_2-C_{20} -炔氧基为 C_2-C_{10} -炔氧基,所述 C_6-C_{20} -芳氧基为 C_6-C_{14} -芳氧基,所述 C_2-C_{20} -烷氧羰基为 C_2-C_{10} -烷氧羰基,所述 C_1-C_{20} -烷硫基为 C_1-C_{10} -烷硫基,所述 C_6-C_{20} -芳硫基为 C_6-C_{14} -芳硫基,所述 C_1-C_{20} -烷基磺酰基为 C_1-C_{10} -烷基-磺酰基,所述 C_1-C_{20} -烷基磺酸酯为 C_1-C_{10} -烷基磺酸酯,所述 C_6-C_{20} -芳基磺酸酯为 C_6-C_{14} -芳基磺酸酯,或所述 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基为 C_1-C_{10} -烷基亚磺酰基。

45. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,所述取代基可以可任选地被直链或支链 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基或 C_6-C_{24} -芳基取代。

46. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,所述一种或多种基团选自自由卤素, C_1-C_5 -烷基, C_1-C_5 -烷氧基以及苯基组成的组。

47. 根据权利要求 46 所述的方法,其中,所述卤素是氯或溴。

48. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中,使用了具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂,在所述通式 (I)-(III) 中, R^3 和 R^4 是相同或不同的并且各自是 C_1-C_{30} -烷基, C_3-C_{20} -环烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_2-C_{20} -炔基, C_6-C_{24} -芳基, C_1-C_{20} -羧酸酯, C_1-C_{20} -烷氧基, C_2-C_{20} -链烯氧基, C_2-C_{20} -炔氧基, C_6-C_{24} -芳氧基, C_2-C_{20} -烷氧羰基, $(C_1-C_{20}$ -烷基) 氨基, 二 $(C_1-C_{20}$ -烷基) 氨基, C_1-C_{30} -烷硫基, C_6-C_{24} -芳硫基, C_1-C_{20} -烷基磺酰基, 或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基基团,其中的每一种可以可任选地被一个或多个取代基取代。

49. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中,使用了具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂,在所述通式 (I)-(III) 中, R^3 和 R^4 是相同或不同的并且各自是 C_1-C_{20} -烷基, C_3-C_8 -环烷基, C_2-C_{16} -链烯基, C_2-C_{16} -炔基, 芳基, 羧酸酯, 烷氧基, 链烯氧基, 炔氧基, 芳氧基, 烷氧羰基, 烷基氨基, 二烷基氨基, 烷硫基, 芳硫基, 烷基磺酰基, 或烷基亚磺酰基,其中的每一种可以可任选地被一个或多个取代基取代。

50. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,所述一个或多个取代基为烷基, 卤素, 烷氧基, 芳基或杂芳基基团。

51. 根据权利要求 11 所述的方法,其中,所述卤素是氟、氯、溴或碘。

52. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述卤素是氯。

53. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述 X^1 和 X^2 均为氯。

54. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述 Z^1 和 Z^2 表示含有 1 至 3 个杂原子的五元或六元单环基团。

55. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述 Z^1 和 Z^2 表示含有 1 或 2 个杂原子的五元或六元单环基团。

56. 根据权利要求 13 所述的方法,其中, Z^1 和 Z^2 是相同或不同的并且表示含有 1 至 4 个杂原子的五元或六元单环基团,或由 2、3、4 或 5 个上述五元或六元单环基团构成的二环或多环结构,其中所有上述基团可任选地被下述中的一个或多个取代: C_1-C_{10} -烷基, C_3-C_8 -环烷基, C_1-C_{10} -烷氧基, 氯或溴, C_6-C_{24} -芳基, 或 C_5-C_{23} 杂芳基基团, 或 Z^1 和 Z^2 一起表示一个

二齿配位体,从而形成一个环状结构。

57. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述 R^3 和 R^4 是相同或不同的并且各自是 C_1-C_{30} -烷基、 C_3-C_{20} -环烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_2-C_{20} -链烯氧基、 C_2-C_{20} -炔氧基、 C_6-C_{24} -芳氧基、 C_2-C_{20} -烷氧羰基、 C_1-C_{30} -烷基氨基、 C_1-C_{30} -烷硫基、 C_6-C_{24} -芳硫基、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基、 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基,其每一种可以可任选地被烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

58. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 是相同或不同的并且各自是氢、直链或支链 C_1-C_{30} -烷基、 C_3-C_{20} -环烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_2-C_{20} -链烯氧基、 C_2-C_{20} -炔氧基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_2-C_{20} -烷氧羰基、 C_1-C_{20} -烷硫基、 C_6-C_{20} -芳硫基、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基、 C_1-C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6-C_{20} -芳基磺酸酯、或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基,其中的每一种可以可任选地被烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

59. 根据权利要求 14 所述的方法,其中,所述 C_6-C_{24} 芳基为苯基,所述氮杂环类为吡啶,哌啶或吡嗪。

60. 根据权利要求 16 所述的方法,其中,所使用的催化剂的量为从 5ppm 至 500ppm 的贵金属。

61. 根据权利要求 16 所述的方法,其中,所使用的催化剂的量为从 5ppm 至 250ppm 的贵金属。

62. 根据权利要求 17 所述的方法,其中,所述共烯烃为一个直链或支链 C_2-C_{16} -烯烃。

63. 根据权利要求 17 所述的方法,其中,所述共烯烃为乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、1-己烯或 1-辛烯。

64. 根据权利要求 18 所述的方法,其中,所述丁腈橡胶在反应混合物中的浓度是在按重量计从 5%至 15%的范围内。

65. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述方法是在从 20°C至 100°C范围内的温度下进行的。

66. 根据权利要求 21 所述的方法,其中,所述可共聚合的单体为 α , β -不饱和一元羧酸或二羧酸类,它们的酯类或酰胺类。

67. 根据权利要求 21 所述的方法,其中,所述可共聚合的单体为富马酸,马来酸,丙烯酸,甲基丙烯酸,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸-2-乙基己酯,甲基丙烯酸-2-乙基己酯,丙烯酸辛酯,(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯或(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯。

在过渡金属络合催化剂存在下丁腈橡胶的复分解

[0001] 本发明涉及在过渡金属络合催化剂存在下通过复分解进行丁腈橡胶的分子量降解的方法。

[0002] 术语丁腈橡胶,为简略起见还称作“NBR”,是指这样的橡胶,它们是至少一种 α , β -不饱和丁腈、至少一种共轭二烯、以及,如果希望的话,一种或多种另外的可共聚合单体的共聚物或三元共聚物。

[0003] 氢化丁腈橡胶,为简略起见还称作“HNBR”,是通过丁腈橡胶的氢化而制得的。因此,在 HNBR 中,共聚二烯单元的 $C=C$ 双键已被完全或部分地氢化。共聚二烯单元的氢化度通常在 50%至 100%的范围内。

[0004] 氢化丁腈橡胶是一种具有非常好的耐热性、优异的耐臭氧和耐化学药品性以及优异的耐油性的特种橡胶。

[0005] HNBR 的上述物理和化学性能与非常好的机械性能,尤其是高耐磨性有关。为此,HNBR 已发现广泛用于各种用途。HNBR 用于,例如,汽车领域中的密封件、软管、运输带以及夹紧元件,还用于炼油(油提取)领域中的定子、油井密封件和阀门密封件,以及用于航空工业、电子工业、机械工程和造船业中的多种部件。

[0006] 商业上可获得的 HNBR 等级通常具有在从 55 至 120 范围内的门尼粘度 (ML1+4,在 100°C 下),这相当于在从约 200000 至 700000 范围内的数均分子量 M_n (确定方法:相对于聚苯乙烯当量的凝胶渗透色谱法 (GPC))。在这里测得的给出了关于分子量分布宽度的信息的多分散指数 PDI ($PDI = M_w/M_n$, 其中 M_w 是重均分子量而 M_n 是数均分子量) 经常是 3 以上。残余双键含量通常在从 1%至 18%的范围内(通过红外光谱测定法确定)。

[0007] 由于相对高的门尼粘度的结果,HNBR 的加工性能受到严重限制。对于许多用途来说,希望具有这样的 HNBR 等级,它具有较低分子量以及由此较低的门尼粘度。这将决定性地改善加工性能。

[0008] 过去已进行了许多尝试,以通过降解来缩短 HNBR 的链长。例如,通过热力学处理(素炼),例如,在轧制机上或在螺杆装置中,可以降低分子量 (EP-A-0419952)。然而,这种热力学降解具有以下缺点:由于部分氧化的结果,官能团如羟基、酮基、羧基以及酯基团被引入分子中,以及此外,聚合物的微结构被显著地改变。

[0009] 长时间以来,借助于已建立的生产方法并不能制备具有低摩尔质量的 HNBR,它对应于在低于 55 范围的门尼粘度 (ML1+4,在 100°C 下) 或约 $M_n < 200000 \text{ g/mol}$ 的数均分子量,这是因为,首先,在 NBR 的氢化过程中会发生门尼粘度的急剧增加,其次,用于氢化的 NBR 原料的摩尔质量不能随意地降低,因为否则在可供使用的工厂中不再能进行综合加工 (work-up),因为产物太粘。在已建立的工厂中可以容易地处理的 NBR 原料的最低门尼粘度为约 30 门尼单位 (ML1+4,在 100°C 下)。利用这种 NBR 原料获得的氢化丁腈橡胶的门尼粘度是在约 55 门尼单位 (ML1+4,在 100°C 下) 的数量级。

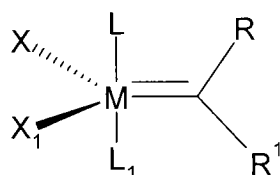
[0010] 在较新的现有技术中,这种问题是通过在氢化前借助于降解至小于 30 门尼单位的门尼粘度 (ML1+4,在 100°C 下) 或 $M_n < 70000 \text{ g/mol}$ 的数均分子量来降低丁腈橡胶的分子量而解决的。这里,分子量的降低是通过其中通常加入低分子量 1- 烯烃的复分解来实现

的。有利地,在与氢化反应相同的溶剂中进行复分解反应,使得在完成降解反应以后并在它经受其后的氢化以前,降解的 NBR 原料不必从溶剂中分离出来。对极性基团,尤其是对腈基团具有耐受性的复分解催化剂用于催化复分解降解反应。

[0011] WO-A-02/100905 和 WO-A-02/100941 描述了一种包括通过烯烃复分解和随后的氢化来降解丁腈橡胶起始聚合物的方法。这里,在第一步骤中,在共烯烃 (coolefin) 和基于钼、钨、钨或钨络合物的特定催化剂存在的情况下使丁腈橡胶反应,并在第二步骤中加以氢化。通过按照 WO-A-02/100941 的这种途径可以获得具有的重均分子量 (M_w) 在 30000 至 250000 的范围内、门尼粘度 (ML1+4, 在 100°C 下) 在 3 至 50 的范围内以及多分散指数 PDI 小于 2.5 的氢化丁腈橡胶。

[0012] 除其他之外,从 WO-A-96/04289 和 WO-A-97/06185,复分解催化剂是已知的。它们具有以下一般结构:

[0013]

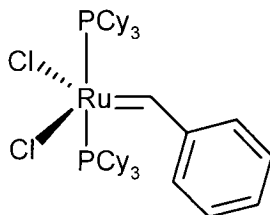


[0014] 其中 M 是钼或钨, R 和 R_1 是具有各种结构变型的有机基团 (organic radical), X 和 X_1 是阴离子配体以及 L 和 L_1 是不带电荷的电子给体。通常的术语“阴离子配体”在关于此类复分解催化剂的文献中用来描述这样的配体,当从金属中心分开考虑时,它们总是带负电荷并具有闭合的电子壳。

[0015] 这样的催化剂适合于闭环复分解反应 (RCM)、交叉复分解反应 (cross-metatheses) (CM) 以及开环复分解反应 (ROMP)。然而,所提及的催化剂并不一定适合于进行丁腈橡胶的降解。

[0016] 利用来自“格鲁布斯 (Grubbs) (I) 催化剂”组的一些催化剂可以成功地进行丁腈橡胶的复分解。适宜的催化剂是,例如,具有特定置换模式 (取代模式, substitution pattern) 的钨催化剂,例如,以下示出的催化剂二 (三环己基膦) 亚苄基二氯化钨。

[0017]



[0018] 格鲁布斯 (I) 催化剂

[0019] 在复分解和氢化以后,丁腈橡胶具有比至今按照现有技术能够制备的氢化丁腈橡胶更低的分子量以及更窄的分子量分布。

[0020] 然而,用于进行复分解的格鲁布斯 (I) 催化剂的量较大。在 WO-A-03/002613 中的实验中,它们是,例如,307ppm 和 61ppm 的 Ru (基于使用的丁腈橡胶)。所需要的反应时间也较长并且降解以后的分子量仍然相对较高 (参见 WO-A-03/002613 的实施例 3, 其中 $M_w = 180000\text{g/mol}$ 以及 $M_n = 71000\text{g/mol}$)。

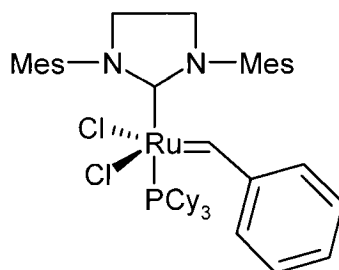
[0021] US2004/0127647A1 描述了基于具有双峰或多峰分子量分布的低分子量 HNBR 橡胶

以及这些橡胶的硫化橡胶的掺合物。为了进行复分解,按照实施例使用了 0.5phr 的格鲁布斯 I 催化剂,它相当于 614ppm 钌(基于所使用的丁腈橡胶)。

[0022] 此外,WO-A-00/71554 披露了一组在本技术领域称作“格鲁布斯 (II) 催化剂”的催化剂。

[0023] 如果这样的“格鲁布斯 (II) 催化剂”,例如,1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基(imidazolidenylidene))(三环己基膦)钌(苯基亚甲基)二氯化物,用于 NBR 复分解,这在没有使用共烯烃的情况下也获得成功(US-A-2004/0132891)。在随后的氢化以后(它优选在相同溶剂中进行),氢化丁腈橡胶比使用格鲁布斯 (I) 型催化剂时具有更低的分子量和更窄的分子量分布(PDI)。因此,就分子量和分子量分布而论,当使用格鲁布斯 II 型催化剂时复分解降解比使用格鲁布斯 I 型催化剂时更有效地进行。然而,此有效的复分解降解所需要的钌的量仍然相对较高。利用格鲁布斯 II 催化剂进行复分解仍然需要较长的反应时间。

[0024]



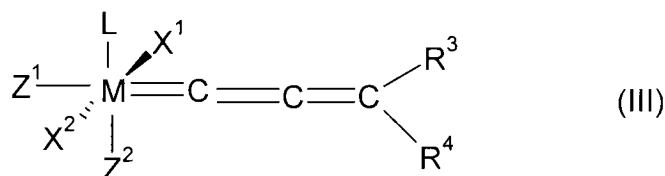
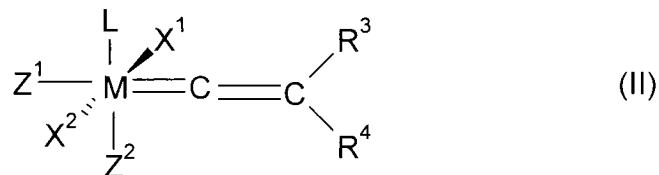
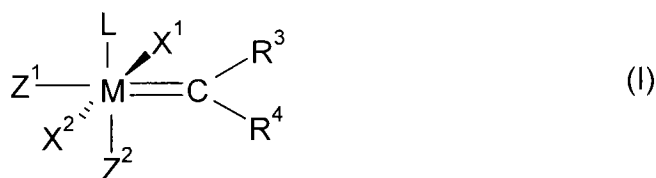
[0025] 格鲁布斯 (II) 催化剂

[0026] 在所有上述用于丁腈橡胶的复分解降解的方法中,为了生产所希望的低分子量丁腈橡胶,必须使用相对大量的催化剂并且需要较长的反应时间。

[0027] 因此,本发明的目的在于提供一种催化剂,它能够以比目前可获得的复分解催化剂更高的活性来催化丁腈橡胶的复分解降解,由此在可比较的贵金属含量下使之有可能增加反应速率并设定降解的丁腈橡胶的较低分子量。

[0028] 本发明提供了一种用于丁腈橡胶的分子量降解的方法,包括在具有通式 (I)-(III) 的一种催化剂存在的情况下丁腈橡胶的一个复分解反应,

[0029]



[0030] 其中

[0031] M 是钨或钼,

[0032] X^1 和 X^2 是相同或不同的配体, 优选阴离子配体,

[0033] Z^1 和 Z^2 是相同或不同的并且是中性的电子给体配体,

[0034] R^3 和 R^4 是相同或不同的并且表示氢或取代基, 所述取代基选自烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、二烷基氨基、烷硫基(烷基硫代)、芳硫基、烷基磺酰基以及烷基亚磺酰基的基团组成的组, 其每一种可以任选被一个或多个取代基(优选烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团)取代, 以及

[0035] L 是一个配体。

[0036] 通式 (I)–(III) 的催化剂原则上是已知的。这类化合物的代表是由 Grubbs 等人在 WO2003/011455A1、Grubbs 等人在 WO2003/087167A2、Organometallics2001, 20, 5314 以及 Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038 中所描述的催化剂。这些催化剂是商业上获得的或可以如在引用文献中的说明加以制备。

[0037] 用于本专利申请的术语“取代的”是指在指定基团或原子上的氢原子已被在每种情况下指定的基团之一所取代, 条件是不超过指定原子的化合价并且该取代导致一种稳定的化合物。

[0038] 对本专利申请和发明来说, 上文或下文以一般术语或以优选范围给出的基团、参数或解释的所有定义可以彼此以任何方式合并, 即, 包括相应的范围和优选范围的组合。

[0039] Z^1 和 Z^2

[0040] 在本发明的方法中, 使用了具有通式 (I)、(II) 以及 (III) 的催化剂, 其中 Z^1 和 Z^2 是相同或不同的配体, 它们是中性的电子给体配体。这样的配体通常是弱配位。通常, 它们表示可任选取代的杂环基团, 这些基团可以具有杂环脂肪族的、杂环不饱和的或杂芳香族的结构。它们可以表示包含 1 至 4 个, 优选 1 至 3 个以及更优选 1 或 2 个杂原子的五元或六元单环基团, 或由 2、3、4 或 5 个这样的五元或六元单环基团构成的二环或多环结构, 其中所有上述基团任选被一个或多个取代基取代。优选地, 上述单环、二环或多环基团具有芳香族

结构。上述单环、二环或多环基团的取代基包括直链或支链烷基,优选 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} 杂烷基,环烷基,优选 C_3-C_8 -环烷基,烷氧基,优选 C_1-C_{10} -烷氧基,卤素,优选氟、氯以及溴,芳基,优选 C_6-C_{24} -芳基、更优选苯基、联苯基、萘基、菲基以及蒽基,杂芳基,优选 C_5-C_{23} -杂芳基,甲酰基,硝基,含氮杂环类,优选吡啶、哌啶和吡嗪,羧基,烷基羰基,优选 C_1-C_{20} -烷基羰基,卤代羰基,氨基甲酰基,氨基硫羰基(thiocarbomoyl),脲基,硫醛基,氨基,三烷基甲硅烷基以及三烷氧基甲硅烷基,其中所有这些上述取代基本身可以被一个或多个优先选自卤素,尤其是氟、氯或溴, C_1-C_5 -烷基, C_1-C_5 -烷氧基以及苯基组成的组的基团依次取代,只要在化学上是合理的和可能的。

[0041] Z^1 和 Z^2 的实例包括但不限于:含氮的可任选取代的杂环如吡啶、甲基吡啶类(α -、 β -、以及 γ -甲基吡啶)、二甲基吡啶类(2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 以及 3,5- 二甲基吡啶)、三甲基吡啶(2,4,6- 三甲基吡啶)、三氟甲基吡啶、苯基吡啶、氯吡啶类(2-、3- 以及 4- 氯吡啶)、溴吡啶类(2-、3- 以及 4- 溴吡啶)、吡嗪、联吡啶、嘧啶、吡嗪、吡啶烷、吡咯烷、哌嗪、吡啶、咪唑、吡啶甲基亚胺(picolyimine)、咪唑烷、吡咯、喹啉、咪唑以及苯基咪唑。

[0042] Z^1 和 Z^2 一起还可以表示一个二齿配位体(bidentate ligand),从而形成环结构,优选芳香族结构。

[0043] L

[0044] 在具有通式(I)、(II) 以及(III) 的催化剂中, L 是一个配体,通常为具有电子给体功能的配体。

[0045] 配体 L 可以是,例如,一个膦、碘化的膦、磷酸酯(盐)、次亚磷酸酯(phosphinite)、亚磷酸酯、膦、铈化氢、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚或咪唑烷(“Im”)配体。

[0046] 优选配体 L 为一个 C_6-C_{24} -芳基膦、 C_1-C_6 -烷基膦或 C_3-C_{10} -环烷基膦的配体,一个碘化的 C_6-C_{24} -芳基膦或一个碘化的 C_1-C_{10} -烷基膦配体,一个 C_6-C_{24} -芳基次亚磷酸酯或 C_1-C_{10} -烷基次亚磷酸酯的配体,一个 C_6-C_{24} -芳基亚磷酸酯或 C_1-C_{10} -烷基亚磷酸酯的配体,一个 C_6-C_{24} -芳基亚磷酸酯或 C_1-C_{10} -烷基亚磷酸酯的配体,一个 C_6-C_{24} -芳基膦或 C_1-C_{10} -烷基膦的配体,一个吡啶配体,一个 C_6-C_{24} -芳基亚砷或 C_1-C_{10} -烷基亚砷的配体,一个 C_6-C_{24} -芳基醚或 C_1-C_{10} -烷基醚的配体,或一个 C_6-C_{24} -芳基酰胺或 C_1-C_{10} -烷基酰胺的配体,其中的每一种可以被一个苯基取代,而苯基可以进而被一个卤素、 C_1-C_5 -烷基基团或 C_1-C_5 -烷氧基基团取代。

[0047] C_6-C_{24} -芳基包括具有 6 至 24 个骨架碳原子的一个芳香族基团。优选的具有 6 至 10 个骨架碳原子的单环、二环或三环碳环芳香族基团是,例如,苯基、联苯基、萘基、菲基以及蒽基。

[0048] C_1-C_6 -烷基是,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1- 甲基丁基、2- 甲基丁基、3- 甲基丁基、新戊基、1- 乙基丙基或正己基。

[0049] C_3-C_{10} -环烷基包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基以及环辛基。

[0050] 关于配体 L 的含义,术语“膦”包括 PR_3 结构,例如, PPh_3 、 $P(p-Tol)_3$ 、 $P(o-Tol)_3$ 、 $PPh(CH_3)_2$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(p-FC_6H_4)_3$ 、 $P(p-CF_3C_6H_4)_3$ 、 $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(异-Pr)_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(环戊基)_3$ 、 $P(环己基)_3$ 、 $P(新戊基)_3$ 以及 $P(新苯基)_3$ 。

[0051] 关于配体 L 的含义, 术语“次亚膦酸酯”包括, 例如, 三苯基次亚膦酸酯、三环己基次亚膦酸酯、三异丙基次亚膦酸酯以及甲基二苯基次亚膦酸酯。

[0052] 关于配体 L 的含义, 术语“亚磷酸酯”包括, 例如, 三苯基亚磷酸酯、三环己基亚磷酸酯、三叔丁基亚磷酸酯、三异丙基亚磷酸酯以及甲基二苯基磷酸酯。

[0053] 关于配体 L 的含义, 术语“锑化氢”包括, 例如, 三苯基锑化氢 (三苯锑)、三环己基锑化氢以及三甲基锑化氢。

[0054] 关于配体 L 的含义, 术语“磺酸酯”包括, 例如, 三氟甲烷磺酸酯、甲苯磺酸酯以及甲磺酸酯 (mesylate)。

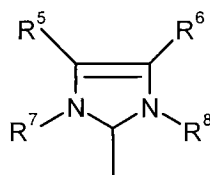
[0055] 关于配体 L 的含义, 术语“亚砷”包括, 例如, $\text{CH}_3\text{S}(=\text{O})\text{CH}_3$ 以及 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ 。

[0056] 关于配体 L 的含义, 术语“硫醚”包括, 例如, CH_3SCH_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 以及四氢噻吩。

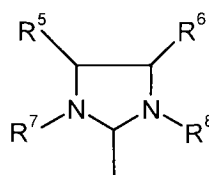
[0057] 关于配体 L 的含义以及在本申请的背景下, 术语“吡啶”将包括基于吡啶的含氮配体以及它们的任何衍生物, 如 (例如) 在 WO-A-03/011455 中所披露的。作为实例, 这将包括: 吡啶、甲基吡啶类 (α -、 β -、以及 γ -甲基吡啶)、二甲基吡啶类 (2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 以及 3,5- 二甲基吡啶)、三甲基吡啶 (2,4,6- 三甲基吡啶)、三氟甲基-吡啶、苯基吡啶、4-(二甲基氨基)吡啶、氯吡啶类、溴吡啶类、硝基吡啶类、喹啉、嘧啶、吡咯、咪唑以及苯基咪唑。

[0058] 咪唑烷基团 (Im) 通常具有通式 (IVa) 或 (IVb) 的一种结构,

[0059]



(IVa)



(IVb)

[0060] 其中

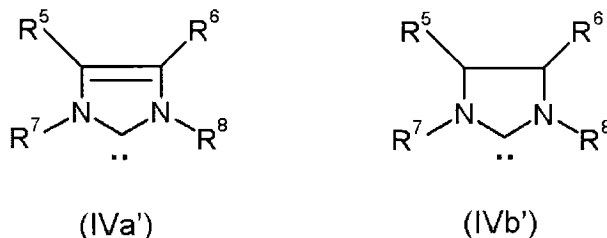
[0061] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 是相同或不同的并且各自是氢, 直链或支链 C_1 - C_{30} -烷基, 优选 C_1 - C_{20} -烷基, C_3 - C_{20} -环烷基, 优选 C_3 - C_{10} -环烷基, C_2 - C_{20} -链烯基, 优选 C_2 - C_{10} -链烯基, C_2 - C_{20} -炔基, 优选 C_2 - C_{10} -炔基, C_6 - C_{24} -芳基, 优选 C_6 - C_{14} -芳基, C_1 - C_{20} -羧酸酯, 优选 C_1 - C_{10} -羧酸酯, C_1 - C_{20} -烷氧基, 优选 C_1 - C_{10} -烷氧基, C_2 - C_{20} -链烯氧基, 优选 C_2 - C_{10} -链烯氧基, C_2 - C_{20} -炔氧基, 优选 C_2 - C_{10} -炔氧基, C_6 - C_{20} -芳氧基, 优选 C_6 - C_{14} -芳氧基, C_2 - C_{20} -烷氧羰基, 优选 C_2 - C_{10} -烷氧羰基, C_1 - C_{20} -烷硫基, 优选 C_1 - C_{10} -烷硫基, C_6 - C_{20} -芳硫基, 优选 C_6 - C_{14} -芳硫基, C_1 - C_{20} -烷基磺酰基, 优选 C_1 - C_{10} -烷基磺酰基, C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯, 优选 C_1 - C_{10} -烷基磺酸酯, C_6 - C_{20} -芳基磺酸酯, 优选 C_6 - C_{14} -芳基磺酸酯, 或 C_1 - C_{20} -烷基亚磺酰基, 优选 C_1 - C_{10} -烷基亚磺酰基。

[0062] 基团 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 中的一种或多种可以彼此独立地并且任选被一种或多种取代基, 优选直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基或 C_6 - C_{24} -芳基取代, 其中这些上述取代基又可以进而被一种或多种基团取代, 这些基团优先选自自由卤素, 尤其是氯或溴、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基以及苯基组成的组。

[0063] 仅为了清楚起见, 特此确认, 如在本申请的通式 (IVa) 和 (IVb) 中描述的结构 (关

于咪唑烷 (“Im”)-基团的结构) 将具有与在关于上述咪唑烷基团的有关文献中经常示出和使用的结构相同的含义, 它在下文描述为结构 (IVa') 和 (IVb') 并且其强调咪唑烷基团的卡宾样结构 (carben-like structure)。这同样适用于结构 (Va)-(Vf), 它以后在本申请中描述并且它也具有卡宾样结构。

[0064]



[0065] 在通式 (I)、(II) 或 (III) 的催化剂的一种优选的具体实施方式中, 存在一个配体 L, 其中 R^5 和 R^6 各自独立地是氢, C_6-C_{24} -芳基, 尤其优选苯基, 直链或支链 C_1-C_{10} -烷基, 尤其优选丙基或丁基, 或一起形成 (同时包括它们结合的碳原子) 一个环烷基或芳基基团, 其中所有上述基团又可以进而被一种或多种选自自由直链或支链 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{24} -芳基组成的组的另外的基团以及选自自由羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧基、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯以及卤素组成的组的官能团取代。

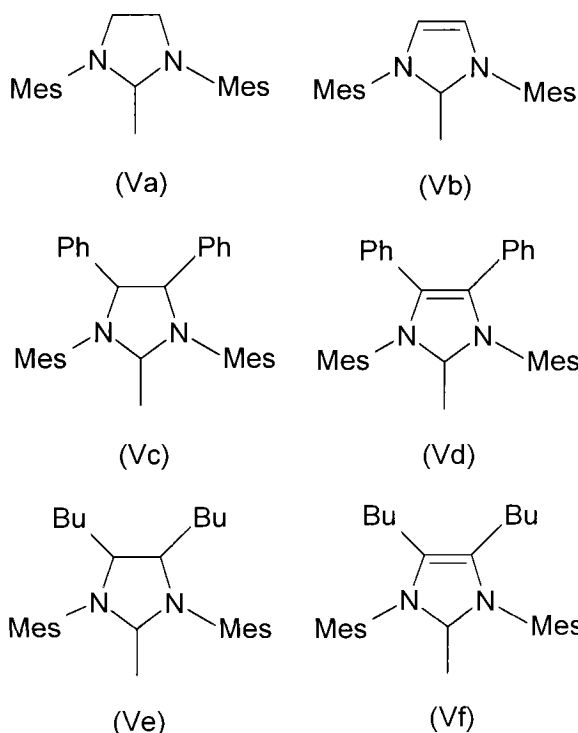
[0066] 在通式 (I)、(II) 或 (III) 的催化剂的一种优选的具体实施方式中, 存在一个配体 L, 其中基团 R^7 和 R^8 是相同或不同的并且各自是直链或支链 C_1-C_{10} -烷基, 特别优选异丙基或新戊基, C_3-C_{10} -环烷基, 优选金刚烷基 (adamantyl), C_6-C_{24} -芳基, 特别优选苯基, C_1-C_{10} -烷基磺酸酯, 特别优选甲烷磺酸酯, C_6-C_{10} -芳基磺酸酯, 特别优选对甲苯磺酸酯。

[0067] 上述提及的作为优选的这些基团 R^7 和 R^8 可以任选被一种或多种官能团取代, 这些官能团选自自由直链或支链 C_1-C_5 -烷基, 尤其是甲基或异丙基, C_1-C_5 -烷氧基, 芳基组成的组的另外的基团以及选自自由羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧基、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯以及卤素组成的组。

[0068] 尤其是, 基团 R^7 和 R^8 是相同或不同的并且各自是异丙基、新戊基、金刚烷基、三甲基苯基或 2,6-二异丙基苯基。

[0069] 特别优选的咪唑烷基团 (Im) 具有结构 (Va)-(Vf), 其中 Mes 在每种情况下是 2,4,6-三甲基苯基基团或可替代地在每种情况下是 2,6-二异丙基苯基基团。

[0070]



[0071] R^3 和 R^4

[0072] 在本发明的方法中,使用了具有通式 (I)、(II) 以及 (III) 的催化剂,其中 R^3 和 R^4 是相同或不同的并且各自是氢或一个取代基,它选自烷基,优选 C_1-C_{30} -烷基,更优选 C_1-C_{20} -烷基,环烷基,优选 C_3-C_{20} -环烷基、更优选 C_3-C_8 -环烷基,链烯基,优选 C_2-C_{20} -链烯基、更优选 C_2-C_{16} -链烯基,炔基,优选 C_2-C_{20} -炔基、更优选 C_2-C_{16} -炔基,芳基,优选 C_6-C_{24} -芳基、更优选苯基、联苯基、萘基、菲基以及蒽基,羧酸酯,优选 C_1-C_{20} -羧酸酯,烷氧基,优选 C_1-C_{20} -烷氧基、更优选 C_1-C_{10} -烷氧基,链烯氧基,优选 C_2-C_{20} -链烯氧基,炔氧基,优选 C_2-C_{20} -炔氧基,芳氧基,优选 C_6-C_{24} -芳氧基,烷氧羰基,优选 C_2-C_{20} -烷氧羰基、更优选 C_2-C_{16} -烷氧羰基,烷基氨基,优选 C_1-C_{20} -烷基氨基,二烷基氨基,优选二 (C_1-C_{20} -烷基) 氨基,烷硫基,优选 C_1-C_{30} -烷硫基、更优选 C_1-C_{20} -烷硫基,芳硫基,优选 C_6-C_{24} -芳硫基,烷基磺酰基,优选 C_1-C_{20} -烷基磺酰基,以及烷基亚磺酰基,优选 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基组成的组,其每一种可以任选被一种或多种包括但不限于烷基,卤素,优选氯或溴,烷氧基,芳基或杂芳基基团的取代基取代。

[0073] 更优选地, R^3 是氢以及 R^4 具有上述除氢以外的含义。

[0074] X^1 和 X^2

[0075] 在本发明的方法中,使用了通式 (I)、(II) 以及 (III) 的催化剂,其中 X^1 和 X^2 是相同或不同的配体,优选阴离子配体。在文献中,在上述复分解催化剂的背景下,通常的术语“阴离子配体”总是指这样的配体,当与金属中心分开考虑时,它们对于一个闭合的电子壳将是带负电荷的。

[0076] 在通式 (I)、(II) 以及 (III) 的催化剂中, X^1 和 X^2 是相同或不同的并且可以是,例如,氢、卤素、拟卤素 (假卤素)、直链或支链 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 (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} -烷基硫醇、 C_6-C_{24} -芳基硫醇、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基。

[0077] 上述基团 X^1 和 X^2 还可以被一种或多种另外的基团取代,例如被卤素,优选氟, C_1-C_{10} -烷基, C_1-C_{10} -烷氧基或 C_6-C_{24} -芳基基团取代,其中后面所述基团本身还可以可任选地依次被一个或多个选自卤素、优选氟、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基以及苯基组成的组的取代基取代。

[0078] 在一种优选的具体实施方式中, X^1 和 X^2 是相同或不同的并且表示卤素,尤其是氟、氯或溴,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 -烷基硫醇, C_6-C_{24} -芳基硫醇, C_6-C_{24} -芳基或 C_1-C_5 -烷基磺酸酯。

[0079] 在一种特别优选的具体实施方式中, X^1 和 X^2 是相同的并且各自是卤素,尤其是氯, 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 (2,4,6-三甲基苯基) 或 CF_3SO_3 (三氟甲烷磺酸酯)。

[0080] 特别优选的是一种根据本发明的使用具有通式 (I)、(II) 或 (III) 的催化剂的方法,其中

[0081] M 是钨,

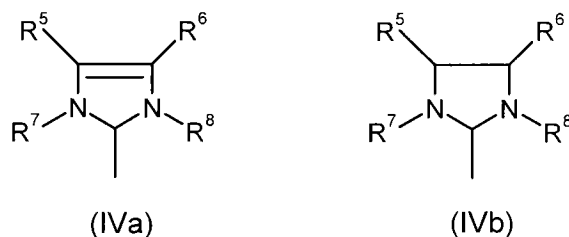
[0082] X^1 和 X^2 均是卤素尤其是均为氯,

[0083] Z^1 和 Z^2 是相同或不同的并且表示五元或六元单环基团,优选芳香族基团,它们包含 1 至 4 个,优选 1 至 3 个,最优选 1 或 2 个杂原子,或二环或多环结构,优选芳香族结构,它们由 2、3、4 或 5 个上述五元或六元单环基团组成,其中所有上述基团任选被一个或多个烷基,优选 C_1-C_{10} -烷基,环烷基,优选 C_3-C_8 -环烷基,烷氧基,优选 C_1-C_{10} -烷氧基,卤素,优选氯或溴,芳基,优选 C_6-C_{24} -芳基,或杂芳基,优选 C_5-C_{23} 杂芳基基团取代,或 Z^1 和 Z^2 一起表示一个二齿配位体,从而形成一个环状结构,优选芳香族结构,

[0084] R_3 和 R_4 是相同或不同的并且各自是氢或是一个取代基,它选自 C_1-C_{30} -烷基、 C_3-C_{20} -环烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_2-C_{20} -链烯氧基、 C_2-C_{20} -炔氧基、 C_6-C_{24} -芳氧基、 C_2-C_{20} -烷氧羰基、 C_1-C_{20} -烷基氨基、二(C_1-C_{20} -烷基)氨基、 C_1-C_{30} -烷硫基、 C_6-C_{24} -芳硫基、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基、以及 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基组成的组,其每一种可以任选被一种或多种取代基取代,上述取代基优选为烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基的基团,以及

[0085] L 具有通式 (IVa) 或 (IVb) 的结构,

[0086]

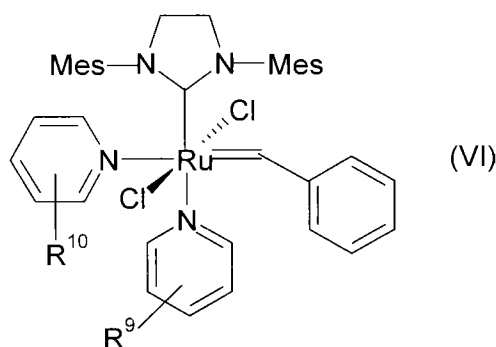


[0087] 其中

[0088] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 是相同或不同的并且各自是氢、直链或支链 C_1-C_{30} -烷基、 C_3-C_{20} -环烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_2-C_{20} -链烯氧基、 C_2-C_{20} -炔氧基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_2-C_{20} -烷氧羰基、 C_1-C_{20} -烷硫基、 C_6-C_{20} -芳硫基、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基、 C_1-C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6-C_{20} -芳基磺酸酯、或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基。

[0089] 属于一般结构式 (I) 的一种特别优选的催化剂是具有化学式 (VI) 的催化剂

[0090]



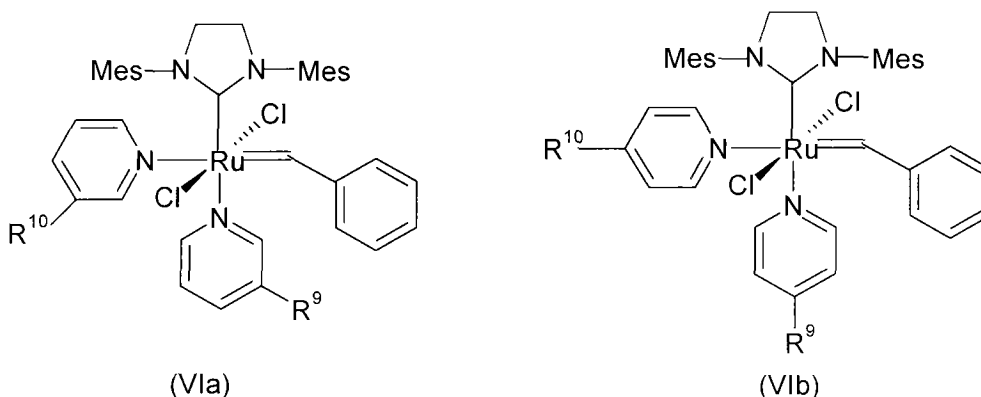
[0091] 其中

[0092] R^9 和 R^{10} 是相同或不同的并且表示卤素, 直链或支链 C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 杂烷基, C_1-C_{10} 卤代烷基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_6-C_{24} 芳基, 优选苯基, 甲酰, 硝基, 含氮杂环, 优选吡啶、哌啶以及吡嗪, 羧基, 烷基羰基, 卤代羰基, 氨基甲酰基, 氨基硫羰基, 脲基, 硫醛基, 氨基, 三烷基甲硅烷基以及三烷氧基甲硅烷基。

[0093] 关于 R^9 和 R^{10} 的含义, 上述烷基、杂烷基、卤代烷基、烷氧基、芳基 (ary)、含氮杂环、烷基羰基、卤代羰基、氨基甲酰基、氨基硫羰基以及氨基基团本身还可以进而任选地被一种或多种取代基取代, 它们选自由卤素, 优选氟、氯、或溴, C_1-C_5 -烷基, C_1-C_5 -烷氧基以及苯基组成的组。

[0094] 在一种特别优选的具体实施方式中, 催化剂 (VI) 具有一般结构式 (VIa) 或 (VIb), 其中 R^9 和 R^{10} 具有和针对结构式 (VI) 给出的相同的含义。

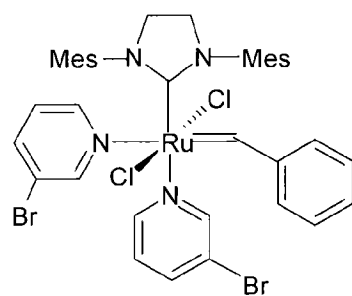
[0095]



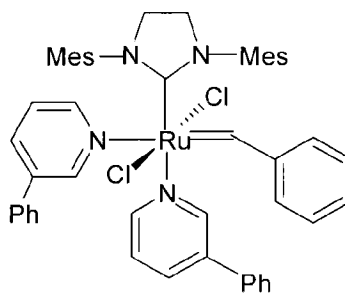
[0096] 在 R^9 和 R^{10} 各自为氢的情况下, 在文献中, 催化剂 (VI) 被称作“格鲁布斯 III 催化剂”。

[0097] 属于一般结构式 (I)-(III) 的进一步适宜的催化剂是那些具有化学式 (VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV)、(XV) 以及 (XVI) 的催化剂, 其中 Mes 在每种情况下都是 2,4,6-三甲基苯基基团。

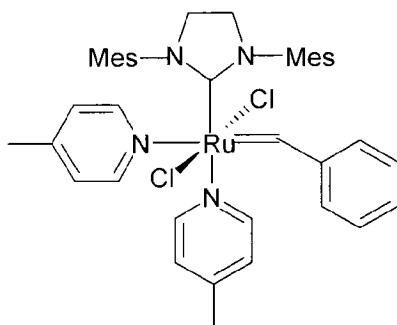
[0098]



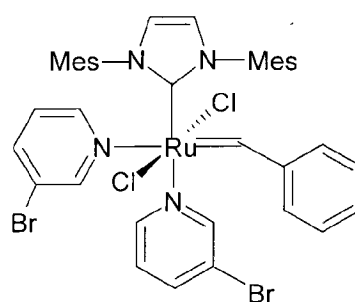
(VII)



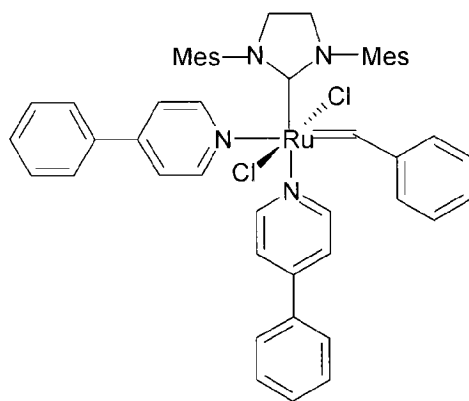
(VIII)



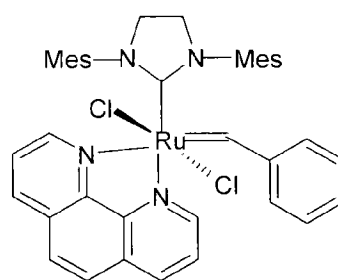
(IX)



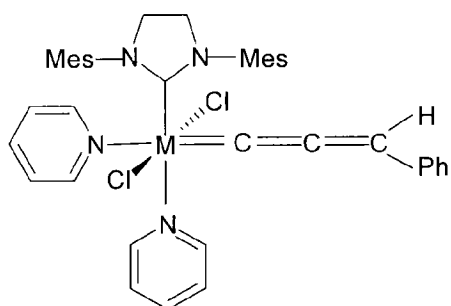
(X)



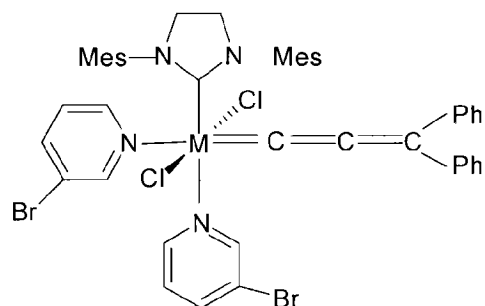
(XI)



(XII)

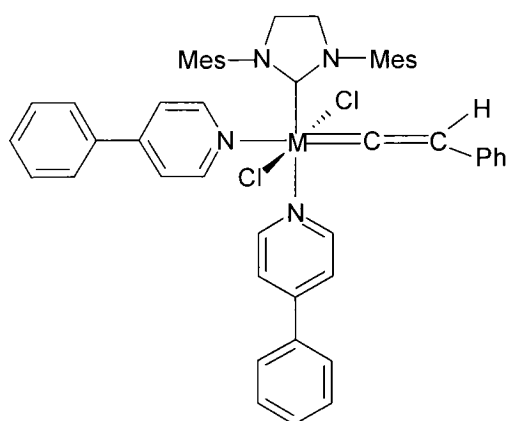


(XIII)

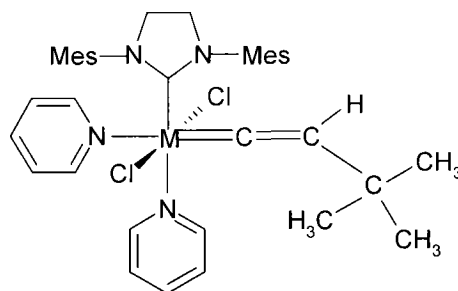


(XIV)

[0099]



(XV)



(XVI)

[0100] 所有上述化学式 (I)-(III) 和 (VI)-(XVI) 的催化剂可以本身用于 NBR 复分解或可以施加于并固定在一个固体载体上。作为固相或载体, 可以使用首先对于复分解的反应混合物是惰性的并且其次不会损害催化剂的活性的材料。可以使用, 例如, 金属类、玻璃、聚合物类、陶瓷、有机聚合物球、无机溶胶-凝胶类、硅石、硅酸盐类、碳酸钙或硫酸钡来固定催化剂。

[0101] 所有上述一般和具体化学式 (I)-(III) 和 (VI)-(XVI) 的催化剂均高度适合于丁腈橡胶的复分解降解。

[0102] 在根据本发明的方法中, 在通式 (I)-(III) 的催化剂存在的情况下, 丁腈橡胶经受复分解降解反应。

[0103] 根据本发明用于复分解的催化剂的量取决于特定催化剂的特性和催化活性。基于所使用的丁腈橡胶, 催化剂的用量为从 5ppm 至 1000ppm 的贵金属, 优选从 5ppm 至 500ppm, 尤其是从 5ppm 至 250ppm。

[0104] 可以在没有共烯烃或在共烯烃存在的情况下进行 NBR 复分解。共烯烃优选为直链或支链 C_2-C_{16} -烯烃。适宜的共烯烃是, 例如, 乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、1-己烯以及 1-辛烯。优选使用 1-己烯或 1-辛烯。如果共烯烃为液体 (如在例如 1-己烯的情况下), 则基于所使用的丁腈橡胶, 共烯烃的量优选在按重量计 0.2-20% 的范围内。如果共烯烃为气体, 如在例如乙烯的情况下, 则选择共烯烃的量使得在室温的反应容器中建立在 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ - $1 \times 10^7 \text{Pa}$ 范围内的压力, 优选在 $5.2 \times 10^5 \text{Pa}$ 至 $4 \times 10^6 \text{Pa}$ 范围内的压力。

[0105] 可以在适宜的溶剂中进行复分解反应, 其中所述溶剂不会使所用的催化剂去活化并且不会以任何其他方式有害地影响反应。优选的溶剂包括但不限于二氯甲烷、苯、甲苯、丁酮、丙酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧杂环己烷以及环己烷。特别优选的溶剂是氯苯。在某些情况下, 当共烯烃本身可以起溶剂的作用时, 例如, 在 1-己烯的情况下, 还可以省略加入另外的溶剂。

[0106] 在复分解的反应混合物中所用的丁腈橡胶的浓度并不是关键的, 但当然必须小心以确保反应混合物的过高粘度和与其有关的混合问题不会有害地影响该反应。基于总反应混合物, NBR 在反应混合物中的浓度优选在按重量计从 1% 至 20% 的范围内, 特别优选在按重量计从 5% 至 15% 的范围内。

[0107] 通常在从 10°C 至 150°C 的范围内, 优选在从 20°C 至 100°C 的范围内温度下进行复分解降解。

[0108] 反应时间取决于许多因素,例如,取决于 NBR 类型、催化剂类型、所用的催化剂浓度以及反应温度。在正常条件下,反应通常在 3 小时内完成。可以通过标准分析方法,例如通过 GPC 测量或通过粘度测定来监测复分解的进展。

[0109] 作为丁腈橡胶 (“NBR”),有可能使用共聚物或三元共聚物,它们包含至少一种共轭二烯的重复单元、至少一种 α , β - 不饱和丁腈以及可任选地一种或多种另外的在复分解反应中可共聚合的单体。

[0110] 可以是具有任何特性的共轭二烯。优选使用 (C_4 - C_6) 共轭二烯。特别优选 1,3- 丁二烯、异戊二烯、2,3- 二甲基丁二烯、戊间二烯或它们的混合物。非常特别优选 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。

[0111] 作为 α , β - 不饱和丁腈,有可能使用任何已知的 α , β - 不饱和丁腈,优选 (C_3 - C_5) α , β - 不饱和丁腈如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈 (ethacrylonitrile) 或它们的混合物。特别优选的是丙烯腈。

[0112] 因此,特别优选的丁腈橡胶是丙烯腈和 1,3- 丁二烯的共聚物。

[0113] 除了共轭二烯和 α , β - 不饱和丁腈之外,还可以使用本领域技术人员已知的一种或多种另外的可共聚合的单体,例如, α , β - 不饱和一元羧酸或二羧酸类、它们的酯类或酰胺类。作为 α , β - 不饱和一元羧酸或二羧酸,优选富马酸、马来酸、丙烯酸以及甲基丙烯酸。作为 α , β - 不饱和羧酸的酯类,优选使用它们的烷基酯类和烷氧基烷基酯类。 α , β - 不饱和羧酸的特别优选的烷基酯类是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸-2- 乙基己酯、甲基丙烯酸-2- 乙基己酯以及丙烯酸辛酯。 α , β - 不饱和羧酸的特别优选的烷氧基烷基酯是 (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。还可以使用烷基酯类 (例如,上文提及的那些烷基酯) 和烷氧基烷基酯类 (例如,具有上文提及的那些形式) 的混合物。

[0114] 在要使用的 NBR 聚合物中的共轭二烯和 α , β - 不饱和丁腈的比例可以在较宽的范围内变化。基于总聚合物,共轭二烯的比例或总和通常在按重量计从 40% 至 90% 的范围内,优选在按重量计从 55% 至 75% 的范围内。基于总聚合物, α , β - 不饱和丁腈的比例或总和通常为按重量计从 10% 至 60%,优选为按重量计从 25% 至 45%。在每种情况下,单体的比例总计为按重量计 100%。基于总聚合物,另外的单体可以以按重量计从 0 至 40%,优选按重量计从 0.1% 至 40%,特别优选按重量计从 1% 至 30% 的量存在。在这种情况下,共轭二烯或二烯类和 / 或 α , β - 不饱和丁腈或腈类的相应比例由另外单体的比例代替,其中在每种情况下所有单体的比例总计为按重量计 100%。

[0115] 通过聚合上述单体来制备丁腈橡胶是本领域技术人员充分已知的并且全面描述在聚合物文献中。

[0116] 对本发明来说可以使用的丁腈橡胶也可以是商业上可获得的,例如,来自 Lanxess Deutschland GmbH 的商品名为 **Perbunan[®]** 和 **Krynac[®]** 产品范围的产品。

[0117] 用于复分解的丁腈橡胶具有 5 至 70, 优选 30 至 50 的门尼粘度 (ML1+4, 在 100°C 下)。这相当于在 50000—500000 范围内,优选在 200000—400000 范围内的重均分子量 M_w 。使用的丁腈橡胶还具有在 1.7—6.0 范围内并且优选在 2.0—3.0 范围内的多分散性 $PDI = M_w/M_n$, 其中 M_w 是重均分子量而 M_n 是数均分子量。

基脲鎓、四乙酰胺、四丁基磷鎓、四苯基磷鎓、二苯基胍鎓、二邻甲苯基胍鎓、丁基二苯基硫、三丁基硫。

[0134] 在通式 (I) 中, A 是带有单、双、或三个电荷的阴离子, 优选来自自由卤化物类、拟卤化物类、配位阴离子、有机酸的阴离子、脂肪族或芳香族磺酸酯类、脂肪族或芳香族硫酸酯类、膦酸酯类、磷酸酯类、硫代磷酸酯类、黄原酸酯类、二硫代氨基甲酸酯类以及非配位阴离子组成的组。

[0135] 优选的卤化物是氟化物、氯化物、溴化物、碘化物, 更优选锂、钠、钾以及铯的氟化物、氯化物、溴化物或碘化物。

[0136] 优选的拟卤化物是, 例如, 三碘化物、叠氮化物 (氮化物, azide)、氰化物、硫氰化物、硫氰酸酯以及卤间化物 (间卤化物, interhalide)。

[0137] 适宜的配阴离子是, 例如, 亚硫酸根 (或盐)、硫酸根 (或盐)、连二亚硫酸根 (或盐)、硫代硫酸根 (或盐)、碳酸根 (或盐)、碳酸氢根 (hydrogencarbonate)、过硫碳酸根 (或盐)、亚硝酸根 (或盐)、硝酸根 (或盐)、高氯酸根 (或盐)、四氟硼酸根 (或盐) (tetrafluoroborate)、四氟铝酸根 (或盐)、六氟磷酸酯、六氟砷酸根 (或盐)、以及六氯锑酸根 (或盐)。

[0138] 有机酸的优选的带有单、双或三个电荷的阴离子是具有 1 至 20 个碳原子的有机羧酸的带有单、双或三个电荷的阴离子。这些有机羧酸可以是饱和的或单不饱和的或多不饱和的。选择的实例是甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、油酸根、软脂酸根 (棕榈酸)、硬脂酸根、叔碳酸根 (versatate)、丙烯酸根、甲基丙烯酸根、巴豆酸根、苯甲酸根、萘碳酸根、草酸根、水杨酸根、对苯二酸根、富马酸根、马来酸根、衣康酸根以及枞酸根。

[0139] 适宜的脂肪族或芳香族磺酸酯是蒽醌 -2- 磺酸酯、苯磺酸酯、苯 -1,3- 二磺酸酯、癸烷 -1- 磺酸酯、十六烷 -1- 磺酸酯、氢醌单磺酸酯、甲基 -4- 甲苯磺酸酯、萘 -1- 磺酸酯、萘 -1,5- 二磺酸酯、甲苯磺酸酯以及甲磺酸酯。

[0140] 适宜的脂肪族或芳香族硫酸酯是, 例如, 十二烷基硫酸酯以及烷基苯硫酸酯类。

[0141] 适宜的膦酸酯类、磷酸酯类以及硫代磷酸酯类是乙烯膦酸酯、乙基膦酸酯、丁基膦酸酯、鲸蜡基膦酸酯、二丁基磷酸酯、二辛基磷酸酯、二丁基二硫代磷酸酯以及二辛基硫代磷酸酯。

[0142] 适宜的脂肪族或芳香族黄原酸酯是乙基黄原酸酯、丁基黄原酸酯、苯基黄原酸酯、苄基黄原酸酯, 等。

[0143] 适宜的脂肪族或芳香族二硫代氨基甲酸酯是二甲基二硫代氨基甲酸酯、二乙基二硫代氨基甲酸酯、二丁基二硫代氨基甲酸酯以及二苄基二硫代氨基甲酸酯。

[0144] 非配位阴离子是, 例如, 四 [五氟苯基] 硼酸根、五 [五氟苯基] 磷酸根、四 [3,5- 三氟甲基苯基] 硼酸根、五 [3,5- 三氟甲基苯基] 磷酸根以及五 [五氟苯基] 环己二烯基的阴离子。

[0145] 根据本发明的复分解降解方法可以后接所获得的降解的丁腈橡胶的一个氢化反应。这能够以本领域技术人员已知的方式进行。

[0146] 可以借助于均匀或不均匀的氢化催化剂来进行氢化。还可以进行原位氢化, 即, 在相同的反应容器中, 在该反应容器中先前已进行复分解降解并且无需分离降解的丁腈橡胶。简单地向反应容器加入氢化催化剂。

[0147] 使用的催化剂通常基于铈、钨或钛,但也可以使用铂、铈、钨、铈、铈、铈、铈或铜,作为金属或优选具有金属化合物的形式(参见,例如,US-A-3,700,637、DE-A-2539132、EP-A-0134023、DE-A-3541689、DE-A-3540918、EP-A-0298386、DE-A-3529252、DE-A-3433392、US-A-4,464,515 以及 US-A-4,503,196)。

[0148] 用于在均相中氢化的适宜催化剂和溶剂在下文加以描述并且还可以从 DE-A-2539132 和 EP-A-0471250 中获知。

[0149] 例如,在含铈或钨的催化剂存在的情况下,可以实现选择氢化。可以使用,例如,具有以下通式的一种催化剂

[0150] $(R^1_m B)_1 MX_n$,

[0151] 其中 M 是钨或铈,基团 R^1 是相同或不同的并且各自是 C_1-C_8 -烷基基团、 C_4-C_8 -环烷基基团、 C_6-C_{15} -芳基基团或 C_7-C_{15} -芳烷基基团。B 是磷、砷、硫或亚砷基团 $S=O$,X 是氢或阴离子,优选卤素并且特别优选氯或溴,1 是 2、3 或 4,m 是 2 或 3 以及 n 是 1、2 或 3,优选 1 或 3。优选的催化剂是三(三苯基膦)氯化铈(I)、三(三苯基膦)氯化铈(III)、三(二甲基亚砷)氯化铈(III)、以及化学式 $(C_6H_5)_3P)_4RhH$ 的四(三苯基膦)氢化铈以及相应的化合物,其中三苯基膦已被三环己基膦完全或部分取代。该催化剂可以少量使用。基于聚合物的重量,在按重量计 0.01-1% 范围内,优选在按重量计 0.03-0.5% 范围内,并且特别是在按重量计 0.1-0.3% 范围内的量是适合的。

[0152] 通常合适的是使用催化剂连同一种助催化剂,它是具有化学式 $R^1_m B$ 的配体,其中 R^1 、m 以及 B 具有上述针对催化剂给出的含义。优选地,m 是 3,B 是磷以及基团 R^1 可以是相同或不同的。优选具有三烷基、三环烷基、三芳基、三芳烷基、二芳基-单烷基、二芳基-单环烷基、二烷基-单芳基、二烷基-单环烷基、二环烷基-单芳基或二环烷基-单芳基基团的助催化剂。

[0153] 助催化剂的实例可以在例如,US-A-4,631,315 中找到。一种优选的助催化剂是三苯基膦。基于待氢化的丁腈橡胶的重量,助催化剂优选的用量在按重量计 0.3-5% 的范围内,优选在按重量计 0.5-4% 的范围内。此外,含铈催化剂与助催化剂的重量比优选在从 1:3 至 1:55 的范围内,更优选在从 1:5 至 1:45 的范围内。基于 100 重量份的待氢化的丁腈橡胶,每 100 重量份的待氢化的丁腈橡胶,适合使用从 0.1 至 33 重量份的助催化剂,优选从 0.5 至 20 重量份并且非常特别优选从 1 至 5 重量份,尤其是大于 2 份但少于 5 重量份的助催化剂。

[0154] 按照 US-A-6,683,136,这种氢化的实际实施是本领域技术人员充分已知的。通常在溶剂如甲苯或一氯苯中,在从 100°C 至 150°C 范围的温度下以及从 50 至 150 巴范围的压力下用氢处理待氢化的丁腈橡胶从 2 至 10 小时,来进行上述氢化。

[0155] 对本发明来说,氢化是在起始丁腈橡胶中存在的双键反应到至少 50%,优选 70-100%,特别优选 80-100% 的程度。

[0156] 当使用多相催化剂时,这些催化剂通常是基于钨的载体上的催化剂(负载催化剂),它们,例如,支撑(负担)在碳、硅石、碳酸钙或硫酸钡上。

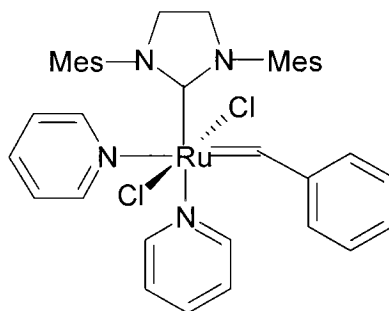
[0157] 实例

[0158] 在以下实例中,表明了相同钨用量的每种情况下,根据本发明的催化剂的复分解活性都高于使用格鲁布斯 II 催化剂时的复分解活性。

[0159] 使用了以下催化剂：

[0160] “格鲁布斯 III 催化剂”（根据本发明）：

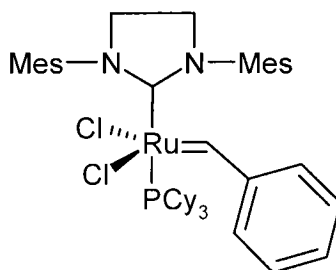
[0161]



[0162] 借助于在 Grubbs 等人, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41 (21), 4035 中概述的制备方法制备了格鲁布斯 III 催化剂。

[0163] 格鲁布斯 II 催化剂（比较）：

[0164]



[0165] 格鲁布斯 II 催化剂由 Materia (Pasadena/California) 生产。

[0166] 使用来自 Lanxess Deutschland GmbH 的丁腈橡胶 **Perbunan®** NT3435 进行下述降解反应。这种丁腈橡胶具有下述特性：

[0167] 丙烯腈含量：按重量计 35%

[0168] 门尼粘度 (ML1+4, 在 100℃ 下)：34 门尼单位

[0169] 残余水分含量：按重量计 1.8%

[0170] M_w ：240000g/mol

[0171] M_n ：100000g/mol

[0172] PDI (M_w/M_n)：2.4

[0173] 在下文中, 为简略起见, 这种丁腈橡胶被称作 NBR。

[0174] 所进行的复分解反应的总体描述

[0175] 在每种情况下, 使用 293.3 克的氯苯（在下文中称作“MCB”/ 来自 Aldrich）来进行复分解降解, 其中在使用前氯苯已被蒸馏并借助于在室温下使氩气通过它使其变成惰性的。在室温下经 10 小时将 40 克的 NBR 溶解在其中。在每种情况下, 将 0.8 克 (2phr) 的 1-己烯加入到含 NBR 的溶液中并且搅拌混合物 30 分钟以使它均化。

[0176] 在室温下, 使用在以下表中指定的原材料量来进行复分解反应。

[0177] 在每种情况下, 在室温和氩气下, 将含 Ru 催化剂溶解在 20 克的 MCB 中。在制备催化剂溶液以后, 立即将催化剂溶液加入在 MCB 中的 NBR 溶液。在下表中指定的反应时间以后, 在每种情况下, 从反应溶液中取约 5ml 并立即与约 0.2ml 的乙基乙烯基醚混合以中止反

应并且随后用 5ml 的 DMAc (来自 Aldrich 的 N, N-二甲基乙酰胺) 进行稀释。在每种情况下, 将 2ml 的溶液放置在 GPC 瓶中并用 DMAc 稀释至 3ml。在进行 GPC 分析以前, 在每种情况下, 借助于由聚四氟乙烯 (Chromafil PTFE 0.2 μm ; 来自 Machery-Nagel) 制成的 0.2 μm 注射过滤器对溶液进行过滤。随后利用 Waters 仪器 (Mod. 510) 进行 GPC 分析。利用来自 Polymer Laboratories 的四种柱的组合进行该分析: 1) PLgel 5 μm Mixed-C, 300 $\times$ 7.5mm, 2) PLgel 5 μm Mixed-C, 300 $\times$ 7.5mm, 3) PLgel 3 μm Mixed-E, 300 $\times$ 7.5mm, 以及 4) PLgel 3 μm Mixed-E, 300 $\times$ 7.5mm。

[0178] 利用来自 Polymer Standards Services 的直链的聚(甲基丙烯酸甲酯)来校准 GPC 柱。来自 Waters (Waters 410) 的 RI 检测器用作检测器。使用 70°C 下的 DMAc 作为洗脱液并以 0.5ml/min 的流率进行分析。利用来自 Millenium 的软件评估了 GPC 曲线。

[0179] 借助于 GPC 分析测定了初始 NBR 橡胶(降解以前)和降解的丁腈橡胶的以下特性:

[0180] M_w [kg/mol]: 重均摩尔质量

[0181] M_n [kg/mol]: 数均摩尔质量

[0182] PDI: 摩尔质量分布 (M_w/M_n) 的宽度

[0183] 实例系列 1-3:

[0184] 在 2phr 的 1-己烯存在的情况下, “格鲁布斯 III 催化剂”与“格鲁布斯 II 催化剂”的活性比较。

[0185] 在实例系列 1 和 2 中, 在两种钌含量 (23ppm 和 57ppm) 下, 比较了“格鲁布斯 III 催化剂”和“格鲁布斯 II 催化剂”的活性。利用 2.0phr 的 1-己烯进行了这些活性比较。

[0186] 实例 1.1 (根据本发明)

[0187] 使用 23ppm 的钌和 2.0phr 的 1-己烯的“格鲁布斯 III 催化剂”

[0188]

NBR	“格鲁布斯 III 催化剂”			1-己烯		温度
量[g]	量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	量[g]	量[phr]	[°C]
40	80	0.02	23	0.8	2.0	23

[0189]

分析数据	“格鲁布斯 III 催化剂”反应时间[min]		
	0	15	60
M_w [kg/mol]	240	150	144
M_n [kg/mol]	100	71	72
PDI	2.4	2.1	2.0

[0190] 在实例 1.1 中获得的降解的丁腈橡胶是无凝胶的。

[0191] 实例 1.2 (比较)

[0192] 使用了 23ppm 的钌和 2.0phr 的 1-己烯的“格鲁布斯 II 催化剂”

[0193]

NBR	“格鲁布斯 II 催化剂”			1-己烯		温度
量[g]	量[mg]	量[phr]	Ru [ppm]	[g]	[phr]	[°C]
40	80	0.02	23	0.8	2.0	23

[0194]

分析数据	“格鲁布斯 II 催化剂”反应时间[min]		
	0	15	90
M_w [kg/mol]	240	204	168
M_n [kg/mol]	100	70	62
PDI	2.4	2.9	2.7

[0195] 在实例 1.1 和 1.2 中分子量 M_w 降低的比较表明,在钌用量为 23ppm 时,“格鲁布斯 III 催化剂”的活性显著高于“格鲁布斯 II 催化剂”的活性。类似地,与“格鲁布斯 II 催化剂”相比,用“格鲁布斯 III 催化剂”进行的那些实例中所得到的聚合物的多分散性显著更窄。

[0196] 实例 2.1 (根据本发明)

[0197] 使用 57ppm 的钌以及 2.0phr 的 1-己烯的“格鲁布斯 III 催化剂”

[0198]

NBR	“格鲁布斯 III 催化剂”			1-己烯		温度
量[g]	量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	量[g]	量[phr]	[°C]
40	200	0.05	57	0.8	2.0	23

[0199]

分析数据	“格鲁布斯 III 催化剂”反应时间[min]		
	0	15	90
M_w [kg/mol]	240	39	36
M_n [kg/mol]	100	21	20
PDI	2.4	1.8	1.8

[0200] 在实例 2.1 中获得的降解的丁腈橡胶是无凝胶的。

[0201] 实例 2.2 (根据本发明)

[0202] 使用 57ppm 的钌和 2.0phr 的 1-己烯的“格鲁布斯 II 催化剂”

[0203]

NBR	“格鲁布斯 II 催化剂”(MW=848.97 g/mol)			1-己烯		温度
量[g]	量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	量[g]	量[phr]	[°C]
40	200	0.05	57	0.8	2.0	23

[0204]

分析数据	“格鲁布斯 II 催化剂”反应时间[min]		
	0	30	90
M_w [kg/mol]	240	176	65
M_n [kg/mol]	100	64	33
PDI	2.4	2.7	1.9

[0205] 实例 3 的“格鲁布斯 III 催化剂”与“格鲁布斯 II 催化剂”（其中加载 57ppm 钨）的比较表明，在相同反应时间的情况下，和使用“格鲁布斯 II 催化剂”时相比，当使用“格鲁布斯 III 催化剂”时分子量 M_w 会更低。相对于所得到的聚合物的多分散性也观测到这种现象。