



(10) 授权公告号 CN 112449643 B

(45) 授权公告日 2023.03.14

(21) 申请号 201980048645.3

(22) 申请日 2019.07.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112449643 A

(43) 申请公布日 2021.03.05

(66) 本国优先权数据
PCT/CN2018/096628 2018.07.23 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.01.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/068382 2019.07.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/020630 EN 2020.01.30

(73) 专利权人 阿朗新科德国有限责任公司
地址 德国多尔马根

(72) 发明人 柳庆春 魏真理
卡罗拉·施奈德斯

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
专利代理师 李杰

(51) Int.Cl.
C08C 19/02 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2013160470 A1, 2013.10.31
EP 2027919 A2, 2009.02.25
EP 0298386 A2, 1989.01.11
US 5208296 A, 1993.05.04
WO 2006066394 A1, 2006.06.29

审查员 裴少平

权利要求书7页 说明书24页

(54) 发明名称

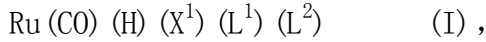
丁腈橡胶的氢化

(57) 摘要

本发明涉及一种用于在包含含有NHC-配体的Ru-络合物催化剂和特定氢化增强剂的特定络合物催化剂体系的存在下选择性地且高效地氢化丁腈橡胶的新的方法。

1. 一种用于制备部分或完全氢化的丁腈橡胶的方法,其特征在于,使溶液中的丁腈橡胶在包含小于1重量%的水的无水溶剂中在至少一种催化剂体系的存在下进行氢化,并且其中所述催化剂体系包含以下组分:

(A) 具有通式 (I) 的Ru-N-杂环碳烯-催化剂



以及

(B) 选自由以下各项组成的组的氢化增强剂:CaCl₂、柠檬酸、四氟硼酸二乙醚、抗坏血酸和三氯(苯基)硅烷或它们的混合物,

并且其中,在式 (I) 中,

X¹是选自以下各项的阴离子配体:氢、卤素、拟卤素、直链或支链的C₁-C₃₀-烷基、C₆-C₂₄-芳基、C₁-C₂₀-烷氧基、C₆-C₂₄-芳氧基、C₃-C₂₀-烷基二酮酸酯基、C₆-C₂₄-芳基二酮酸酯基、C₁-C₂₀-羧酸酯基、C₁-C₂₀-烷基磺酸酯基、C₆-C₂₄-芳基磺酸酯基、C₁-C₂₀-烷基巯基、C₆-C₂₄-芳基巯基、C₁-C₂₀-烷基磺酰基或C₁-C₂₀-烷基亚磺酰基,并且其中所有上述部分是未取代的,或者是被一个或多个选自以下各项的另外的取代基取代的:卤素、C₁-C₁₀-烷基、C₁-C₁₀-烷氧基或C₆-C₂₄-芳基,并且其中这些取代基也可以进而被一个或多个选自自由以下各项组成的组的取代基取代:卤素、C₁-C₅-烷基、C₁-C₅-烷氧基和苯基;

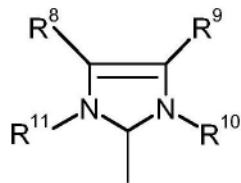
并且其中

L¹和L²表示相同或不同的N-杂环碳烯配体,或

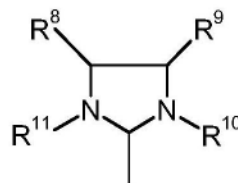
L¹表示选自由以下各项组成的组的配体:膦、磺化膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、砷化氢、锑化氢、醚、胺、酰胺、磺酸酯、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚、腈和异腈,并且

L²表示N-杂环碳烯配体,

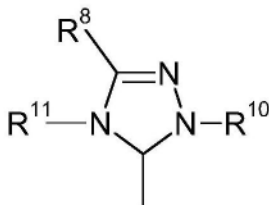
并且其中该N-杂环碳烯配体具有对应于通式 (IIa) 至 (IIe) 的结构:



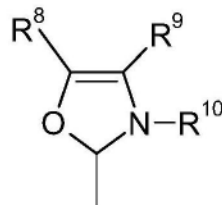
(IIa)



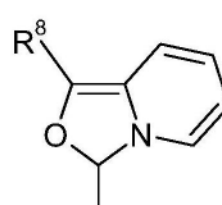
(IIb)



(IIc)



(IIId)



(IIe)

其中

R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹是相同或不同的,并且表示氢、直链或支链的C₁-C₃₀-烷基、C₃-C₂₀-环烷基、C₂-C₂₀-烯基、C₂-C₂₀-炔基、C₆-C₂₄-芳基、C₇-C₂₅-烷芳基、C₂-C₂₀杂芳基、C₂-C₂₀杂环基、C₁-C₂₀-烷氧基、C₂-C₂₀-烯氧基、C₂-C₂₀-炔氧基、C₆-C₂₀-芳氧基、C₂-C₂₀-烷氧基羰基、C₁-C₂₀-烷硫

基、 C_6-C_{20} -芳硫基、 $-Si(R)_3$ 、 $-O-Si(R)_3$ 、 $-O-C(=O)R$ 、 $C(=O)R$ 、 $-C(=O)N(R)_2$ 、 $-NR-C(=O)-N(R)_2$ 、 $-SO_2N(R)_2$ 、 $-S(=O)R$ 、 $-S(=O)_2R$ 、 $-O-S(=O)_2R$ 、卤素、硝基或氰基；其中在涉及 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 的含义的所有以上情况中，基团R是相同或不同的并且表示氢、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并且其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、和 R^{11} 中的一个或多个能够彼此独立地被一个或多个选自以下项的取代基取代：直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{20} 杂环基，以及选自由以下各项组成的组的官能团：羟基、巯基、硫酸基、酮基、醛基、酯基、醚基、胺基、亚胺基、酰胺基、硝基、羧酸基、二硫化物基团、碳酸酯基、异氰酸酯基、碳二亚胺基、烷氧羰基、氨基甲酸酯基和卤素，其中这些上述取代基在化学上可能的程度上可以进而被一个或多个选自由以下各项组成的组的取代基取代：卤素、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基和苯基。

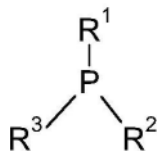
2. 根据权利要求1所述的方法，其中， L^1 表示选自由以下各项组成的组的配体：膦、磺化膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、砷化氢、锑化氢、醚、胺、酰胺、磺酸酯、亚砷、羧基、亚硝酸基、吡啶、硫醚、腈和异腈。

3. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，氢化增强剂(B)的量为基于所用的该丁腈橡胶的从0.01至1.0phr。

4. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，Ru-N-杂环碳烯-催化剂的量为基于所用的该丁腈橡胶的从0.01phr至1.00phr的范围内。

5. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，氢化增强剂(B)的量为基于所用的该丁腈橡胶的0.044至0.556phr，并且Ru-N-杂环碳烯-催化剂的量为基于所用的该丁腈橡胶的从0.035phr至0.3phr的范围内。

6. 根据权利要求1或2所述的方法，其中， L^1 表示具有通式(II f)的膦：



(II f)

其中， R^1 、 R^2 和 R^3 是相同或不同的，表示甲基、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、正己基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、 C_1-C_{20} 烷氧基、苯基、联苯基、萘基、菲基、蒽基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、 C_6-C_{20} 芳氧基、在环中具有至少一个杂原子的 C_2-C_{20} 杂芳基、在环中具有至少一个杂原子的 C_2-C_{20} 杂环基或卤素。

7. 根据权利要求1或2所述的方法，其中， L^1 选自由以下各项组成的组： PPh_3 、 $P(p-Tol)_3$ 、 $P(o-Tol)_3$ 、 $PPh(CH_3)_2$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(p-FC_6H_4)_3$ 、 $P(p-CF_3C_6H_4)_3$ 、 $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(异丙基)_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(环戊基)_3$ 、 $P(环己基)_3$ 、 $P(新戊基)_3$ 或 $P(新苯基)_3$ ，其中Ph意指苯基，并且Tol意指甲苯基。

8. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，该N-杂环碳烯配体具有对应于通式(IIa)至(IIe)的结构，其中

R^8 和 R^9 是相同或不同的，并且表示氢、 C_6-C_{24} -芳基、直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基或者与它们所结合的碳原子一起形成环烷基或芳基结构，并且

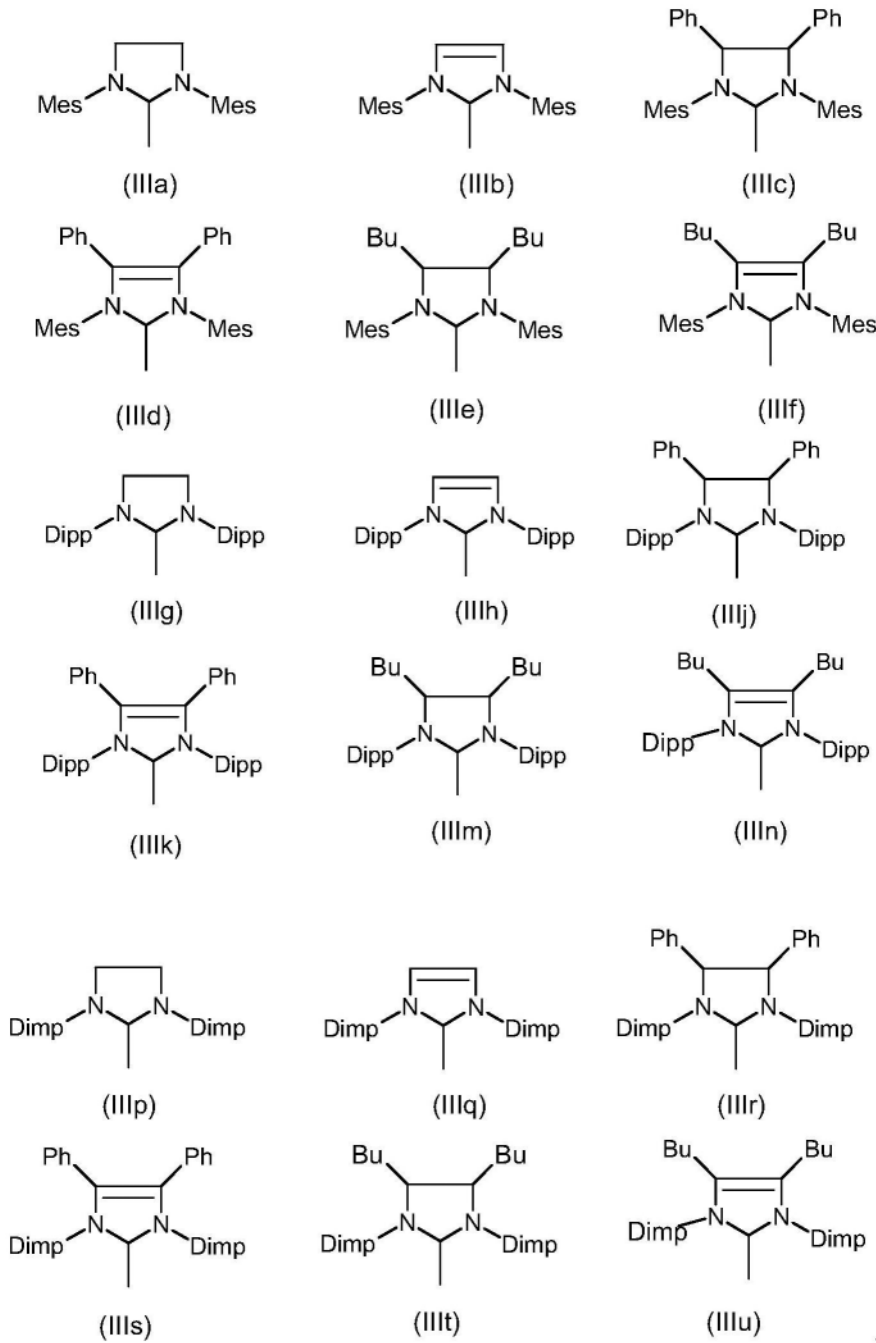
R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的,并且表示直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_{10} -环烷基、取代或未取代的 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{10} -烷基磺酸酯基或 C_6-C_{10} -芳基磺酸酯基。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,该N-杂环碳烯配体具有对应于通式(IIa)至(IIe)的结构,其中

R^8 和 R^9 是相同或不同的,并且表示氢、苯基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或者与它们所结合的碳原子一起形成至多10个碳原子的环烷基或具有至多24个碳原子的芳基结构,并且

R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的,并且表示异丙基、新戊基、金刚烷基、苯基、2,6-二异丙基苯基、2,6-二甲基苯基或2,4,6-三甲基苯基。

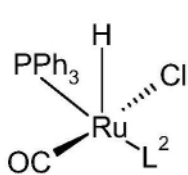
10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,该N-杂环碳烯配体具有对应于式(IIIa)至(IIIu)的结构:



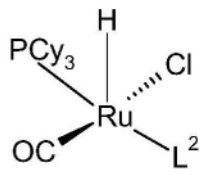
其中“Ph”在每种情况下意指苯基，“Bu”意指正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基，“Mes”在每种情况下表示2,4,6-三甲基苯基，“Dipp”在所有情况下意指2,6-二异丙基苯基并且“Dimp”意指2,6-二甲基苯基。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中, X^1 表示氢、氟、氯、溴、碘、拟卤素、直链或支链的 C_1-C_5 -烷基、 C_6-C_{14} -芳基、 C_1-C_5 -烷氧基、苯氧基、 C_3-C_{20} -烷基二酮酸酯基、 C_6-C_{24} -芳基二酮酸酯基、苯甲酸酯基、 C_1-C_5 -烷基磺酸酯基、 C_6-C_{14} -芳基磺酸酯基、 C_1-C_5 -烷基巯基、 C_6-C_{14} -芳基巯基、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基,并且其中所有上述部分是未取代的,或者是被一个或多个选自以下各项的另外的取代基取代的:氟、 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基或 C_6-C_{24} -芳基取代,并且其中这些取代基也可以进而被一个或多个选自由以下各项组成的组的取代基取代:卤素、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基和苯基。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,使用具有式(I-a)和(I-c)的催化剂:

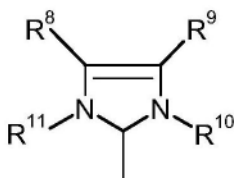


(I-a)

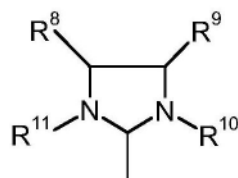


(I-c)

其中 L^2 表示具有通式(IIa)或(IIb)的配体



(IIa)



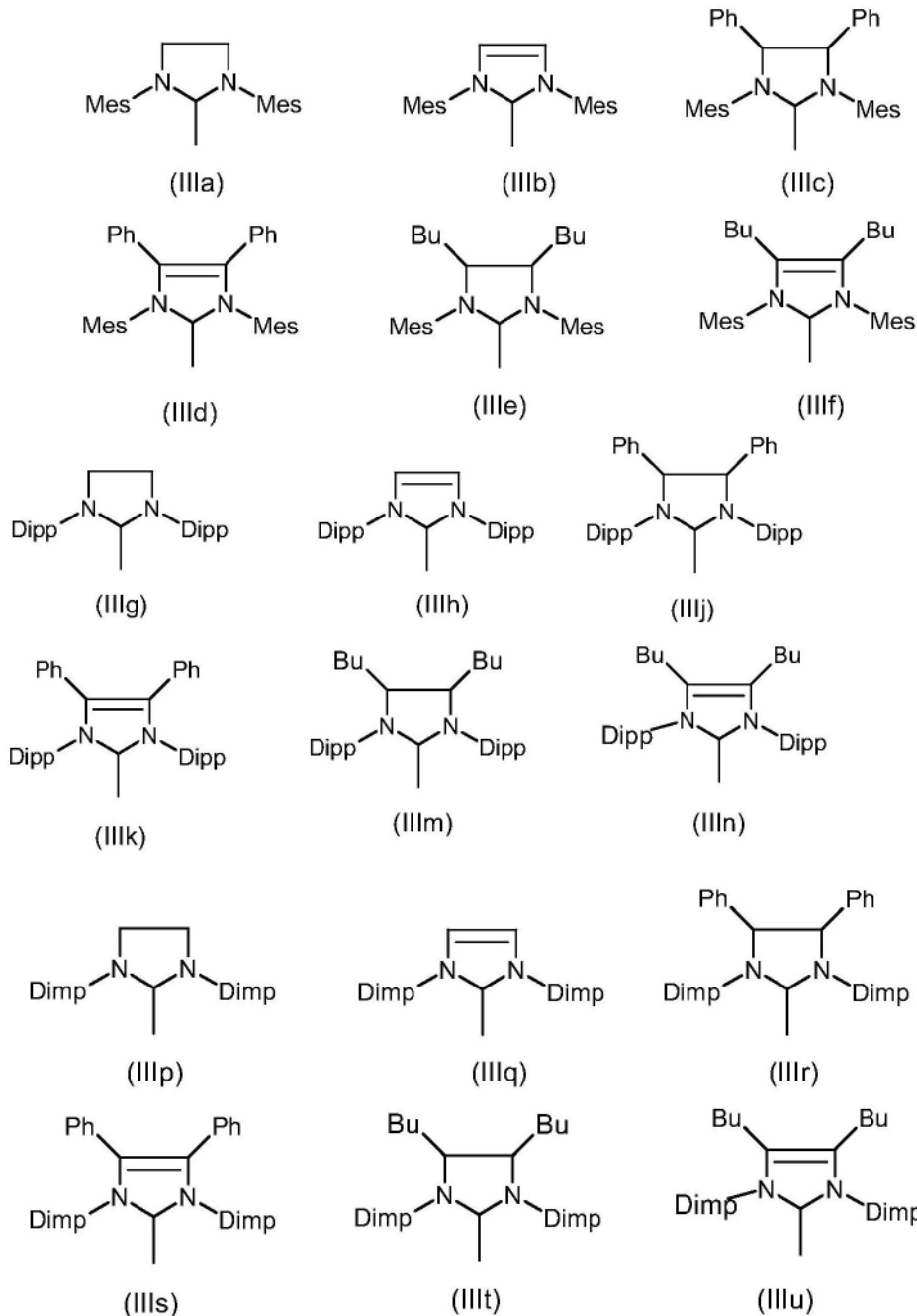
(IIb)

其中

R^8 和 R^9 是相同或不同的,并且表示氢、 C_6-C_{24} -芳基、直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基或者与它们所结合的碳原子一起形成环烷基或芳基结构,并且

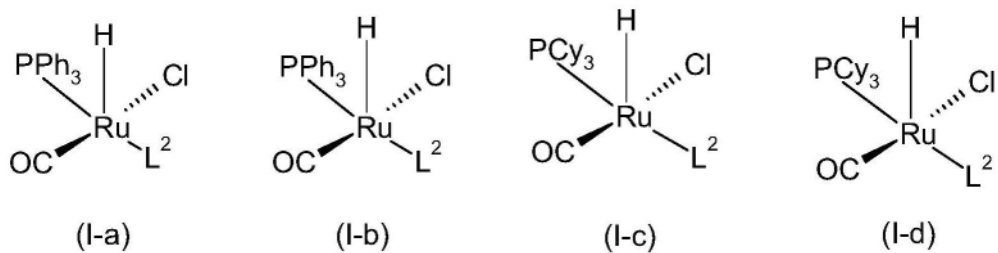
R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的,并且表示直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_{10} -环烷基、取代或未取代的 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{10} -烷基磺酸酯基或 C_6-C_{10} -芳基磺酸酯基,

或者其中 L^2 表示具有通式(IIIa)至(IIIu)的配体:

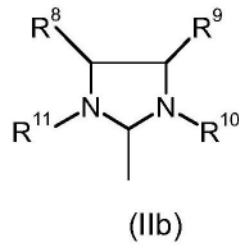
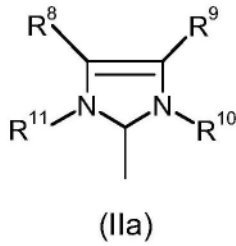


其中“Ph”在每种情况下意指苯基，“Bu”在每种情况下意指正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基，“Mes”在每种情况下表示2,4,6-三甲基苯基，“Dipp”在所有情况下意指2,6-二异丙基苯基并且“Dimp”在每种情况下意指2,6-二甲基苯基。

13. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，使用具有式(I-a)至(I-d)的催化剂：



其中 L^2 表示具有通式(IIa)或(IIb)的配体

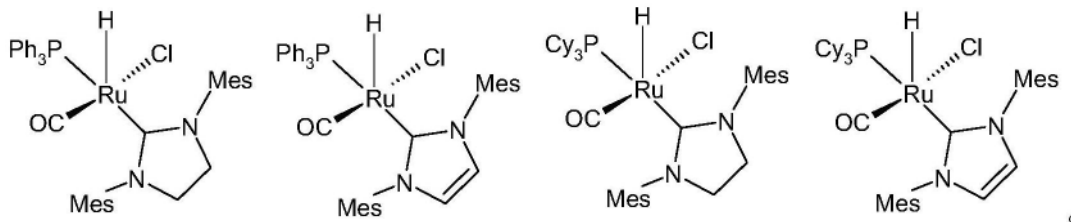


其中

R^8 和 R^9 是相同或不同的,并且表示氢、苯基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或者与它们所结合的碳原子一起形成具有至多10个碳原子的环烷基或具有至多24个碳原子的芳基结构,并且

R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的,并且表示异丙基、新戊基、金刚烷基、苯基、2,6-二异丙基苯基、2,6-二甲基苯基或2,4,6-三甲基苯基。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,使用根据下式的催化剂:



15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,该氢化在从60°C至200°C的范围内的温度下,并且在0.5MPa至35MPa的范围内的氢气压力下进行。

16. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,该氢化在从100°C至160°C的范围内的温度下,并且在3.0MPa至10MPa的范围内的氢气压力下进行。

17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,进行氢化的该丁腈橡胶是包括以下各项的重复单元的丁腈橡胶

(i) 选自丙烯腈的至少一种 α,β -不饱和腈,

(ii) 选自1,3-丁二烯的至少一种共轭二烯,以及

(iii) 任选地一种或多种另外的可共聚单体,这些可共聚单选自由以下各项组成的组: α,β -不饱和的单不饱和单羧酸、它们的酯和酰胺, α,β -不饱和的单不饱和二羧酸、它们的单酯或二酯,以及 α,β -不饱和二羧酸的相应的酸酐或酰胺。

丁腈橡胶的氢化

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在包含Ru-NHC-催化剂和特定氢化增强剂的特定催化剂体系的存在下选择性地且高效地氢化丁腈橡胶的无水方法。

背景技术

[0002] 出于商业目的,通过使用经常基于铑或钌的非均相或均相的过渡金属催化剂在有机溶剂中进行NBR的氢化。这样的过程遭受缺点如催化剂金属的高价格和催化剂金属去除/再循环中涉及的成本。这已经导致研究并开发基于较便宜的贵金属如钌的可替代的催化剂。

[0003] $Ru(X)Cl(CO)L_2$ (其中X表示H或 $CH=CHPh$) 类型的基于Ru的络合物是溶液中聚合物氢化的良好催化剂。 $RuHCl(CO)L_2$ (L是庞大(bulky)的膦) 催化剂体系导致NBR的定量氢化,如在Journal of Molecular Catalysis A:Chemical[分子催化杂志A:化学],1997,126(2-3),115-131中所披露的。在此氢化期间,不需要添加游离的膦配体来维持催化剂活性。然而,GPC结果表明这些催化剂在氢化期间引起一定程度的交联,并且所获得的HNBR易于形成凝胶。

[0004] 在EP-A-0 298 386中,使用不具有NHC配体(N-杂环碳烯(carbene,卡宾))的6倍配位的基于Ru的络合物 $Ru(CO)HCl(Z)_3$ (Z为膦配体如 PPh_3) 用于丁腈橡胶的氢化,但是必需添加各种添加剂或配体如膦或羧酸(例如苯甲酸或乙酸)以避免形成凝胶。

[0005] US-A-5,208,296披露了用Ru-催化剂和有机添加剂进行的丁腈橡胶胶乳的催化氢化。单羧酸和二羧酸被列为可能的添加剂,例如柠檬酸和抗坏血酸。催化剂也是基于Ru的,但不具有NHC配体。但是,胶乳形式的NBR氢化产生的结果不能直接转移到溶液条件中。

[0006] 同样,EP-A-0 588 098和EP-A-0 588 096出于相同目的使用无机添加剂如盐和酸(像硫酸和磷酸),以及痕量的水,这些必须被视为具有严重腐蚀性,这进而要求在所有氢化设备中使用昂贵的高级钢。EP-A-0 588 096中所需的催化剂的量相对于橡胶基于Ru金属从923至1013ppm变化,而EP-A-0 588 098中大约为100ppm Ru金属。

[0007] 虽然一些HNBR的应用可能对添加剂的存在不敏感(诸如工业应用),但也有一些应用受政府健康和安全法规的约束,这些法规通常倾向于使用更清洁的聚合物或者含有更少污染物或添加剂的聚合物。出于实际原因,非常希望在工厂中为所有指定的产品运行相同的催化剂体系,并且没有添加剂的更简单的催化剂体系可能会允许生产用于工业应用和受管制应用两者的产品。

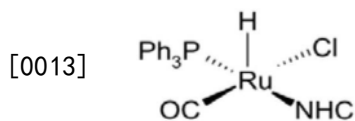
[0008] 另外,还希望更高的催化剂效率,因为贵金属如钌、铑、铱、铂和钌价格昂贵。

[0009] 已经提出了各种可以用于丁腈橡胶的氢化的钌催化剂体系。

[0010] 在EP-A-0 588 097中,将催化剂 $RuCl_2(PPh_3)_2$ 和 $RuHCl(CO)(PCy_3)_2$ 用于MEK溶液中的丁腈橡胶氢化。但是,除非添加相对较高量(约5phr)的抗坏血酸,否则所获得的产品会胶凝。在另外的实例中,描述了各种有机酸或二元酸的添加。据报道,使用的催化剂的量为每100重量份的橡胶从229至1054ppm的钌金属

[0011] Nolan等人(Organometallics[有机金属化合物]2001,20,794)已首次制备了具有式RuHCl(CO)(IMes)(PCy₃)的钌络合物并针对1-己烯的氢化对其进行了测试,并且发现RuHCl(CO)(IMes)(PCy₃)催化剂的活性低于更简单的RuHCl(CO)(PCy₃)₂,其中Cy表示环己基。然而,此参考文献未就以下问题提供任何披露内容、提示或传授内容,即:这样的络合物是否也可以用于氢化聚合物,特别是丁腈橡胶,以及与使用RuHCl(CO)(PCy₃)₂作为催化剂相比,使用RuHCl(CO)(IMes)(PCy₃)作为催化剂对由此获得的任何氢化丁腈橡胶的物理特性是否有影响或益处。

[0012] Fogg等人(Organometallics[有机金属化合物]2005,24,1056-1058)通过前体RuHCl(CO)(PPh₃)₃与相应的NHC-配体的反应制备了络合物RuHCl(CO)(PPh₃)NHC,其中NHC=IMes或SIMes。



[0014] NHC=IMes或SIMes

[0015] 对于这种其中NHC=IMes(IMes为N,N'-双(均三甲苯基)咪唑-2-亚基)的催化剂,用环辛烯进行的氢化试验表现出良好的氢化效率,但作为副反应也发现了约20%的ROMP-聚合物,这表明此催化剂或衍生的活性物质具有复分解活性。这进而意味着随着此过程通过复分解步骤进行,二烯-聚合物的氢化将伴随分子量降低。尽管这对于产生低分子量橡胶的目的是有利的,但是对于受控地制备没有分子量降低的氢化聚合物是一个严重的缺点,而这样的氢化聚合物是许多高端橡胶零件所必需的。与此相反,使用环十二烯作为待氢化的底物时,未观察到ROMP-聚合。这种取决于底物的不同性能使得本领域技术人员无法关于这些催化剂的性能得出任何结论或做出任何预测。

[0016] Fogg等人(Organometallics[有机金属化合物]2009,28,441-447)测试了具有以下式的催化剂用于各种底物如苯乙烯和烯丙基-苯以及用于通过降冰片烯及其衍生物的ROMP所获得的聚合物的氢化性能:RuHCl(H₂)(PCy₃)(L)和RuHCl(CO)(PCy₃)(L),其中L=P(Cy)₃,且Cy为环己基,或L=IMes,且IMes为N,N'-双(均三甲苯基)咪唑-2-亚基。通过比较具有和不具有NHC-配体的钌络合物,未能发现具有NHC-配体的钌络合物的明显优势。试验采用相对较高的催化剂负载量在温和条件如室温和至多55℃下进行。

[0017] 聚合物底物的氢化与小分子的氢化相比要求更高,并且尽管催化剂负载量较高/更高,但周转频率和转化率大大降低,且需要的反应时间增加。

[0018] 基于Ru的催化剂(具有和不具有NHC-配体)和添加剂的使用原则上是已知的,即从以下文件中已知:

[0019] US-A-5,210,151披露了一种用Ru-催化剂(不具有NHC-配体)和无机添加剂(特别是硫酸铁、硫酸铵和硫酸铁铵)还有无机酸如HCl进行NBR-胶乳氢化的方法。催化剂也是基于Ru的,但不具有NHC配体。但是由于胶乳氢化中的反应条件与溶液中的反应条件有很大不同,本申请未传授所述添加剂对NBR的溶液氢化的影响。

[0020] US-A-5,258,467披露了用Ru-催化剂和有机添加剂(特别是羧酸,从中优选氯乙酸、草酸、己二酸和柠檬酸)进行的溶液氢化。催化剂也是基于Ru的螯络合物,但不具有NHC配体。明确提到向反应体系中补充添加水。在此专利中,氢化需要附加的水。如前所述,无法

预料添加剂对这种不同种类的Ru-络合物的影响。

[0021] Organometallics [有机金属化合物], 2001, 20, 794披露了使用[Ru(CO)HCl(IMes)(PCy₃)]作为单分子(如己烯、烯丙基苯和环辛烯)而不是聚合物(如丁腈橡胶)的氢化催化剂。通过添加四氟硼酸二乙醚(HBF₄*OEt₂),形成了活性催化剂。然而,此出版物没有指出这种催化剂体系对聚合物的活性。

[0022] WO-A-13/160470披露了具有NHC配体的基于Ru的络合物作为丁腈橡胶的氢化催化剂。作为优势,列出了与其他Ru-NHC-催化剂相比相对简单的配体球、高氢化效率、无复分解活性和对粘度增加的抑制。在本专利申请中没有提及添加剂。

[0023] 综上所述,很明显,

[0024] (1) 迄今为止,对于丁腈橡胶的选择性氢化具有活性的基于Ru的氢化催化剂是已知的,并且基于Rh和Pd的催化剂已经用于工业氢化方法中;然而,当用于NBR氢化时,基于Ru的氢化催化剂仍面临可改善的催化活性和凝胶形成问题。

[0025] (2) 在水性介质中的NBR-胶乳氢化反应中使用各种添加剂是已知的。使用的添加剂种类繁多,包括碱性和酸性添加剂以及碱土金属和重金属;然而,关于哪类添加剂也能改善Ru-NHC-催化剂在无水溶剂中的NBR氢化反应,缺少明确的传授内容,因为没有任何添加剂能改善任何氢化催化剂的氢化;以及

[0026] (3) 包含NHC-配体的基于Ru的催化剂和不具有NHC-配体的基于Ru的催化剂的活性不同。

[0027] (4) 胶乳氢化反应中增强活性的添加剂的传授内容不能转移到有机溶剂中的无水溶剂氢化。

[0028] 鉴于上述缺陷,仍然需要一种使用Ru-NHC-催化剂的改进的丁腈橡胶氢化方法。

[0029] 理想地,这样的方法应该以受控的方式进行,即,不会由于复分解反应而使分子量同时降低。

[0030] 这样的方法应该是高效的,因为催化剂已经提供了所需的周转频率。换句话说讲,目的是使用相同量的基于Ru的催化剂但在更短的反应时间内获得(完全)氢化的丁腈橡胶。根据现有技术,在氢化之后常常需要催化剂和添加剂的去除或再循环步骤以去除过高的残余催化剂含量。因此,待提供的新型方法应该优选地代表留置催化剂(leave-in-catalyst)技术。

[0031] 特别地,本发明的一个目的是找到一种减少使用WO-A-13/160470中披露的Ru-NHC-催化剂进行丁腈橡胶氢化反应的反应时间的方法。

[0032] 从现有技术中已知,Ru-NHC-催化剂通常被水钝化,另一个目的是提供一种用于氢化的无水方法。

[0033] 这样的方法应该进一步提供对具有以下特性的氢化丁腈橡胶的获得:特别地具有中至高分子量,并且门尼粘度(在100°C下ML1+4)的范围为从50至130个门尼单位,这产生了改进的HNBR组合物。此外,所希望的方法应该对HNBR的门尼增加和凝胶含量产生积极影响,并因此对可加工性产生积极影响。

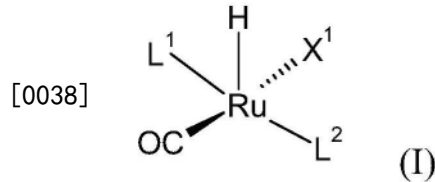
[0034] 另一个目的是提供一种可以用于丁腈橡胶的氢化的Ru-NHC-催化剂体系。

发明内容

[0035] 通过在包含组分(A)和(B)的催化剂体系的存在下使丁腈橡胶与氢接触,已经令人惊奇地解决了上述目的,

[0036] 其中

[0037] 组分(A)是具有随后以下通式(I)的Ru-NHC-催化剂,



[0039] 其中

[0040] X^1 是阴离子配体;并且

[0041] L^1 和 L^2 是相同或不同的配体,其中 L^1 和 L^2 中的至少一个表示N-杂环碳烯配体,并且

[0042] (B)是选自由以下各项组成的组的特定添加剂(也称为“氢化增强剂”):

- [0043] • pK(在25°C下)大于3的弱有机酸如乙酸、柠檬酸或抗坏血酸,
- [0044] • 碱土金属盐如 $MgCl_2$ 或 $CaCl_2$,
- [0045] • 四氟硼酸二乙醚($HBF_4 \cdot OEt_2$)和
- [0046] • 三氯(苯基)硅烷。

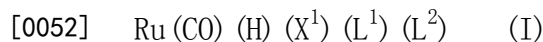
[0047] 优选地,氢化增强剂选自由以下各项组成的组: $CaCl_2$ 、柠檬酸、抗坏血酸、四氟硼酸二乙醚($HBF_4 \cdot OEt_2$)和三氯(苯基)硅烷或它们的混合物,从而选择性地且高效地氢化丁腈橡胶的聚合物主链中的C=C双键。

[0048] 可以通过以下方式显著增加催化剂的活性:可使反应时间减少,而没有关于凝胶形成或较高门尼老化(即在老化期间门尼粘度增加)的缺点。当推行留置催化剂技术时,这是最重要的。氢化增强剂以少量使用,典型地为基于丁腈橡胶小于10phr,优选小于1phr。重要的是要强调不添加附加的水。

[0049] 令人惊奇的是,水溶性氢化增强剂在无水的有机溶剂中具有活性。明确的目标是无水的,因为催化剂是水不稳定的。

[0050] 因此,本发明涉及一种用于制备部分或完全氢化的丁腈橡胶的方法,其特征在于,使丁腈橡胶在包含以下组分的催化剂体系的存在下进行溶液中的氢化:

[0051] (A)至少一种具有通式(I)的Ru-NHC-催化剂



[0053] 其中

[0054] X^1 是阴离子配体;并且

[0055] L^1 和 L^2 是相同或不同的配体,其中 L^1 和 L^2 中的至少一个表示N-杂环碳烯配体,以及

[0056] (B)选自由以下各项组成的组的特定添加剂或氢化增强剂(B):pK(在25°C下)大于3的弱有机酸如乙酸、柠檬酸或抗坏血酸、碱土金属盐如 $MgCl_2$ 或 $CaCl_2$ 、四氟硼酸二乙醚($HBF_4 \cdot OEt_2$)和三氯(苯基)硅烷或它们的混合物。

具体实施方式

[0057] 有利地,使用包含组分(A)和(B)的催化剂体系允许进行丁腈橡胶的氢化反应。包

含组分(A)和(B)的催化剂体系在所述溶液中丁腈橡胶氢化中具有高活性和选择性的特点,即,可以在短反应时间内,优选地在低催化剂浓度下,实现高氢化度。因此,在氢化之后,不需要去除或再循环包含Ru-NHC-催化剂(A)和氢化增强剂(B)的催化剂体系。

[0058] 此外,在包含(A)和(B)的本发明催化剂体系的存在下制备的HNBR具有一定量的Ru金属和Ca离子,这有利地阻碍了凝胶形成和老化后的门尼增加。

[0059] 用于本专利申请的目的的术语“取代的”意指指定基团、分子或络合物上的氢原子在每种情况下被指定的基团之一替代,条件是不超过指定原子的化合价并且该取代产生稳定的化合物。

[0060] 用于本专利申请的目的的术语“无水”意指在反应体系中存在少于1重量%的水。小于1重量%的残余水可能具有任何来源,包括即NBR中的水分和有机溶剂中的水杂质。

[0061] 为了本专利申请和发明的目的,上文或下文给出的部分、参数或解释的所有定义一般而言或者在优选范围内可以以任何方式相互结合并应视为以此方式披露,即,包括各自的范围和优选的范围的组合。

[0062] 催化剂体系的定义:

[0063] 根据本发明使用的催化剂体系包含具有通式(I)的Ru-NHC-催化剂作为组分(A),

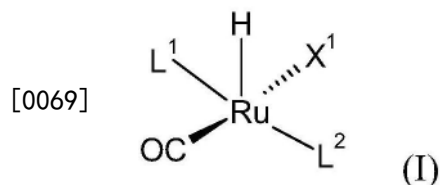
[0064]
$$\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})(\text{X}^1)(\text{L}^1)(\text{L}^2) \quad (\text{I})$$

[0065] 其中

[0066] X^1 是阴离子配体;并且

[0067] L^1 和 L^2 是相同或不同的配体,其中 L^1 和 L^2 中的至少一个表示N-杂环碳烯配体。

[0068] 根据通式(I)的催化剂可具有以下几何形状



[0070] 即四角锥几何形状。尽管许多催化剂确实具有这种四角锥几何形状,但是由于配体球的变化也可能与该几何形状有所偏离,这也应在本发明的范围内。

[0071] L^1 和 L^2 的定义:

[0072] 在通式(I)中, L^1 和 L^2 是相同或不同的配体,其中至少一个表示N-杂环碳烯配体。

[0073] 在一个实施例中,

[0074] L^1 表示选自由以下各项组成的组的配体:膦、磺化膦、磷酸酯、次亚膦酸酯(phosphinite)、亚膦酸酯、砷化氢、锑化氢、醚、胺、酰胺、磺酸酯、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚、腈和异腈,并且

[0075] L^2 表示N-杂环碳烯配体。

[0076] 在一个替代性实施例中,两个配体 L^1 和 L^2 表示相同或不同的N-杂环碳烯配体。

[0077] 如果 L^1 表示膦、磺化膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、砷化氢、锑化氢、醚、胺、酰胺、磺酸酯、亚砷、羧基、亚硝酰基、基于吡啶的配体或硫醚,则典型地可以使用以下配体:

[0078] • 术语“次亚膦酸酯”包括例如二苯基次亚膦酸苯酯、二环己基次亚膦酸环己酯、二异丙基次亚膦酸异丙酯和二苯基次亚膦酸甲酯。

[0079] • 术语“亚膦酸酯”包括例如亚膦酸三苯酯、亚膦酸三环己酯、亚膦酸三-叔丁酯、

亚磷酸三异丙酯和亚磷酸甲基二苯酯。

[0080] • 术语“锑化氢”包括例如三苯基锑化氢、三环己基锑化氢和三甲基锑化氢。

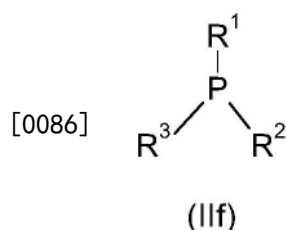
[0081] • 术语“磺酸酯”包括例如三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯和甲磺酸酯。

[0082] • 术语“亚砷”包括例如 $(\text{CH}_3)_2\text{S}(=\text{O})$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}=\text{O}$ 。

[0083] • 术语“硫醚”包括例如 CH_3SCH_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ 和四氢噻吩。

[0084] • 为了本申请的目的，术语“基于吡啶的配体”用作所有基于吡啶的配体或它们的衍生物的统称，如例如在 WO-A-03/011455 中所提到的。因此，术语“基于吡啶的配体”包括吡啶本身、甲基吡啶（像 α -、 β - 和 γ -甲基吡啶）、二甲基吡啶（像 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 和 3,5-二甲基吡啶）、三甲吡啶（即，2,4,6-三甲吡啶）、三氟甲基吡啶、苯基吡啶、4-(二甲基氨基)吡啶、氯吡啶、溴吡啶、硝基吡啶、喹啉、嘧啶、吡咯、咪唑和苯基咪唑。

[0085] 如果通式 (I) 中的 L^1 表示作为供电子配体的磷，则这样的磷优选地具有通式 (II f)，其中



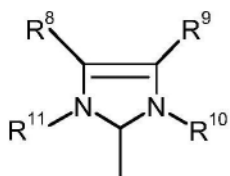
[0087] R^1 、 R^2 和 R^3 是相同或不同的，甚至更优选相同，并且可以表示 C_1 - C_{20} 烷基，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、正己基或新苯基 (neophenyl)， C_3 - C_8 -环烷基，优选环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基， C_1 - C_{20} 烷氧基，取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基，优选苯基、联苯基、萘基、菲基、蒽基、甲苯基、2,6-二甲基苯基或三氟甲基， C_6 - C_{20} 芳氧基，在环中具有至少一个杂原子的 C_2 - C_{20} 杂芳基，在环中具有至少一个杂原子的 C_2 - C_{20} 杂环基，或卤素、优选氟；

[0088] 如果 L^1 在通式 (I) 中表示作为供电子配体的具有通式 (II f) 的磷，则这样的磷优选地表示 PPh_3 、 $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ 、 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 、 $\text{PPh}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{P}(\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_3$ 、 $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_3$ 、 $\text{P}(\text{异丙基})_3$ 、 $\text{P}(\text{CHCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3))_3$ 、 $\text{P}(\text{环戊基})_3$ 、 $\text{P}(\text{环己基})_3$ 、 $\text{P}(\text{新戊基})_3$ 或 $\text{P}(\text{新苯基})_3$ ，其中 Ph 意指苯基，并且 Tol 意指甲苯基。

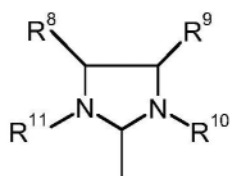
[0089] N-杂环碳烯配体表示至少一个氮作为杂原子存在于环中的环状碳烯型配体。环可以在环原子上表现出不同的取代模式。优选地，这种取代模式提供一定程度的空间位阻 (steric crowding)。

[0090] 在本发明的上下文中，该一种或多种 N-杂环碳烯配体（下文称为“NHC-配体”）优选地基于咪唑啉或咪唑烷部分。

[0091] NHC-配体典型地具有对应于通式 (II a) 至 (II e) 的结构

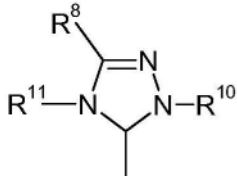


(IIa)

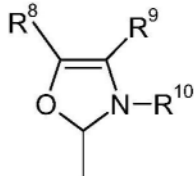


(IIb)

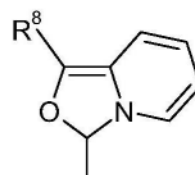
[0092]



(IIc)



(IIId)



(IIe)

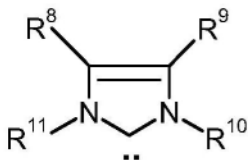
[0093] 其中

[0094] R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的,并且表示氢、直链或支链的 C_1 - C_{30} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 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} 杂芳基、 C_2 - C_{20} 杂环基、 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、 $-Si(R)_3$ 、 $-O-Si(R)_3$ 、 $-O-C(=O)R$ 、 $C(=O)R$ 、 $-C(=O)N(R)_2$ 、 $-NR-C(=O)-N(R)_2$ 、 $-SO_2N(R)_2$ 、 $-S(=O)R$ 、 $-S(=O)_2R$ 、 $-O-S(=O)_2R$ 、卤素、硝基或氰基;其中,在涉及 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 的含义的所有以上出现中,基团R是相同或不同的,并且表示氢、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基。

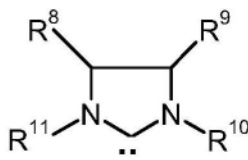
[0095] 在这些式(IIa)至(IIe)中,键合至钕金属中心的碳原子形式上为碳烯碳。

[0096] 如果适当的话, R^8 、 R^9 、 R^{10} 、和 R^{11} 中的一个或多个可以彼此独立地被一个或多个优选以下项的取代基取代:直链或支链的 C_1 - C_{10} -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{20} 杂环基团,以及选自由以下各项组成的组的官能团:羟基、巯基、硫酸酯、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素,其中这些上述取代基在化学上可能的程度上可以进而被一个或多个优选自由以下各项组成的组的取代基取代:卤素、特别是氯或溴, C_1 - C_5 -烷基, C_1 - C_5 -烷氧基和苯基。

[0097] 仅仅为了清楚,可以补充的是,本专利申请中的通式(IIa)和(IIb)中描绘的NHC-配体的结构分别相当于还在针对这样的NHC-配体的文献中频繁找到的结构(IIa-(i))和(IIb-(i)),并且强调了NHC-配体的碳烯特征。这类似地适用于下文描述的另外的结构(IIc)至(IIe)以及相关的优选的结构(IIIa)-(IIIu)。



(IIa-(i))



(IIb-(i))

[0098]

[0099] 在具有通式(I)的催化剂中的一种或多种优选的NHC-配体中

[0100] R^8 和 R^9 是相同或不同的,并且表示氢、 C_6 - C_{24} -芳基、更优选苯基,直链或支链的 C_1 - C_{10} -烷基、更优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基,或者与它们

所结合的碳原子一起形成环烷基或芳基结构。

[0101] R^8 和 R^9 的优选的并且更优选的含义可以是被一个或多个选自由以下各项组成的组的另外的取代基取代:直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基或 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_6-C_{24} -芳基,以及选自由以下各项组成的组的官能团:羟基、巯基、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素,其中所有这些取代基可以进而被一个或多个优选选自由以下各项组成的组的取代基取代:卤素、特别是氯或溴, C_1-C_5 -烷基, C_1-C_5 -烷氧基和苯基。

[0102] 在具有通式(I)的催化剂中的一种或多种另外优选的NHC-配体中

[0103] R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的,并且优选地表示直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基、更优选异丙基或新戊基, C_3-C_{10} -环烷基、更优选金刚烷基,取代或未取代的 C_6-C_{24} -芳基、更优选苯基、2,6-二异丙基苯基、2,6-二甲基苯基或2,4,6-三甲基苯基, C_1-C_{10} -烷基磺酸酯或 C_6-C_{10} -芳基磺酸酯。

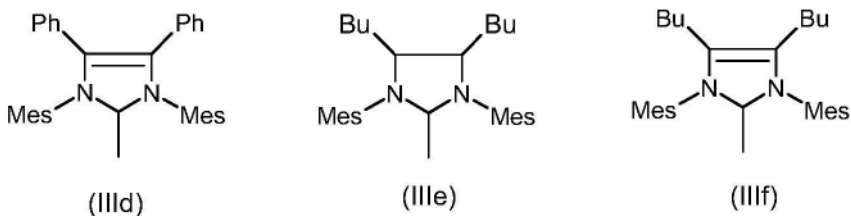
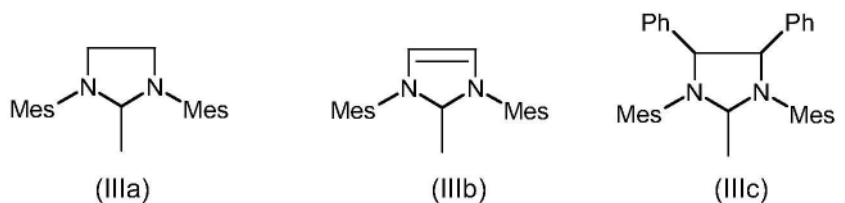
[0104] R^{10} 和 R^{11} 的这些优选的含义可以是被一个或多个选自由以下各项组成的组的另外的取代基取代:直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基或 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_3-C_8 -环烷基、 C_6-C_{24} -芳基,以及选自由以下各项组成的组的官能团:羟基、巯基、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素,其中所有这些取代基可以进而被一个或多个优选选自由以下各项组成的组的取代基取代:卤素、特别是氯或溴, C_1-C_5 -烷基, C_1-C_5 -烷氧基和苯基。

[0105] 在具有通式(I)的催化剂中的一种或多种优选的NHC-配体中

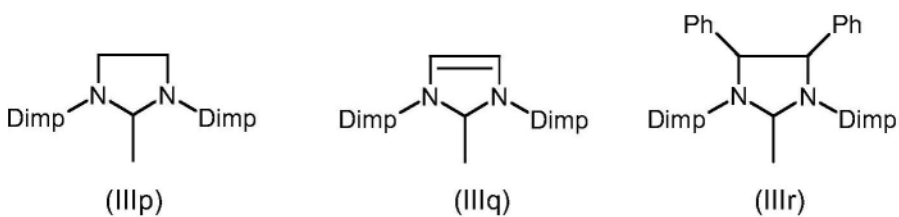
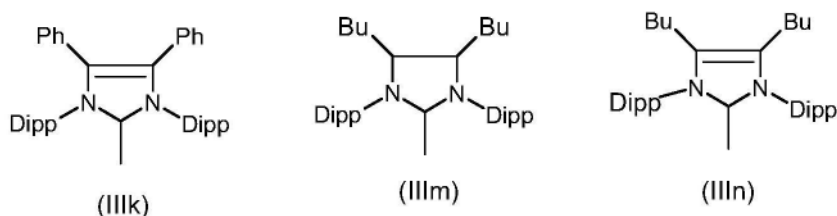
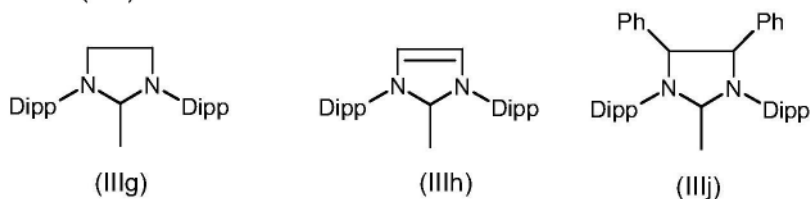
[0106] R^8 和 R^9 是相同或不同的,并且表示氢, C_6-C_{24} -芳基、更优选苯基,直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基、更优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和异丁基,或者与它们所结合的碳原子一起形成环烷基或芳基结构,并且

[0107] R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的,并且优选地表示直链或支链的 C_1-C_{10} -烷基、更优选异丙基或新戊基, C_3-C_{10} -环烷基、更优选金刚烷基,取代或未取代的 C_6-C_{24} -芳基、更优选苯基、2,6-二异丙基苯基、2,6-二甲基苯基或2,4,6-三甲基苯基, C_1-C_{10} -烷基磺酸酯或 C_6-C_{10} -芳基磺酸酯。

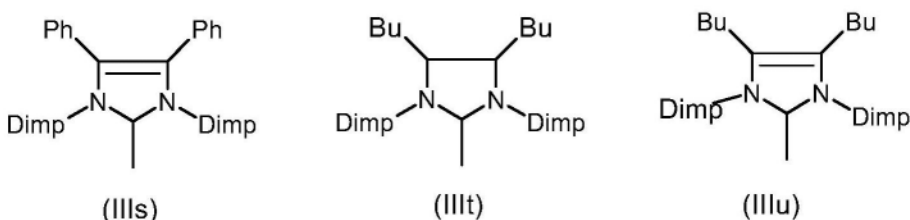
[0108] 特别优选的NHC-配体具有以下结构(IIIa)至(IIIu),其中“Ph”在每种情况下意指苯基,“Bu”在每种情况下意指丁基,即正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基,“Mes”在每种情况下表示2,4,6-三甲基苯基,“Dipp”在所有情况下意指2,6-二异丙基苯基并且“Dimp”在每种情况下意指2,6-二甲基苯基。



[0109]



[0110]



[0111] 当NHC-配体在环中不仅含有“N”（氮）而且还含有“O”（氧）时，优选的是R⁸、R⁹、R¹⁰和/或R¹¹的取代模式提供一定的空间位阻。

[0112] X¹的定义

[0113] 在具有通式(I)的催化剂中，X¹优选地表示阴离子配体。

[0114] 在具有通式(I)的催化剂的一个实施例中，X¹表示氢、卤素、拟卤素、直链或支链的C₁-C₃₀-烷基、C₆-C₂₄-芳基、C₁-C₂₀-烷氧基、C₆-C₂₄-芳氧基、C₃-C₂₀-烷基二酮酸酯、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-烷基磺酰基或C₁-C₂₀-烷基亚磺酰基。

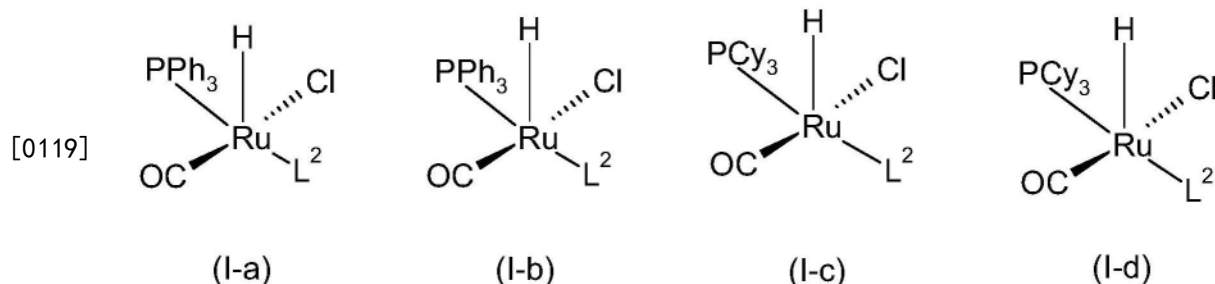
[0115] 如用于X¹的含义所列出的上述部分还可以被一个或多个另外的取代基取代，例如被卤素、优选氟，C₁-C₁₀-烷基，C₁-C₁₀-烷氧基或C₆-C₂₄-芳基取代，其中这些基团也还可以进而被一个或多个选自由以下各项组成的组的取代基取代：卤素、优选氟，C₁-C₅-烷基，C₁-C₅-

烷氧基和苯基。

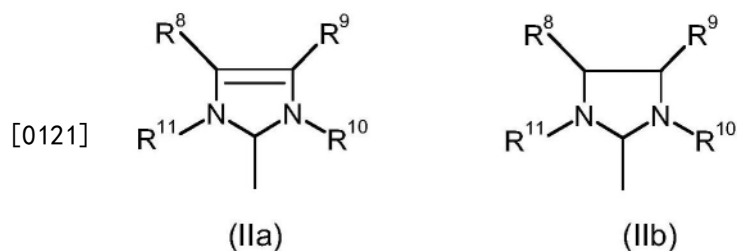
[0116] 在优选的实施例中, X^1 是卤素 (特别是氟、氯、溴或碘)、苯甲酸酯、 C_1 - C_5 -羧酸酯、 C_1 - C_5 -烷基、苯氧基、 C_1 - C_5 -烷氧基、 C_1 - C_5 -烷基巯基、 C_6 - C_{14} -芳基巯基、 C_6 - C_{14} -芳基或 C_1 - C_5 -烷基磺酸酯。

[0117] 在特别优选的实施例中, X^1 表示氯、 CF_3COO 、 CH_3COO 、 CFH_2COO 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、苯氧基、甲氧基、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)。

[0118] 根据通式 (I) 的更优选的催化剂是具有式 (I-a) - (I-d) 的催化剂



[0120] 其中 L^2 表示具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的供电子配体



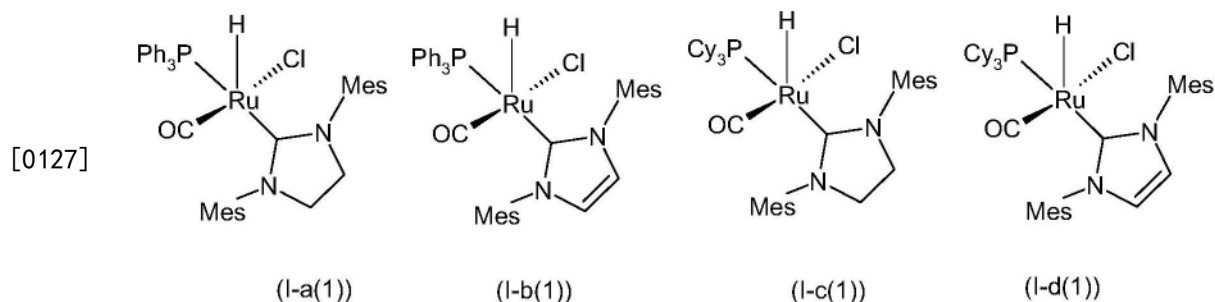
[0122] 其中

[0123] R^8 和 R^9 是相同或不同的, 并且表示氢, C_6 - C_{24} -芳基、更优选苯基, 直链或支链的 C_1 - C_{10} -烷基、更优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和异丁基, 或者与它们所结合的碳原子一起形成环烷基或芳基结构, 并且

[0124] R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的, 并且优选地表示直链或支链的 C_1 - C_{10} -烷基、更优选异丙基或新戊基, C_3 - C_{10} -环烷基、更优选金刚烷基, 取代或未取代的 C_6 - C_{24} -芳基、更优选苯基、2,6-二异丙基苯基、2,6-二甲基苯基或 2,4,6-三甲基苯基, C_1 - C_{10} -烷基磺酸酯或 C_6 - C_{10} -芳基磺酸酯, 或

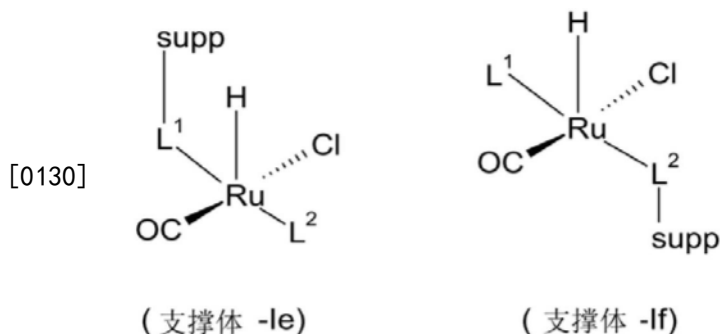
[0125] 其中 L^2 优选地表示具有如上文所描绘的通式 (IIIa) 至 (IIIu) 的供电子配体。

[0126] 根据通式 (I) 的甚至更优选的催化剂是具有式 (I-a(1))、(I-b(1))、(I-c(1)) 和 (I-d(1)) 的催化剂



[0128] 支撑材料上的催化剂:

[0129] 在另外的替代性实施例中,所有根据通式(I)的催化剂可以以固定化的形式使用。固定化通过催化剂与支撑材料表面的化学键而有利地发生。适合的是例如具有如下文所描绘的通式(支撑体-Ie)和(支撑体-If)的催化剂,其中 L^1 、 L^2 和 X^1 可以具有在本申请中对于通式(I)在上文列出的所有一般的、优选的、更优选的、特别优选的和最优选的含义,并且其中“supp”代表支撑材料。优选地,支撑材料表示大分子材料或无机材料(例如像硅胶)。作为大分子材料,可以使用合成聚合物或树脂,其中聚乙二醇、聚苯乙烯或交联聚苯乙烯(例如聚(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物(PS-DVB))是甚至更优选的。这样的支撑材料在其表面上包含能够与配体 L^1 或 L^2 之一形成共价键的官能团。



[0131] 在具有通式(支撑体-Ie)或(支撑体-If)的固定化的催化剂中,“supp”更优选地代表在其表面上具有一个或多个官能团“ X^2 ”的聚合物支撑体、树脂、聚乙二醇或硅胶,这些官能团“ X^2 ”能够与上式所示的配体之一形成共价键。

[0132] 在表面上合适的官能团“ X^2 ”是羟基、氨基、巯基、羧基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 $-Si(R)_3$ 、 $-O-Si(R)_3$ 、 C_6 - C_{14} 芳氧基、 C_2 - C_{14} 杂环、 $-C(=O)R$ 、 $-C(=O)OR$ 、 $-C(=O)N(R)_2$ 、 $-SO_2N(R)_2$ 、 $-S(=O)_2R$ 或 $-S(=O)R$,其中在 X^3 中R的所有以上情况是相同或不同的,并且应意指H、 C_1 - C_6 -烷基、 C_5 - C_6 -环烷基、 C_2 - C_6 -烯基、 C_2 - C_6 -炔基、苯基、咪唑基、三唑基或吡啶基部分。

[0133] 聚苯乙烯或交联聚苯乙烯是优选的支撑材料,甚至更优选在表面上具有羟基基团以允许容易地偶联至催化剂。

[0134] 根据通式(I)的催化剂的合成:

[0135] NHC-配体的合成:

[0136] 为了合成NHC-配体,可以使用文献中的若干种程序,这些程序已经随着时间的推移而得以优化。

[0137] Hintermann(Beilstein Journal of Organic Chemistry[贝尔斯坦有机化学杂志]2007,3,No.22)给出了基于廉价碱性化学品的3种不同咪唑鎓盐的合成程序。在强碱的作用下,这些盐可以容易地转化成相应的游离碳烯。尤其是,通过使用合适的胺,可以轻易地修改与连接到咪唑-氮原子上的基团有关的取代模式。考虑到当今可获得的大量脂族胺和甚至更多的芳族胺,有机合成领域的技术人员将理解获得优化的催化剂组合物的相对简单性。

[0138] 最近,基于咪唑啉的NHC-碳烯的合成也已通过Kuhn和Grubbs(Org Lett.[有机化学通讯]2008年5月15日;10(10):2075-2077)的工作得以优化。他们提出了一种反应顺序,从容易制备大量的甲脒以及在一步反应中闭环开始来产生咪唑啉鎓盐。值得注意的是,还

可以制备非对称的NHC-配体,这大大增加了结构变异的数量。

[0139] 最后,Strassberger (Appl.Organometal.Chem.[应用有机金属化学]2010,24,142-146)成功地在多反应物一锅路线中使用相对廉价的有机化学品合成了取代的咪唑啉鎓盐,这对于在4和5位C原子上进行可能的取代是特别有价值的,因此可以进一步微调庞大的NHC-配体,并且通过引入各种基团,可以改变NHC-配体的电子特性。

[0140] 上文提到的方法可以推广到各种NHC配体。

[0141] 用于制备具有通式(I)的催化剂的方法

[0142] 根据通式(I)的催化剂络合物可以通过简单的配体交换反应使用碳烯配体来制备,如Fogg等人(Organometallics[有机金属化合物]2005,24,1056-1058)中所述,其中示例性反应路径如下所示。

[0143] $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3 + \text{IMes} \rightarrow \text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{IMes}) + 2\text{PPh}_3$

[0144] 在Nolan等人(Organometallics[有机金属化合物]2001,20,794)中也可以找到类似的程序。

[0145] 这种反应是可能的,因为NHC型碳烯是一种相对富电子的碳烯,与许多膦配体相比具有更强的键合能力。

[0146] 另一个选择是合成络合物如 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{NHC})(\text{PPh}_3)$,并且随后与 PCy_3 进行配体交换反应,如Fogg等人(Adv.Synth.Catal.[高级合成与催化]2008,350,773-777)中所述。这种反应允许获得各种膦络合物,条件是待引入的膦配体与钌的键合比例如 PPh_3 更强。

[0147] 另一种合成方法包括已带有NHC-配体的钌络合物与次烷基(alkylidene)配体的反应。实例可以在Mol等人,Eur.J.Inorg.Chem.[欧洲无机化学杂志]2003,2827-2833中找到,其中用醇处理导致亚苄基(benzylidene)配体分裂并形成羰基-络合物。然而,只有在次烷基配体的引入相当简单的情况下,这种反应路径才是优选的。

[0148] 大多数NHC-配体相当稳定,因此可以通过上文提及的配体交换反应被分离并引入到催化剂中。

[0149] 然而,NHC-配体的其他典型前体是相应的盐,例如像咪唑鎓盐或咪唑啉鎓盐。如从诸如Arduengo等人(J.Am.Chem.Soc.[美国化学会志],1991,113,361-363)等的文献及据此的后续工作中众所周知的,这些盐可以用强碱去质子化,从而生成游离的碳烯。尽管许多NHC型碳烯出奇地稳定,但在与钌络合物的预期反应之前分离它们可能并不总是可行的。在那种情况下,如果在先前的试验中已经建立了足够高的NHC-盐向碳烯的转化率,则可以将含有碳烯的反应混合物直接用于配体交换反应中。

[0150] 氢化增强剂(B) :

[0151] 根据本发明的催化剂体系进一步包含添加剂(B)作为氢化增强剂。

[0152] 氢化增强剂选自由以下各项组成的组:

[0153] • pK(在25°C下)大于3的弱有机酸如乙酸、柠檬酸或抗坏血酸,

[0154] • 碱土金属盐如 MgCl_2 或 CaCl_2 ,

[0155] • 四氟硼酸二乙醚($\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$)和

[0156] • 三氯(苯基)硅烷。

[0157] 优选地,氢化增强剂选自由以下各项组成的组: CaCl_2 、柠檬酸、抗坏血酸、四氟硼酸二乙醚($\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$)和三氯(苯基)硅烷或它们的混合物。

[0158] 更优选的氢化增强剂是CaCl₂和柠檬酸。

[0159] 催化剂体系中氢化增强剂(B)的量取决于催化剂的性质和催化活性。所使用的氢化增强剂的量典型地选自基于所用的丁腈橡胶的从0.01至1.0phr、优选0.04至0.6phr、并且更优选0.044至0.556phr的范围内。

[0160] 用于制备包含(A)和(B)的催化剂体系的方法

[0161] 组分(A)和(B)可以在与丁腈橡胶接触之前加以混合。也有可能组分(A)或组分(B)在氢化反应之前已经与丁腈橡胶接触。

[0162] 用于氢化丁腈橡胶的方法:

[0163] 丁腈橡胶的氢化可以通过在氢气的存在下使丁腈橡胶与络合物催化剂体系接触来进行。

[0164] 该氢化优选在从60℃至200℃、优选从80℃至180℃、最优选从100℃至160℃的范围内的温度下,并且在0.5MPa至35MPa、更优选3.0MPa至10MPa的范围内的氢气压力下进行。

[0165] 优选地,丁腈橡胶的氢化时间是从10分钟至24小时、优选从15分钟至至20小时、更优选从30分钟至8小时、甚至更优选从1小时至4小时并且最优选从1小时至3小时。

[0166] 所使用的催化剂的量典型地选自基于所用的丁腈橡胶的从0.01phr至1.00phr、优选从0.02phr至0.5phr、特别是从0.035phr至0.3phr的催化剂的范围内。

[0167] 首先,制备丁腈橡胶在合适的无水溶剂中的无水溶液。氢化反应中丁腈橡胶的浓度不是关键的,但应自然地确保该反应不被反应混合物的过高粘度和任何相关混合问题不利地影响。反应混合物中NBR的浓度基于总反应混合物优选在按重量计从1%至25%的范围内、特别优选在按重量计从5%至20%的范围内。

[0168] 典型地在合适的无水溶剂中进行氢化反应,该合适的无水溶剂不使所用的催化剂钝化并且也不以任何其他方式不利地影响该反应。优选的溶剂包括但不限于单氯苯、二氯甲烷、苯、甲苯、氯酚、甲乙酮、丙酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷和环己烷。特别优选的溶剂是单氯苯。

[0169] 水的存在量应保持低至不使催化剂钝化的程度,优选小于1重量%。在这一点上要明确指出,本发明的方法不是胶乳氢化反应。

[0170] 然后使这样的丁腈橡胶溶液在氢的存在下在上文提及的压力下与本发明的催化剂体系接触。典型地搅拌反应混合物或引入任何种类的剪切混合以使溶液与氢相充分接触。

[0171] 本发明的一个主要优点在于以下事实:所用的催化剂体系非常具有活性,使得在最终HNBR产物中的残余催化剂足够低,以使催化剂金属去除或再循环步骤缓解(alleviated)或甚至是不必要的。然而,在希望的程度上,可以去除本发明的方法期间使用的催化剂。这样的去除可以例如通过使用如在EP-A-2 072 532 A1和EP-A-2 072 533 A1中描述的离子交换树脂来进行。可以取氢化反应完成后获得的反应混合物,并用离子交换树脂在例如100℃下在氮气下处理48小时,这导致催化剂与树脂的键合,同时反应混合物可以用常用的最终处理方法进行后处理。

[0172] 然后可以通过已知的后处理程序如蒸汽凝结、溶剂蒸发或沉淀,从溶液中获得氢化丁腈橡胶,并将其干燥至可以在典型的橡胶加工方法中使用的程度。

[0173] 为了本发明的目的,氢化是达到至少50%、优选70%至100%、更优选80%至

100%、甚至更优选90%至100%、并且最优选95%至100%程度的起始丁腈橡胶中存在的双键的反应。完全氢化的丁腈橡胶具有1%或更少的残余双键量。

[0174] 在根据本发明的氢化完成之后,获得具有在从1至130、优选从10至100的范围内的根据ASTM标准D 1646测量的门尼粘度(在100℃下ML1+4)的氢化丁腈橡胶。

[0175] 这对应于在2,000至400,000g/mol范围内、优选在20,000至200,000g/mol范围内的重均分子量 M_w 。

[0176] 所获得的氢化丁腈橡胶还具有在从1至5范围内并且优选在从2.7至4.0范围内的多分散性 $PDI = M_w/M_n$,其中 M_w 是重均分子量并且 M_n 是数均分子量。

[0177] 高凝胶含量对老化抗性具有负面影响。如果pH值太低,例如在例如通过与Ru-络合物或MCB溶剂解离而生成HCl时,则凝胶含量会变高。

[0178] 丁腈橡胶:

[0179] 在本发明的方法中使用的丁腈橡胶是至少一种 α, β -不饱和腈、至少一种共轭二烯以及一种或多种另外的可共聚单体(如果希望)的共聚物或三元聚合物。

[0180] 共轭二烯可以具有任何性质。给予优选的是使用(C_4 - C_6)共轭二烯,更优选自由以下各项组成的组:1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊间二烯以及它们的混合物。给予非常特别优选的是1,3-丁二烯和异戊二烯或它们的混合物。给予特别优选的是1,3-丁二烯。

[0181] 作为 α, β -不饱和腈,可能使用任何已知的 α, β -不饱和腈,优选(C_3 - C_5) α, β -不饱和腈,更优选自由以下各项组成的组:丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或它们的混合物。给予特别优选的是丙烯腈。

[0182] 在本发明的方法中使用的特别优选的丁腈橡胶因此是具有衍生自丙烯腈和1,3-丁二烯的重复单元的共聚物。

[0183] 除了共轭二烯和 α, β -不饱和腈之外,氢化丁腈橡胶可以包含本领域中已知的一种或多种另外的可共聚单体的重复单元,该另外的可共聚单体例如 α, β -不饱和(优选单不饱和)单羧酸、它们的酯和酰胺, α, β -不饱和(优选单不饱和)二羧酸、它们的单酯或二酯,以及所述 α, β -不饱和二羧酸的各自的酐或酰胺。

[0184] 作为 α, β -不饱和单羧酸,优选使用丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0185] 还可以使用 α, β -不饱和单羧酸的酯,特别是烷基酯、烷氧基烷基酯、芳基酯、环烷基酯、氰基烷基酯、羟基烷基酯以及氟烷基酯。

[0186] 作为烷基酯,优选使用 α, β -不饱和单羧酸的 C_1 - C_{18} 烷基酯、更优选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、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基-己酯、丙烯酸正十二烷基酯、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、甲基丙烯酸叔丁酯以及甲基丙烯酸2-乙基己酯。

[0187] 作为烷氧基烷基酯,优选使用 α, β -不饱和单羧酸的 C_2 - C_{18} 烷氧基烷基酯、更优选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。

[0188] 还可能使用丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的芳基酯,优选 C_6 - C_{14} -芳基-、更优选 C_6 - C_{10} -芳基酯并且最优选上述芳基酯。

[0189] 在另一个实施例中,使用环烷基酯,优选 C_5 - C_{12} -、更优选 C_6 - C_{12} -环-烷基并且最优

选上述环烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0190] 还可能使用氰基烷基酯,特别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个C原子,优选丙烯酸 α -氰基乙酯、丙烯酸 β -氰基乙酯或甲基丙烯酸氰基丁酯。

[0191] 在另一个实施例中,使用羟基烷基酯,特别是丙烯酸羟基烷基酯和甲基丙烯酸羟基烷基酯,其中羟基烷基中有1至12个C原子,优选丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯或丙烯酸3-羟丙酯。

[0192] 还可能使用氟苄基酯、特别是丙烯酸氟苄基酯或甲基丙烯酸氟苄基酯、优选丙烯酸三氟乙酯和甲基丙烯酸四氟丙酯。还可以使用含取代氨基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,像丙烯酸二甲基氨基甲酯和丙烯酸二乙基氨基乙酯。

[0193] 还可以使用 α, β -不饱和羧酸的各种其他酯,像例如聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(glycole)(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸环氧酯、N-(2-羟基乙基)丙烯酰胺、N-(2-羟基甲基)丙烯酰胺或尿烷(甲基)丙烯酸酯(urethane(meth)acrylate)。

[0194] 还可能使用所有上述 α, β -不饱和羧酸的酯的混合物。

[0195] 进一步地,可以使用 α, β -不饱和二羧酸,优选马来酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸、柠康酸和中康酸。

[0196] 在另一个实施例中,使用 α, β -不饱和二羧酸的酐,优选马来酸酐、衣康酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐和中康酸酐。

[0197] 在另外的实施例中,可以使用 α, β -不饱和二羧酸的单酯或二酯。合适的烷基酯例如是 C_1-C_{10} -烷基,优选乙基-、正丙基-、异丙基-、正丁基-、叔丁基-、正戊基-或正己基单酯或二酯。合适的烷氧基烷基酯例如是 C_2-C_{12} 烷氧基烷基-、优选 C_3-C_8 -烷氧基烷基单酯或二酯。合适的羟基烷基酯例如是 C_1-C_{12} 羟基烷基-、优选 C_2-C_8 -羟基烷基单酯或二酯。合适的环烷基酯例如是 C_5-C_{12} -环烷基-、优选 C_6-C_{12} -环烷基单酯或二酯。合适的烷基环烷基酯例如是 C_6-C_{12} -烷基环烷基-、优选 C_7-C_{10} -烷基环烷基单酯或二酯。合适的芳基酯例如是 C_6-C_{14} -芳基-、优选 C_6-C_{10} -芳基单酯或二酯。

[0198] α, β -烯键式不饱和二羧酸单酯单体的确切实例包括

[0199] • 马来酸单烷基酯,优选马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单丙酯、和马来酸单正丁酯;

[0200] • 马来酸单环烷基酯,优选马来酸单环戊酯、马来酸单环己酯、和马来酸单环庚酯;

[0201] • 马来酸单烷基环烷基酯,优选马来酸单甲基环戊酯、和马来酸单乙基环己酯;

[0202] • 马来酸单芳基酯,优选马来酸单苯酯;

[0203] • 马来酸单苄基酯,优选马来酸单苄基酯;

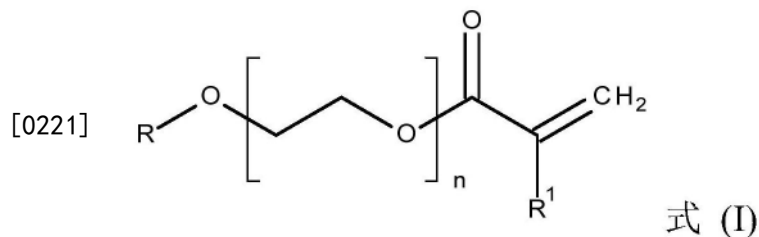
[0204] • 富马酸单烷基酯,优选富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单丙酯、和富马酸单正丁酯;

[0205] • 富马酸单环烷基酯,优选富马酸单环戊酯、富马酸单环己酯、和富马酸单环庚酯;

[0206] • 富马酸单烷基环烷基酯,优选富马酸单甲基环戊酯、和富马酸单乙基环己酯;

- [0207] • 富马酸单芳基酯, 优选富马酸单苯酯;
- [0208] • 富马酸单苄基酯, 优选富马酸单苄基酯;
- [0209] • 柠康酸单烷基酯, 优选柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯、柠康酸单丙酯、和柠康酸单正丁酯;
- [0210] • 柠康酸单环烷基酯, 优选柠康酸单环戊酯、柠康酸单环己酯、和柠康酸单环庚酯;
- [0211] • 柠康酸单烷基环烷基酯, 优选柠康酸单甲基环戊酯、和柠康酸单乙基环己酯;
- [0212] • 柠康酸单芳基酯, 优选柠康酸单苯酯;
- [0213] • 柠康酸单苄基酯, 优选柠康酸单苄基酯;
- [0214] • 衣康酸单烷基酯, 优选衣康酸单甲酯、衣康酸单乙酯、衣康酸单丙酯、和衣康酸单正丁酯;
- [0215] • 衣康酸单环烷基酯, 优选衣康酸单环戊基酯、衣康酸单环己酯、和衣康酸单环庚酯;
- [0216] • 衣康酸单烷基环烷基酯, 优选衣康酸单甲基环戊酯、和衣康酸单乙基环己酯;
- [0217] • 衣康酸单芳基酯, 优选衣康酸单苯酯;
- [0218] • 衣康酸单苄基酯, 优选衣康酸单苄基酯。
- [0219] 作为 α, β -烯键式不饱和二羧酸二酯单体, 可以使用基于以上确切地提及的单酯单体的类似的二酯, 然而其中, 经由氧原子与C=O基团连接的两个有机基团可以是相同或不同的。

[0220] 作为另外的三单体, 可以使用衍生自具有通式 (I) 的PEG丙烯酸酯的PEG丙烯酸酯单体



[0222] 其中R是氢或支链或非支链的 C_1-C_{20} -烷基, 优选甲基、乙基、丁基或乙基己基, n是1至8、优选2至8、更优选2至5并且最优选3, 并且 R^1 是氢或 CH_3 。

[0223] 本发明上下文中的术语“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”。当通式 (I) 中的 R^1 基团是 CH_3 时, 分子是甲基丙烯酸酯。术语“聚乙二醇”或缩写“PEG”表示具有一个重复乙二醇单元的单乙二醇链段 (section) (PEG-1; n=1) 和具有2至8个重复乙二醇单元的聚乙二醇链段 (PEG-2至PEG-8; n=2至8) 两者。术语“PEG丙烯酸酯”还缩写为PEG-X-(M)A, 其中“X”表示重复乙二醇单元的数目, “MA”表示甲基丙烯酸酯并且“A”表示丙烯酸酯。衍生自具有通式 (I) 的PEG丙烯酸酯的丙烯酸酯单体被称为“PEG丙烯酸酯单体”。

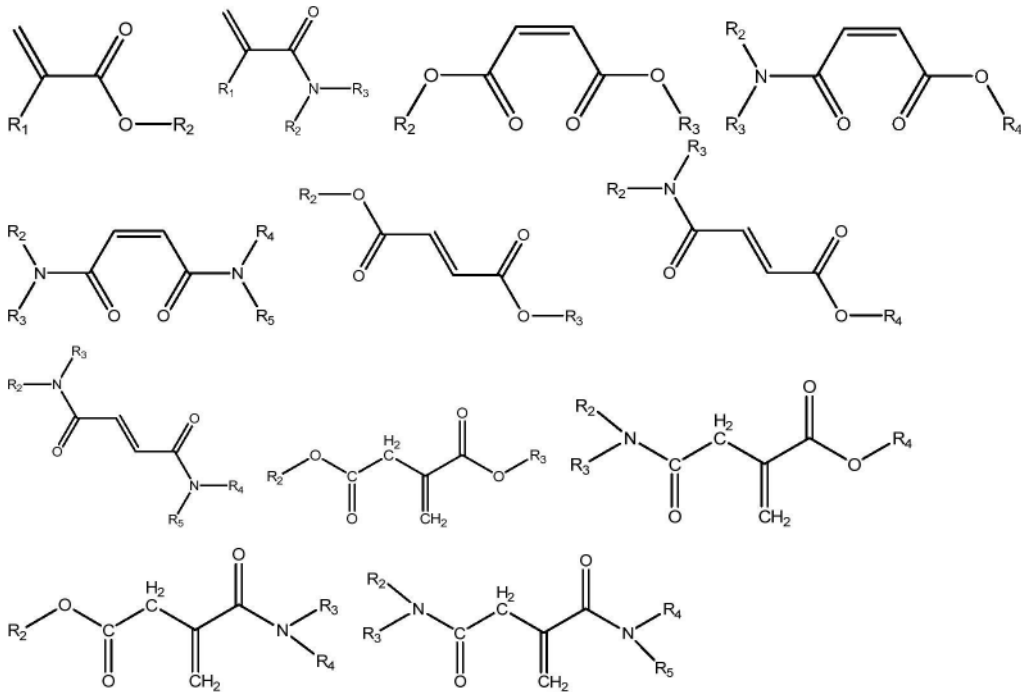
[0224] 优选的PEG丙烯酸酯单体选自以下式1号至10号, 其中n是1、2、3、4、5、6、7或8, 优选2、3、4、5、6、7或8, 更优选3、4、5、6、7或8并且最优选3:

[0225]

聚乙二醇丙烯酸酯 (式 1 号)	
聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式 2 号)	
甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式 3 号)	
甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式 4 号)	
乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式 5 号)	
乙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式 6 号)	
丁氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式 7 号)	
丁氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式 8 号)	
乙基己氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (式 9 号)	
乙基己氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (式 10 号)	

[0226] 作为另外的三单体,可以使用乙烯基芳香族单体像苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基吡啶,以及非共轭二烯像4-氰基环己烯和4-乙基环己烯,以及炔烃像1-或2-丁炔。

[0227] 特别优选的是选自以下描绘的式的三单体:



[0228]

[0229] 其中

[0230] R^1 是氢或甲基,并且[0231] R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 是相同或不同的,并且可以表示H、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、烷氧基烷基、羟基烷基、环氧烷基、芳基或杂芳基。

[0232] 待使用的NBR聚合物中共轭二烯和 α 、 β -不饱和腈的比例可以在宽范围内变化。共轭二烯的比例或共轭二烯的总和通常在基于总聚合物按重量计从40%至90%的范围内、优选在按重量计从60%至85%的范围内。 α 、 β -不饱和腈的比例或 α 、 β -不饱和腈的总和通常为基于总聚合物按重量计从10%至60%、优选按重量计从15%至40%。在每种情况下这些单体的比例合计为按重量计100%。附加的单体可以以基于总聚合物按重量计从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,用一定比例的附加单体替代对应比例的共轭二烯或二烯和/或 α 、 β -不饱和腈或腈,其中在每种情况下所有单体的比例合计为按重量计100%。

[0233] 通过上述单体的聚合来制备丁腈橡胶是现有技术中充分且全面已知的。可用于本发明的目的的丁腈橡胶还是可商购的,例如来自阿朗新科德国有限责任公司 (ARLANXEO Deutschland GmbH) 的Perbunan®和Krynac®等级的产品范围的产品。

[0234] 术语“丙烯腈-丁二烯橡胶”或“丁腈橡胶”,还被简称为“NBR”,应被广义地解释并且是指为至少一种 α 、 β -不饱和腈、至少一种共轭二烯以及,如果希望,一种或多种另外的可共聚单体的共聚物、三元聚合物、四元聚合物等的橡胶。

[0235] 氢化NBR,还被简称为“HNBR”,是通过氢化NBR而商业生产的。因此,基于二烯的聚合物中碳-碳双键的选择性氢化必须在不影响聚合物链中腈基团和其他官能团(当将其他可共聚单体引入聚合物链中时,如羧基)的情况下进行。

[0236] HNBR中共聚的二烯单元的氢化度可以在从50%至100%的范围内变化,其中希望的氢化度是从约80%至约100%,优选从约90%至约99.9%。HNBR的商品级典型地具有低于18%的剩余不饱和水平以及大致高达约50%的丙烯腈含量。

[0237] 可以用均相的或非均相的氢化催化剂进行NBR的氢化。所用的催化剂通常基于铈、钪或钇,但是也有可能使用铂、铈、镱、钪、钼或铜,作为金属或者优选地呈金属化合物的形式(参见,例如,US-A-3,700,637、EP-A-0 134 023、DE-A-35 41 689、DE-A-35 40 918、EP-A-0 298 386、DE-A-35 29 252、DE-A-34 33 392、US-A-4,464,515和US-A-4,503,196)。用于在均相中氢化的合适的催化剂和溶剂还从DE-A-25 39 132和EP-A-0 471 250中已知。

[0238] 本发明进一步涉及氢化丁腈橡胶,其包含

[0239] • 100ppm至10,000ppm、优选300ppm至5,000ppm、更优选500至5,000ppm、并且甚至更优选1,000ppm至4,000ppm钙离子,通过ICP-OES根据实例部分中所述的方法所测量,以及

[0240] • 任选地150ppm或更低、并且优选130ppm或更低、并且更优选1至50ppm的钪离子,通过ICP-OES根据实例部分中所述的方法所测量,并且其中

[0241] • 氢化丁腈橡胶具有2%或更少、优选1%或更少的残余双键(RDB),并且其中

[0242] • 氢化丁腈橡胶具有小于6%、优选小于4%、并且更优选小于3%的凝胶含量,根据实例部分中所述的方法所测量。

[0243] 这样的氢化丁腈橡胶是通过如上文所述的本发明的方法可获得的。

[0244] 本发明进一步涉及包含以下组分的催化剂体系作为用于部分地或完全地氢化丁腈橡胶的催化剂体系的用途:

[0245] (A) 至少一种具有通式(I)的Ru-NHC-催化剂

[0246] $\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})(\text{X}^1)(\text{L}^1)(\text{L}^2)$ (I)

[0247] 其中

[0248] X^1 是阴离子配体;并且

[0249] L^1 和 L^2 是相同或不同的配体,其中 L^1 和 L^2 中的至少一个表示N-杂环碳烯配体,以及

[0250] (B) 选自由以下各项组成的组的氢化增强剂:CaCl₂、柠檬酸、抗坏血酸、四氟硼酸二乙醚($\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$)和三氯(苯基)硅烷或它们的混合物。

[0251] 通过以下实例进一步说明本发明但不旨在限制本发明,其中所有份数和百分比均按重量计,除非另外指明。

[0252] 实例:

[0253] 缩写:

[0254] phr 每一百份橡胶(重量)

[0255] rpm 每分钟转数

[0256] Mn 数均分子量

[0257] Mw 重均分子量

[0258] PDI 多分散性指数,定义为Mw/Mn

[0259] PPh₃ 三苯基膦

[0260] MCB 单氯苯

[0261] RT 室温(22°C+/-2°C)

[0262] RDB 残余双键,以%表示,RDB=(1-氢化度)*100,其中NBR的RDB为100%

[0263] NHC N-杂环-碳烯

[0264] Cy 环己基环

[0265] Et₃N 三乙胺

[0266] IMes N,N'-双(均三甲苯基)咪唑-2-亚基

[0267] A催化剂的制备

[0268] A1 NHC-配体

[0269] N,N'-双(均三甲苯基)咪唑-2-亚基(IMes)购自TCI。

[0270] 使用以下催化剂(a)和(b);催化剂(b)以与文献中找到的程序相似地制备,概述如下:

[0271] (a) RhCl(PPh₃)₃(在比较例中使用)(威尔金森(Wilkinson)催化剂)

[0272] 购自西格玛埃德里奇(Sigma-Aldrich)并且未经进一步纯化即使用。

[0273] (b) RuHCl(CO)(IMes)(PCy₃)₂(在发明例中使用)

[0274] 络合物RuHCl(CO)(PCy₃)₂按照James等人,Adv.in Chem.Ser.[化学系列进展],196(1983)的方法制备,如下:将RuCl₃·xH₂O(0.635g,2.5mmol)溶解在甲氧基乙醇(15mL)中。5分钟后,加入PCy₃(2.056g,7.5mmol)。将混合物在回流下加热20分钟。然后加入Et₃N(2mL)。将混合物在回流下再加热6小时,然后冷却。将微晶橙色产物过滤,然后用甲苯洗涤(2次,每次10mL),并真空干燥。获得作为黄色晶体的产物,产率为80%(1.45g)。MCB中饱和溶液的FT-IR在1901cm⁻¹处给出一个单峰(CO),并因此被认为不含可能的副产物RuHCl(CO)₂(PCy₃)₂。RuHCl(CO)(PCy₃)₂按照Nolan等人(Organometallics[有机金属化合物]2001,20,794)中的程序与IMes反应,如下:在100mL烧瓶中装入RuHCl(CO)(PCy₃)₂(510mg,0.7mmol)和IMes(302mg,1.05mmol),并且脱气。然后经由注射器加入20mL甲苯。然后将溶液加热到80℃持续2小时,并且之后在室温下搅拌18小时。真空去除溶剂。将橙黄色残余物分散在20mL乙醇中(脱气并干燥),并将悬浮液过滤。将沉淀物用乙醇洗涤(20mL,3次),并真空干燥。获得作为橙色晶体的产物(125.7mg),其中在1897cm⁻¹(lit.1896cm⁻¹,在CH₂Cl₂中)处有一个单峰(CO)。

[0275] B腈丁二烯橡胶

[0276] 实例中使用的腈丁二烯橡胶是通过已知方法进行乳液聚合可获得的,并具有表1中概述的特性。

[0277] 表1:所用的腈丁二烯橡胶(NBR)

	丙烯腈含量, [按重量计%]	在 100°C 下的 门尼粘度 ML(1+4)	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI	
[0278]						
	NBR 1	35	28.8	76612	257771	3.36
	NBR 2	34	33.4	68.949	243.404	3.53

[0279] C丁腈橡胶的氢化

[0280] 催化剂(a)和(b)的使用量在从0.03phr至0.065phr范围内,并且氢化增强剂(B)的使用范围为从0.01phr至1.0phr,如随后下文E部分的表中所示。

[0281] 氢化的条件为:

[0282] • 8.3MPa(1200psi)氢气压力

[0283] • 800rpm搅拌

[0284] • 温度:可变,在从120℃至155℃的范围内,如随后的表所示。

[0285] • 时间:可变,取决于氢化的进度,如随后的表所示。

[0286] 氢化程序:

[0287] (1) 将丁腈橡胶溶解在一定量的MCB中以形成NBR溶液(浓度为13重量%)。将溶液装入高压釜(600mL体积或2L体积)中,并用氮气鼓泡20分钟以去除溶解的氧气。

[0288] (2) 在氮气保护下,将催化剂溶解在足量的脱气的MCB中。在氮气保护下,经由注射器将溶液转移至使用阀门与高压釜连接的不锈钢弹状瓶(bomb)中。

[0289] (3) 在将高压釜加热至希望的温度之后,通过施加氢气压力将包含氢化增强剂(B)的催化剂溶液喷射到高压釜中。然后将氢气压力提升至希望值。

[0290] (4) 定期取出样品进行FT-IR测试以监测RDB。

[0291] (5) 在NBR氢化完成之后,将溶液冷却并释放压力。

[0292] D分析和测试

[0293] 通过FT-IR测量氢化度:

[0294] 在Perkin Elmer spectrum 100FT-IR光谱仪上记录氢化反应之前、期间以及之后丁腈橡胶的光谱。将(氢化)腈丁二烯橡胶在MCB中的溶液流延到KBr颗粒上并且将其干燥以形成用于测试的膜。根据ASTM D 5670-95方法通过FT-IR分析测定氢化度。

[0295] 凝胶含量的测量:

[0296] 聚合物的凝胶含量经测定为在甲乙酮中的不溶物的百分比。将0.1至0.2g的聚合物样品称量到容量瓶中,在室温下放置18小时,然后摇动两个小时。将得到的混合物转移到离心管中并以25,000rpm离心。倒出液体部分,并称量潮湿的残余物。然后将残余物在60°C下干燥直至恒重。凝胶的量是经干燥残余物和溶解在水分中的聚合物的总质量与离心后得到的残余物之间的差。凝胶含量是凝胶量与聚合物样品质量之间的关系,并以重量百分比给出。

[0297] 通过ICP-OES测量氢化后的经干燥HNBR中的Ru含量

[0298] 在0.5g HNBR中测定HNBR的钌含量,将HNBR在550°C下在铂罐中还原成灰烬。将残余物溶解于盐酸中并用去离子水稀释。通过ICP-OES(电感耦合等离子体光学发射光谱法)在以下钌的特征波长240.272nm和267.876nm下测定钌含量。

[0299] 校准是在相同波长下在相应金属的酸性溶液上进行的。为了选择特征波长,避免干扰样品基质。在测定金属含量之前,对峰的最大值进行了适当的调整。还对金属溶液的浓度进行调整以便在校准曲线的线性区域中进行测定。

[0300] E结果

[0301] 表E.1:比较例(不具有氢化增强剂的催化剂(a)和(b))

编号	NBR 溶液	催化剂溶液	时间	氢化度
	NBR	催化剂		
比较例 1	518 g NBR 2; 3980 g MCB	0.065 phr 催化剂 (a); 1.0 phr TPP 0 phr Ru 残余	1 小时	94.0%
			2 小时	98.8%
			3 小时	99.3%
			4 小时	99.7%
比较例 2	518 g NBR 2; 3980 g MCB	0.03 phr 催化剂 (b); 41 ppm Ru 残余	1 小时	46.0%
			2 小时	90.8%
			3 小时	98.7%
			4 小时	99.5%
比较例 3	518 g NBR 1; 4010 g MCB	0.03 phr 催化剂 (b); 39 ppm Ru 残余	1 小时	73.2%
			2 小时	88.6%
			3 小时	94.5%
			4 小时	96.8%

[0302] 表E.2: 包含(A) Ru-NHC-催化剂(b) (RuHCl(CO)(IMes)(PCy₃)) 和(B) CaCl₂的催化剂体系的发明例

编号	NBR 溶液	催化剂溶液	时间	氢化度
	NBR	催化剂体系		
实例 1	518 g NBR 2; 3980 g MCB	0.03 phr 催化剂 (b), 0.044 phr CaCl ₂ (444 ppm/橡胶) 36 ppm Ru 残余	1 小时	88.0%
			2 小时	96.6%
			3 小时	99.1%
			4 小时	99.5%
实例 2	518 g NBR 1; 3980 g MCB	0.03 phr 催化剂 (b), 0.044 phr CaCl ₂ (444 ppm/橡胶)	1 小时	95.9%
			2 小时	98.6%
			3 小时	99.4%
			4 小时	99.6%

[0304] 包含Ru-催化剂(b)和氢化增强剂(B)的实例1的氢化度高于比较例2。实例2的氢化度高于比较例3。因此,采用包含CaCl₂的根据本发明的催化剂体系的氢化方法导致产生更高的氢化度。

[0305] 表E.3: 包含(A) Ru-NHC-催化剂(b) (RuHCl(CO)(IMes)(PCy₃)) 和(B) 柠檬酸的催化剂体系的发明例

编号	NBR 溶液	催化剂溶液	时间	氢化度
	NBR	催化剂体系		
实例 3	518 g NBR 2; 3980 g MCB	0.03 phr 催化剂 (b), 0.556 phr 柠檬酸 36 ppm Ru 残余	1 小时	98.9%
			2 小时	99.5%
			3 小时	99.7%
实例 4	518 g NBR 1; 4010 g MCB	0.03 phr 催化剂 (b), 0.556 phr 柠檬酸 36 ppm Ru 残余	1 小时	99.0%
			2 小时	99.7%
比较例 4	518 g NBR 2; 4030 g MCB	0.065 phr 催化剂 (a), 1.0 phr TPP, 0.556 phr 柠檬酸	1 小时	88.0%
			2 小时	95.2%
			3 小时	96.8%
比较例 5	518 g NBR 2; 4030 g MCB	0.075 phr 催化剂 (a), 1.0 phr TPP, 0.556 phr 柠檬酸	1 小时	93.3%
			2 小时	97.9%
			3 小时	98.6%

[0307] 实例3的氢化度高于比较例2。实例4的氢化度高于比较例3。

[0308] 表E.4: 包含 (A) Ru-NHC-催化剂 (b) (RuHCl (CO) (IMes) (PCy₃)) 和 (B) 四氟硼酸二乙醚 (HBF₄*OEt₂) 或抗坏血酸或三氯(苯基)硅烷的催化剂体系的发明例

编号	NBR 溶液	催化剂溶液	时间	氢化度
	NBR	催化剂体系		
实例 5	518 g NBR 1; 214 g MCB	0.03 phr 催化剂 (b), 0.065 phr HBF ₄ *OEt ₂	1 小时	99.5%
			2 小时	99.8%
实例 6	518 g NBR 1; 214 g MCB	0.03 phr 催化剂 (b), 0.070 phr 抗坏血酸	1 小时	96.6%
			2 小时	99.2%
			3 小时	99.6%
实例 7	518 g NBR 1; 214 g MCB	0.03 phr 催化剂 (b), 0.085 phr 三氯(苯基)硅烷	1 小时	99.4%
			2 小时	99.8%

[0309] 实例5的氢化度高于比较例3。实例6的氢化度高于比较例3。实例7的氢化度高于比较例3。

[0310] 上述实例清楚地显示, 与众所周知的威尔金森催化剂Rh (PPh₃)₃Cl或不具有氢化增强添加剂 (B) 的单独催化剂RuHCl (CO) (IMes) (PCy₃) 相比, 根据通式 (I) 的催化剂体系在氢化增强添加剂 (B) 的存在下在丁腈橡胶的氢化中更具活性。这使得进行氢化方法的成本显著降低。

[0311] 还显示, 鉴于所需的催化剂量少, 尽管可以通过用树脂进行溶液洗涤来进行催化剂或催化剂金属的回收过程, 但实际上是不必要的。由于与用于丁腈橡胶氢化的其他可能的金属如钯、铑和铱相比, 钌的长期成本较低, 并且由于催化剂的合成制备简单, 实现了明显的成本优势。

[0314] 对于丁腈橡胶底物,不需要任何特殊要求即可成功进行氢化。这意味着可以使用通过使用标准乳化剂体系(如脂肪酸皂、松香皂、磺酸酯或硫酸酯乳化剂)和标准氧化还原活化体系制备的可商购获得的丁腈橡胶等级。由于除了只要确保标准NBR配混操作的可用性外,对NBR的制造没有另外的特殊要求,因此,很多种可商购获得的NBR橡胶都可以容易地转化成氢化丁腈橡胶,从而提供了当前可用的更广泛的选择等级。

[0315] 尽管实验部分中使用的所有催化剂均含有膦配体,但与明确需要添加 PPh_3 的威尔金森催化剂不一样,无需添加另外量的膦即可成功地氢化丁腈橡胶。

[0316] 在包含(A)和(B)(其中(B)是 CaCl_2)的催化剂体系的存在下由氢化产生的HNBR的特征在于,通过ICP-OES测量,Ru的残余量在150ppm或更低、并且优选130ppm或更低的范围内,并且其中Ca的残余量在100ppm至10,000ppm、优选300ppm至5,000ppm、更优选500至5,000ppm、并且甚至更优选1,000ppm至4,000ppm的范围内。

[0317] 表E.5示出了HNBR中这些残余量的Ru和Ca的影响。

[0318] 残余钌和钙离子的积极影响

[0319] 将**Therban®3627**溶解在丙酮中,并在振荡器上与Ru化合物和 CaCl_2 的乙醇溶液混合两小时。之后将溶液在55℃下干燥,以得到固体橡胶。将橡胶在烘箱中在140℃老化4天。

[0320] 表E.5:

	CaCl ₂ [ppm]	干燥后的 Ru [ppm]	凝胶 含量 [%]	门尼粘 度 [MU]	老化 凝胶 含量 [%]	老化 门尼粘 度 [MU]	ΔMV [MU]	
[0321]	5.1	0	110	0.8	87	25.2	109	22
	5.2	1,000	130	1.2	76	2.2	85	9
	5.3	2,500	130	1.8	77	3.4	86	9
	5.4	4,000	130	2.9	77	3.9	88	11

[0322] 表E.5中的结果清楚地显示,HNBR中在1,000ppm至4,000ppm的范围内的Ru和Ca残余量对凝胶含量和门尼增加有积极影响,尤其是在140℃下老化4天之后。氢化丁腈橡胶中低凝胶含量是优选的并且增加了可加工性。