

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 8/04 (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822320.9

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1309743C

[22] 申请日 2002.9.6 [21] 申请号 02822320.9

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 10 [33] US [31] 60/317,979

[86] 国际申请 PCT/NL2002/000580 2002. 9. 6

[87] 国际公布 WO2003/022893 英 2003. 3. 20

[85] 进入国家阶段日期 2004. 5. 10

[73] 专利权人 日本端翁株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 J·W·贝特 C·D·伦纳德

[56] 参考文献

EP0500650A 1992. 11. 25

JP55-036222A 1980. 3. 13

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限公司

代理人 肖善强

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

用于生产氢化聚合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于不饱和聚合物加氢的方法，其包括对含有肼、氧化剂和催化剂的反应混合物中的不饱和聚合物的加氢，和从该氢化聚合物中减少或消除剩余的游离肼，通过使反应混合物与一种能够吸附和/或吸收肼的固体的吸附剂和/或吸收剂材料接触，由此从反应混合物中减少或消除剩余的游离肼。此吸附剂和/或吸收剂选自活性炭、炭黑、硅酸盐、白垩、滑石或包含过渡金属的固体。

1. 一种用于不饱和聚合物加氢的方法，其包括对含有胂、氧化剂和催化剂的反应混合物中的不饱和聚合物的加氢，和从该氢化聚合物中减少或消除剩余的游离胂，特征在于：在加氢之后且在将氢化聚合物从反应混合物分离之前，通过使反应混合物与一种能够吸附和/或吸收胂的固体的吸附剂和/或吸收剂材料接触，来从反应混合物中减少或消除剩余的游离胂。

2. 权利要求 1 的方法，特征在于所述的吸附剂和/或吸收剂材料选自活性炭、炭黑、硅酸盐、白垩或滑石。

3. 权利要求 2 的方法，特征在于所述的吸附剂和/或吸收剂材料为活性炭或炭黑。

4. 权利要求 1 的方法，特征在于所述的吸附剂和/或吸收剂材料是包含过渡金属的固体。

5. 权利要求 1 的方法，特征在于所述的吸附剂和/或吸收剂材料被添加至反应混合物。

6. 权利要求 1 的方法，特征在于添加以 100 重量份的氢化聚合物为基础为 0.0001-10 重量份的吸附剂和/或吸收剂材料。

7. 权利要求 5-6 任何一项的方法，特征在于不从氢化聚合物中分离所述的吸附剂和/或吸收剂材料，而是使其进一步与氢化聚合物混合。

8. 权利要求 7 的方法，特征在于使用以 100 重量份的氢化聚合物为基础为 10-100 重量份的额外的吸附剂和/或吸收剂材料。

9. 权利要求 1 的方法，特征在于所述的氢化聚合物为胶乳形式的。

10. 权利要求 1 的方法，特征在于所述的不饱和聚合物是丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)。

11. 权利要求 1 的方法，特征在于所述的加氢是在包含周期体系族 13 元素的催化剂的存在下而进行的。

用于生产氢化聚合物的方法

本发明涉及一种用于不饱和聚合物加氢的方法，其包括对含有肼、氧化剂和催化剂的反应混合物中的不饱和聚合物的加氢，和从该氢化聚合物中减少或消除剩余的游离肼。

市场上已经有不同形式的氢化聚合物。实例有氢化丁腈橡胶，其在高温下耐氧化降解以及在耐腐蚀性环境方面有优势。这些氢化丁腈橡胶已在皮带、密封件、垫圈和胶管的制造中得到应用。

在 US-A-5302696 中描述了一种用于对丁腈橡胶加氢和将剩余的游离肼减至最少的方法。首先在金属离子引发剂存在下用肼和过氧化物对胶乳形式的聚合物加氢，随后使剩余的游离肼与一种选自异氰酸酯、烯化氧、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、酮、醛、丙烯腈及其混合物的肼清除剂接触。此方法的缺点为必须使用有毒和/或昂贵的有机试剂来减少剩余的游离肼。这些有机试剂及它们与肼的反应产物作为污染物而残留在聚合物和/或水相中。

对于大多数应用，优选的是从氢化聚合物中减少或消除肼的量。从氢化聚合物中减少或消除剩余的游离肼提供降低了毒性的混合物。

本发明的目的是在不使用有毒或昂贵的有机试剂的情况下，通过减少或消除剩余的游离肼，来为生产不含或含有减少了的量的肼的氢化聚合物提供一种可选择的方法。本发明方法的进一步的目的是提供一种生态更安全的方法。本发明的另一目的是提供一种更经济及快速的方法。

如果通过与一种能够吸附和/或吸收肼的固体的吸附剂和/或吸收剂材料接触来从反应混合物中减少或消除剩余的游离肼，会令人惊奇地达到这些目的。进一步的优点是该方法更快且更经济，原因在于需要较少的作为氧化剂的过氧化氢来除去剩余的肼，这导致较短的批次时间。另一个优点是如果过氧化氢被用作氧化剂，通过使用上述的颗粒状固体的吸附剂和/或吸收剂，同样可以完全地或显著地减少剩余的过氧化氢。

本发明的吸附剂和/或吸收剂的实例有炭黑、硅酸盐、白垩或滑石，例如在 Hofmann 的《橡胶技术手册》，Hanser 出版社，慕尼黑维

也纳纽约, 1996, 4.4.3 章, 282-291 页中所描述的。炭黑的实例为例如在该手册 285 页的表 4.2 中所描述的。其它有用的吸附剂和/或吸收剂的实例有活性炭, 典型地所有商业上可得到的活性炭品级均可以应用于本发明的方法中。同样有用的为水不溶性的金属氢氧化物或金属氧化物, 其包含化合物例如 TiO_2 、 ZrO_2 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。还可以使用以上所述吸附剂和/或吸收剂的混合物。本发明的方法中优选使用活性炭或炭黑。更优选为使用炭黑。

可以通过在吸附剂和/或吸收剂与氢化聚合物的接触之前使其与过渡金属化合物接触, 来形成一种包含过渡金属的固体以进一步增加该吸附剂和/或吸收剂的活性。过渡金属化合物的实例有 TiCl_4 、 CuCl_2 、 CuSO_4 、 FeSO_4 、 FeCl_3 或 VCl_4 。这样可以更快速地降低剩余的游离胂含量。

通过使用这些吸附剂和/或吸收剂, 可以将剩余的游离胂降低至小于 10ppm。优选可以将剩余的游离胂降低至小于 5ppm。更优选至小于 1ppm。

根据本发明的方法, 优选的是在加氢后将氢化聚合物从反应混合物分离之前, 使吸附剂和/或吸收剂与反应混合物接触。

可以用不同的方法使含有氢化聚合物的反应混合物与吸附剂和/或吸收剂接触。可以将吸附剂和/或吸收剂添加到反应混合物, 或可以使反应混合物穿过包含该吸附剂和/或吸收剂的固定床。固定床的一个实例是由活性炭填充的柱, 如水的净化操作中所应用的。

在将吸附剂和/或吸收剂添加到含有氢化聚合物的反应混合物的情形下, 可以使用以 100 重量份的氢化聚合物为基础为例如 0.0001-10 重量份的吸附剂和/或吸收剂。优选使用以 100 重量份的氢化聚合物为基础的 0.001-1 重量份。更优选使用以 100 重量份的氢化聚合物为基础的 0.01-0.1 重量份。吸附剂和/或吸收剂可以在混合物中存在 0.01-10 小时, 优选 0.1-1 小时。在吸附和/或吸收了剩余的游离胂之后, 可以通过已知的方法例如过滤或离心分离来从反应混合物分离吸附剂和/或吸收剂。

在一个优选的实施方案中, 不从氢化聚合物中分离吸附剂和/或吸收剂, 而是在整理过程中将其例如作为补强填充剂进一步与氢化聚合物混合。在此情况下可以向氢化聚合物添加额外的吸附剂和/或吸收

剂。例如可以额外地添加以 100 重量份的氢化聚合物为基础为 10-100 重量份的吸附剂和/或吸收剂。这样可以将游离剩余肼的减少与母料的生产相结合。优选使用炭黑作为吸附剂和/或吸收剂以便生产炭黑母料。

优选本发明的方法中所使用的不饱和聚合物为胶乳形式的。在加氢反应后可以从胶乳中分离氢化聚合物。适宜的分离工艺的实例有凝聚或汽提。尤其凝聚为一种适宜的方法，因为可以使用标准工艺，例如将一种酸或盐添加到聚合物的水分散体。可以使用例如硫酸镁-、氯化钙-或硫酸铝的水溶液。

本发明的方法中有用的不饱和聚合物例如包含 5-100%重量的共轭双烯单体单元和 95-0%重量的烯键式不饱和单体单元。共轭双烯单体单元的实例有 1, 3-丁二烯、2, 3-二甲基丁二烯、异戊二烯和 1, 3-戊二烯。优选为使用 1, 3-丁二烯。烯键式不饱和单体单元的实例包括不饱和腈例如丙烯腈和甲基丙烯腈，单乙烯基芳香烃例如苯乙烯、(邻-, 间-和对-)烷基苯乙烯，二乙烯基芳香烃例如二乙烯基苯，二链烯基芳香族化合物例如二异丙烯基苯，不饱和羧酸及其酯例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、衣康酸、马来酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、2-乙基己基丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯。优选使用不饱和腈作为烯键式不饱和单体，更优选为使用丙烯腈。

本发明的方法中有用的适宜的不饱和聚合物的实例有聚丁二烯、聚异戊二烯、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、天然橡胶、丁二烯-异戊二烯橡胶和丁二烯、丙烯腈及丙烯酸丁酯或丙烯酸的三元聚合物。

优选地，本发明的方法所使用的不饱和聚合物包含 50-80%重量的共轭双烯单体单元和 20-50%重量的含不饱和氰基的单体单元，更优选地，60-70%重量的共轭双烯单体单元和 30-40%重量的含不饱和氰基的单体单元。优选在本发明的方法中使用丙烯腈-丁二烯(NBR)共聚物。

不饱和聚合物可以由任何的制备方法制备，例如乳液聚合、溶液聚合或本体聚合。优选的是以含水乳液聚合方法来制备不饱和聚合物，因为这样直接产生胶乳形式的聚合物。胶乳形式的不饱和聚合物可以直接加氢。胶乳的聚合物含量可以为 1 至 70 重量%，优选为 5 至 40 重量%。

US-A-5442009 中给出了有关胶乳形式的不饱和聚合物加氢方法的说明。

本发明的方法中所使用的肼可以直接添加，但也可以使用一种释放肼的化合物例如水合肼、乙酸肼、硫酸肼或盐酸肼。优选使用肼或水合肼。肼例如以相对于聚合物链中的双键为 0.1:1 至 100:1 的摩尔比率存在。此比率优选在 0.8:1 和 5:1 之间，最优选在 0.9:1 和 2:1 之间。

本发明的方法中适宜的氧化剂实例有空气、氧、臭氧、过氧化物、过氧化氢、碘、碘酸盐、次氯酸盐及相似化合物。特别适宜的氧化剂选自过氧化物和过氧化氢。最优选使用过氧化氢。氧化剂例如以相对于碳-碳双键为 0.1:1 至 100:1 的摩尔比率存在。此比率优选在 0.8:1 和 5:1 之间，更优选在 0.9:1 和 2:1 之间。

加氢过程是在催化剂的存在下进行的。适宜的催化剂为包含元素周期表中族 13 元素的化合物，此周期表依据最新的 IUPAC 命名法则刊印于 1986-1987 的第 67 版《化学和物理手册》封面里，WO-A-0009576 中对这些元素有描述。甚至更优选此催化剂选自硼酸盐、过氧硼酸盐和硼酸 (H_3BO_3)。最优选为使用硼酸。

本领域的技术人员可以容易地确定，在本发明的方法中相对于肼的水平必须使用多少摩尔比率的上述催化剂。

原则上可以自由地选择用于加氢反应的肼、氧化剂和催化剂的添加顺序。然而，优选为在添加肼之后以这样的方式将氧化剂添加至反应混合物，使得当加氢反应进行时氧化剂的浓度保持较低。最优选为在加氢期间将肼和过氧化氢同时添加至胶乳。

加氢反应可以不连续以及连续地进行。可以使用闭合式或敞开式的容器。

氢化度等于 $(A/B) \times 100\%$ ，其中 A 是由于加氢反应而被饱和的双链的量，而 B 是双链的初始的量。本发明的方法所产生的聚合物其氢化度为例如超过 60%。氢化度优选为高于 80%。此方法显著适宜于制备氢化度为超过 80% 的聚合物。

加氢反应的温度可以在 0°C - 250°C 之间；优选在 20°C - 150°C 之间；更优选在 30°C - 80°C 之间。

加氢时间例如从 1 分钟至 24 小时。加氢时间优选为 1-12 小时。

本发明的氢化聚合物可以包含添加剂，例如稳定剂，其选自自由基稳定剂、酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂、二氢喹啉衍生物、苯并咪唑衍生物及茶胺衍生物。此氢化聚合物可以例如还包含增强纤维或第二聚合物。

本发明的氢化聚合物可以例如注射模制以形成模制产品。模制产品的实例有将要被固定在发动机室中的汽车部件，其中氢化聚合物有很好的表现。

本发明的方法将在以下的实施例中得到详细阐述，虽然本方法并不受限于此。

试验 A

按照与 NL-A-1012554 的实施例 A 中所描述的相似步骤制备氢化丁腈橡胶胶乳。在强烈的搅拌下用氯化钙的饱和水溶液将此胶乳样品沉淀。用 aquamerck 胂试验来确定该胶乳乳清的胂含量。胂的含量为 40ppm。

经过于 50℃ 加热一个小时及相似的沉淀过程之后该胶乳乳清包含 40ppm 的胂。

经过于 50℃ 加热两个小时及相似的沉淀过程之后该胶乳乳清包含 40ppm 的胂。

实施例 I

将试验 A 中所制备的 100 克胶乳与由 Norit 提供的 0.1 克 CA-1 Ⓢ 活性炭混合，并于 50℃ 搅拌一个小时。一个小时后按照与试验 A 中相似的方法沉淀该氢化聚合物。胂的水平已降低至 3ppm。

实施例 II

重复实施例 I，区别在于在凝聚之前，将该氢化聚合物与每 100 克胶乳 0.1 克的由 Norit 提供的 SA Super 活性炭混合。按照与试验 A 中相似的方法沉淀后，胂的水平已降低至 3ppm。

实施例 III

重复实施例 I，区别在于将该氢化聚合物与由 Norit 提供的 0.01 克 CA-1 Ⓢ 活性炭混合。两个小时后按照与试验 A 中相似的方法沉淀该氢化聚合物。胂的水平已降低至 6ppm。

实施例 IV

重复实施例 I，区别在于将该氢化聚合物与由 Norit 提供的 0.01

克 SA Super 活性炭混合。两个小时后按照与试验 A 中相似的方法沉淀该氢化聚合物。胂的水平已降低至 7ppm。

实施例 V

重复实施例 I，区别在于将氢化聚合物与 1 克 SRF 772® 炭黑混合。一个小时后按照与试验 A 中相似的方法沉淀该氢化聚合物。胂的水平已降低至 5ppm。

从上述的实施例可以看出，通过使用活性炭或炭黑，可以在相对短的时间内显著地降低胂的水平。