

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 95731683

※申請日期： 95.8.29

※IPC 分類： 08C 19/08, (2006.01)
19/07, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

觸媒於藉置換反應之腈橡膠降解之用途

B01J 31/24 (2006.01)

USE OF CATALYSTS FOR THE DEGRADATION OF NITRILE
RUBBER BY METATHESIS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

朗盛德意志有限公司

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

代表人：(中文/英文)

1.左曼菲/DR. ZOBEL, MANFRED

2.魏畢德/DR. WICHMANN, BIRGID

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51369 號

D-51369 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1.歐維納/ OBRECHT, WERNER

2.莫馬利/ MUELLER, JULIA MARIA

3.尼奧卡/ NUYKEN, OSKAR

4.班漢斯/ BERKE, HEINZ

5.馬路克/ MECA, LUDEK

6.全露卡/ TRISCIKOVA, LUBICA

國 籍：(中文/英文)

1.-4.均為德國/GERMANY

5.為捷克/CZECH

6.為斯洛伐克/SLOVAKIA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.德國；西元 2005 年 08 月 30 日；10 2005 040 939.3

2.德國；西元 2005 年 10 月 08 日；10 2005 048 327.5

3.德國；西元 2005 年 12 月 09 日；10 2005 058 834.4

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種藉由置換利用以鈦或鐵為基質之觸媒降解腈橡膠之新穎方法，其中該觸媒具有經取代或未經取代之咪唑啉配位基及帶有磷基之碳烯配位基。

六、英文發明摘要：

A novel process for the degradation of nitrile rubber by metathesis using ruthenium- or osmium-based catalysts which have both a substituted or unsubstituted imidazolidine ligand and a carbene ligand bearing a phosphonium radical is provided.

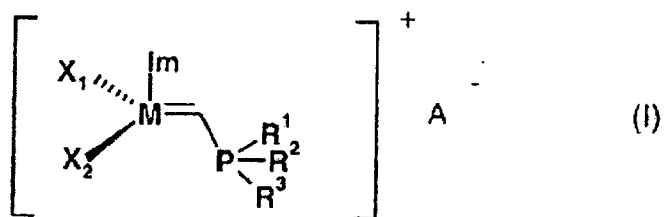
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種藉由置換利用以鈣或鐵為基質之觸媒降解腈橡膠之新穎方法。

【先前技術】

已氫化腈橡膠(亦簡稱為“HNBR”)係藉由氫化腈橡膠(亦簡稱為“NBR”)所製得。

為達本發明目的，術語腈橡膠係指屬至少一不飽和腈與至少一共軛二烯及其他可能共單體之共聚物的橡膠。

已氫化腈橡膠係一具有極佳耐熱性、顯著臭氧及化學物質抵抗性及極佳抗油性之特色橡膠。

HNBR 之上述物理及化學性質係結合極佳機械性質，特別係高耐磨性。基於此原因，已發現 HNBR 可廣泛用於極多種應用中。例如，HNBR 係用於汽車零配件之密封、軟管、皮帶及阻尼元件以及用於油田之定子、鑽孔萃取密封及閥密封和用於電工業、機械工程及造船之多種配件中。

由市場商業取得之 HNBR 等級通常具有範圍在 55 至 105 內之 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)，其相當重量平均分子量 M_w

係在約 200,000 至 500,000 範圍內(測定方法:利用聚苯乙烯標準品之凝膠滲透色層分析法(GPC))。在此所量得之多分散性指數 PDI($PDI = M_w/M_n$, 其中 M_w 係重量平均分子量且 M_n 為數目平均分子量)經常係 3 或更高, 其中該等多分散性指數可提供有關分子量分布寬度之資訊。剩餘雙鍵含量通常係在 1 至 18% 範圍內(以 IR 光譜法測得)。

相當高的 Mooney 黏度係大幅限制 HNBR 之可加工性。對於許多應用而言, 將需要具有較低分子量及因此較低 Mooney 黏度之 HNBR 等級。此將明顯改善可加工性。

過去已完成多項嘗試以藉由降解降低 HNBR 之鏈長。此降解已(例如)經由機械途徑藉由置換方式, 如在輥磨機上進行。基本上亦可藉與強酸反應的方式進行化學降解。但是, 此化學降解具有下述缺點: 官能基如羧酸及酯基被摻入該分子中, 而且實質改變該聚合物之微結構。所有這些變化造成使用上的缺點。

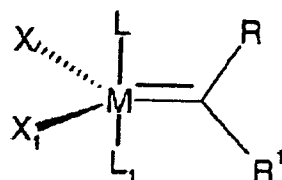
具有低莫耳質量, 相當 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)在低於 55 之範圍內或數目平均分子量 $M_n < 200,000$ 克/莫耳之 HNBR 係無法藉由已建立之製造方法進行製造, 首先因為增加 Mooney 黏度之步驟係發生在 NBR 氫化時, 其次因欲用於氫化之 NBR 原料過度黏性而可用工廠中無法再加工之, 因此無法任意降低其莫耳質量。已設立工廠可無困難地進行加工之

NBR 原料的最低 Mooney 黏度係約 30 Mooney 單位(ML 1+4 @100°C)。利用此一 NBR 原料所獲得之已氫化腈橡膠的 Mooney 黏度係約 55 Mooney 單位(ML 1+4 @100°C)。

在已知先前技術中，此問題係在氫化前藉由降解將該腈橡膠之分子量降低至 Mooney 值低於 30 Mooney 單位(ML 1+4 @100°C)或數目平均分子量 $M_n < 70,000$ 克/莫耳的方式解決。此分子量降低在此係藉由置換方式達到，其中低分子量 1-烯烴通常係被加入此置換反應中。該置換反應較佳係在與氫化反應相同之溶劑中進行(原位)，因此在降解反應完成後及令其進行後續氫化之前不需將已降解 NBR 原料自溶劑中分離出。該置換降解反應係利用置換觸媒催化，而該置換觸媒係可耐極性基，特別係腈基。

具有低 Mooney 值之 HNBR 的製造係描述於(例如)WO-A-02/100941 及 WO-A-02/100905 中。WO-A-02/100905 描述一種包括藉由烯烴置換降解腈橡膠起始聚合物並接著氫化之的方法。在此，腈橡膠係在第一步驟中共烯烴及以鐵、鈦、鉬或鎢錯合物為基質之特定觸媒的存在下反應並在第二步驟中氫化。根據 WO-A-02/100941，依此方式可獲得重量平均分子量(M_w)在 30,000 至 250,000 範圍內、Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)在 3 至 50 範圍內且多分散性指數 PDI 低於 2.5 之已氫化腈橡膠。

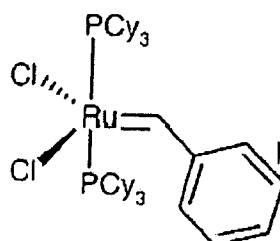
置換觸媒特別係由 WO-A-96/04289 及 WO-A-97/06185 已知。
其具有下列基本結構：



其中 M 係鐵或鈦，R 及 R¹ 各為具有寬結構變化性之有機基，X 及 X₁ 各為陰離子配位基且 L 及 L₁ 各為未荷電電子提供者。

此類觸媒係適合用於閉環置換(RCM)、交叉置換(CM)及開環置換(ROMP)。但是，所提觸媒不必適用於進行腈橡膠之降解。

腈橡膠之置換可利用一些選自"Grubbs(I)觸媒"之群的觸媒成功地進行。適合的觸媒係(例如)具有特定取代圖案之鈦觸媒，如下面所示之觸媒雙(三環己基膦)亞苄基二氯化鈦。



Grubbs(I)觸媒

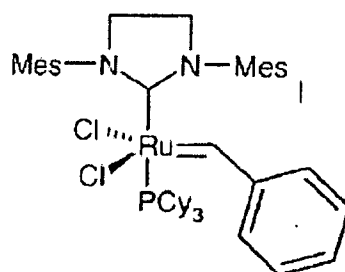
氫化後，該等橡膠具有極低分子量及窄分子量分布 (WO-A-02/100941, WO-A-03/002613)。

US 2004/0110888 A1 揭示以這些低分子量 HNBR 為基質之硫

化橡膠。

US 2004/0127647 A1 描述以具有雙峰或多峰分子量分布之低分子量 HNBR 為基質之摻合物以及這些橡膠之硫化橡膠。

而且，WO-A-00/71554 揭示一群技術中稱為”Grubbs(II)觸媒”之觸媒。若此一”Grubbs(II)觸媒”，如 1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-亞咪唑啉烯基(imidazolidenylidene))(三環己基磷)鈦-(苯基亞甲基)二氯化物係用於 NBR 置換中，此即使在無使用共烯烴的情況下亦係成功的。原位進行後續氫化之後，已氫化腈橡膠具有比使用 Grubbs(I)型觸媒時低之分子量及比其窄之分子量分布(PDI)(US-A-2004/0132891)。

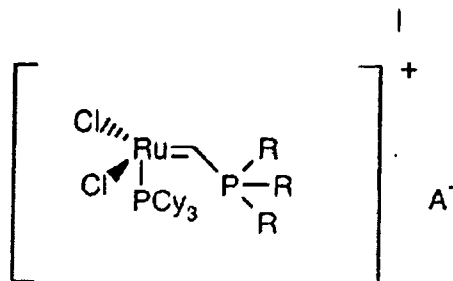


Grubbs(II)觸媒

將利用 Grubbs(II)觸媒降解之腈橡膠用於黏著劑組成物中係描述於(例如)US2004/0132906-A1 中。

上述藉由置換及用於此目的之觸媒降解腈橡膠之方法具有下述缺點：這些觸媒溶液係不安定的，特別係在大氣氧的存在下且總是需要補充新鮮溶液。

而且，將於下文稱為 Piers(I)觸媒並具有下列結構之觸媒亦為技術中所已知的(參見(例如)Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6161-6165)：



Piers(I)觸媒

其中 R 係(例如)異丙基或環己基且 A 為陰離子。

但是，吾人本身之研究已顯示此類 Piers(I)觸媒無法在 NBR 置換中使腈橡膠降解，但反而僅使 NBR 膠化。此使腈橡膠不安定。

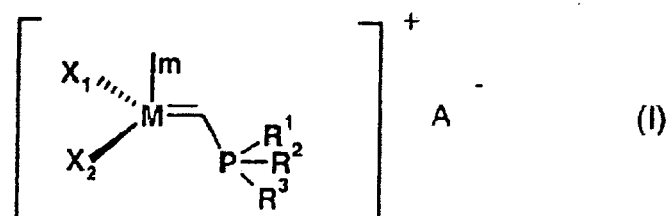
此外，WO-A-2005/121158 描述由 Piers(I)觸媒發展而成之置換反應觸媒。

由先前技術著手，本發明目的係提供一種藉由置換降解腈橡膠之方法，其係利用適合觸媒所進行且其中無觀察到膠化，該觸媒在溶液中亦具有較佳儲存安定性。

令人驚訝地，此目的係以一種藉由置換利用觸媒降解腈橡膠之方法達到，其中該觸媒係帶有一咪唑啉配位基並同時帶有一具有膦基之碳烯配位基。

【發明內容】

本發明因此提供一種藉由置換降解腈橡膠之方法，其中令該腈橡膠在通式(I)之觸媒的存在下進行置換反應，



其中

M 係鈦或鐵，

X¹ 及 X² 可為相同或不同的且各為陰離子配位基，

R¹、R² 及 R³ 係相同或不同的且各為有機基，

Im 係經取代或未經取代之咪唑啉基且

A 係陰離子。

這些具有咪唑啉配位基以及帶有磷基之碳烯配位基之通式(I)觸媒可成功地用於置換降解中，即達到降解腈橡膠之目的而無見到膠化。這係更令人震驚的，因為發現上述 Piers(I)觸媒係不適合用於置換降解腈橡膠。而且，根據本發明觸媒即使在較高溫度下一般所用溶劑中，特別係在氯苯中可形成一安定溶液。長期靜置或在較高溫度下無見到通常指示去活化或分解之觸媒溶液褪色。

X¹ 及 X² :

在通式(I)之觸媒中， X^1 及 X^2 可為相同或不同的且各(例如)為氫、鹵素、假鹵素、 C_1 - C_{20} -烷基、芳基、 C_1 - C_{20} -烷氧基、芳氧基、 C_3 - C_{20} -烷基二酮酸根、芳基二酮酸根、 C_1 - C_{20} -羧酸根、芳基磺酸根、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸根、 C_1 - C_{20} -烷基硫醇、芳基硫醇、 C_1 - C_{20} -烷基磺醯基或 C_1 - C_{20} -烷基亞磺醯基。

上述如 X^1 及 X^2 定義之基團亦可被一或多個其他基團取代，例如被鹵素，較佳係氟、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基或芳基取代，其中後面基團亦可依次被一或多個選自由下列各者組成之群之取代基取代：鹵素，較佳係氟、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基及苯基。

在較佳具體表現中， X^1 及 X^2 各為鹵素、苯甲酸根、 C_1 - C_5 -羧酸根、 C_1 - C_5 -烷基、苯氧基、 C_1 - C_5 -烷氧基、 C_1 - C_5 -烷基硫醇、芳基硫醇、芳基或 C_1 - C_5 -烷基磺酸根。在特佳具體表現中， X^1 及 X^2 皆為鹵素、 CF_3COO 、 CH_3COO 、 CFH_2COO 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、 PhO 、 MeO 、 EtO 、甲苯磺酸根、甲磺酸根或三氟甲烷磺酸根。特別係 X^1 及 X^2 皆為氟。

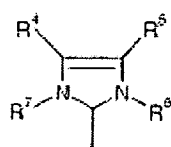
$P(R^1R^2R^3)$:

在通式(I)之觸媒中，基團 $P(R^1R^2R^3)$ 中之基團 R^1 、 R^2 及 R^3 係相同或不同的且各為直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} -烷基、 C_5 - C_{30} -環烷基或芳基，其中 C_1 - C_{30} -烷基可被一或多個雙鍵或三鍵或者一或多個雜原子，較佳係氧或氮中斷。

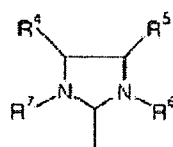
適合通式(I)之觸媒的基團 $P(R^1R^2R^3)$ 係(例如)三苯基膦、三環己基膦、三環戊基膦、三異丙基膦、三(鄰-甲苯基)膦、三(鄰-二甲苯基)膦及三苯基膦。

Im :

通式(I)之咪唑啉基(Im)通常具有通式(IIa)或(IIb)之結構，



(IIa)



(IIb)

其中

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 可為相同或不同的且各為氫、直鏈或分支鏈、環狀或非環狀 C_1 - C_{20} -烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、芳基、 C_1 - C_{20} -羧酸酯、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -烯氧基、 C_2 - C_{20} -炔氧基、芳氧基、 C_2 - C_{20} -烷氧基羰基、 C_1 - C_{20} -烷硫基、芳硫基、 C_1 - C_{20} -烷基磺醯基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6 - C_{20} -芳基磺酸酯或 C_1 - C_{20} -烷基亞磺醯基。

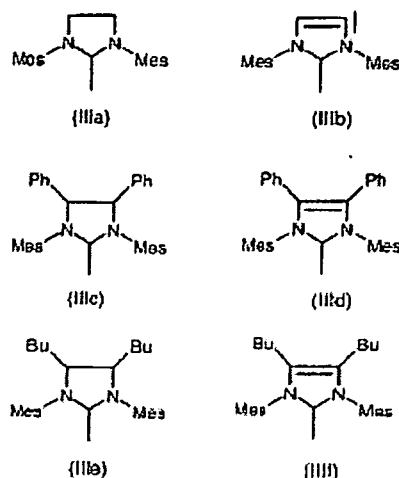
基團 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 中之一或多者可獨立地被一或多個取代基，較佳係直鏈或分支鏈、環狀或非環狀 C_1 - C_{10} -烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基或芳基取代，其中這些上述取代基可依次被一或多個取代基，較佳係選自由鹵素、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基及苯

基組成之群之基團取代。

在較佳具體表現中，本發明方法係利用通式(I)之觸媒進行，其中 R^4 及 R^5 係彼此獨立地各為氫、芳基，特佳係苯基、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} -烷基，特佳係丙基或丁基或一起形成一環烷基或芳基，其中所有上述基團可依次被一或多個選自包含下列各者之群的其他基團取代：直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} -烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基、芳基及一選自羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳二醯亞胺、碳烷氧基、胺基甲酸酯及鹵素之群之官能基。

在本發明方法之較佳具體表現中係使用通式(I)之觸媒，其中 R^6 及 R^7 係相同或不同的且各為直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} -烷基，特佳係異丙基或新戊基、芳基，特佳係苯基、 C_1 - C_{10} -烷基磺酸酯，特佳係甲烷磺酸酯或 C_6 - C_{10} -芳基磺酸酯，特佳係對-甲苯磺酸酯。上述基團 R^6 及 R^7 可被一或多個選自包含下列各者之群的其他基團取代：直鏈或分支鏈 C_1 - C_5 -烷基，特別係甲基、 C_1 - C_5 -烷氧基、芳基及一選自羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳二醯亞胺、碳烷氧基、胺基甲酸酯及鹵素之群之官能基。基團 R^6 及 R^7 特佳係相同或不同的且各為異丙基、新戊基或金剛烷基。

本發明方法特佳係利用通式(I)之觸媒完成，其中該觸媒包含具有下列結構(IIIa-f)之咪唑啉基(Im)：



A:

在通式(I)中，A 係一陰離子，較佳係選自鹵化物、假鹵化物、羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根、磷酸根、錯合陰離子之群及選自非配位陰離子之群。

A 亦可為(例如)硝酸根、亞硝酸根、碳酸根、亞硫酸根、氟磺酸根或三氟甲烷磺酸根(triflate)。

鹵化物 A 可為氟化物、氯化物、溴化物或碘化物。

假鹵化物 A 可為(例如)氰化物、硫氰酸根、疊氮化物、三聚氰酸根或硫三聚氰酸根。

羧酸根 A 可為(例如)甲酸根、乙酸根、癸二酸根、新癸酸根、松脂酸根、苯甲酸根、三氯乙酸根、三氟乙酸根、順丁烯二

酸根或水楊酸根。

磺酸根 A 可為(例如)十二烷基磺酸根、三氟甲基磺酸根、苯磺酸根或萘磺酸根。

硫酸根 A 可為(例如)甲基硫酸根、丙基硫酸根或十二烷基硫酸根。

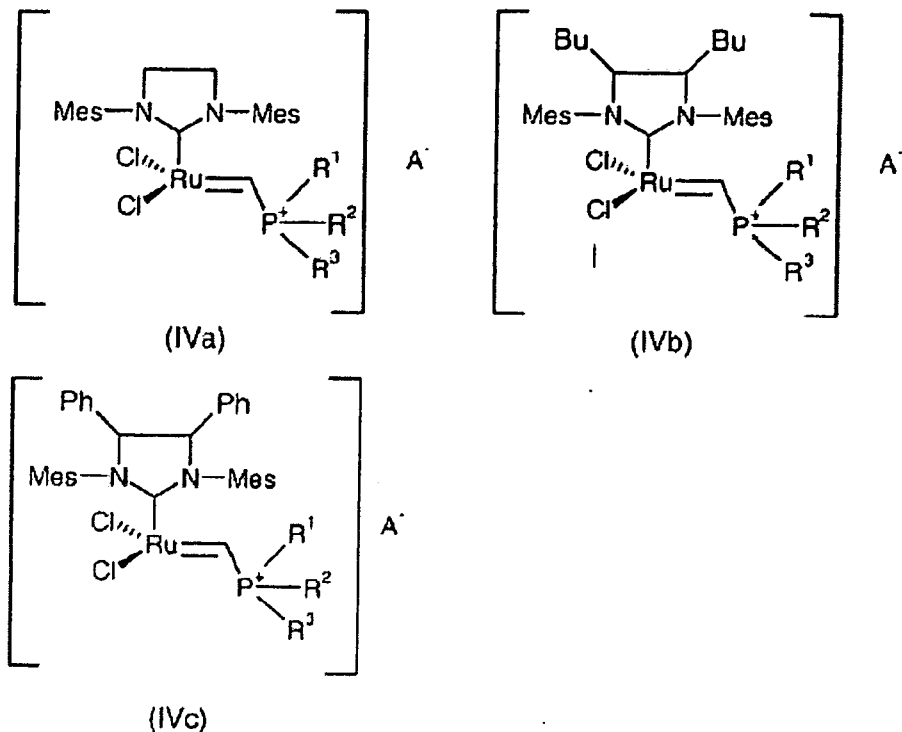
膦酸根 A 可為(例如)單乙基膦酸根、二月桂基膦酸根或二苯基膦酸根。

磷酸根 A 可為(例如)單乙基磷酸根、二月桂基磷酸根、單苯基磷酸根或二苯基磷酸根。

A 亦可為錯合陰離子如過氯酸根、四氟硼酸根、四氟鋁酸根、六氟磷酸根、六氟砷酸根、六氟銻酸根或六氟銻酸根。

A 亦可為非配位陰離子如四[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、五[五氟苯基]環己二烯基陰離子或(雙-(三-五氟苯基)硼)氟化物。

在本發明方法之特佳具體表現中，使用具有下列結構(IVa-c)之觸媒：



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 各為直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} -烷基、 C_5 - C_{10} -環烷基或芳基，其中 C_1 - C_{30} -烷基可被一或多個雙鍵或三鍵或者一或多個雜原子，較佳係氧或氮中斷且

A 係如通式(I)所定義般。

在本發明方法之極特佳具體表現中係使用通式(IVa-c)之觸媒，其中

基團 $P(R^1R^2R^3)$ 係三異丙基磷、三苯基磷、三環己基磷、三環戊基磷、三(鄰-甲苯基)磷、三(鄰-二甲苯基)磷或三茚基磷

且

A 係溴、新癸酸根、癸二酸根、三氟乙酸根、硝酸根、四氟硼酸根、四(3,5-三氟甲基苯基)硼酸根、四[五氟苯基]硼酸根或(雙-(三-五氟苯基)硼)氟化物。

腈橡膠之極佳置換降解可在這些通式(I)之觸媒的存在下進行。

置換之反應條件：

在本發明方法中，用於置換之通式(I)的觸媒量係視特定觸媒之性質及催化活性而定。觸媒用量以所用腈橡膠計係從 5 至 1,000ppm 之貴金屬，較佳係 10-500ppm，特別係 25-250ppm。

NBR 置換通常係在共烯烴，較佳係在直鏈或分支鏈 C_2-C_{16} -烯烴的存在下進行。適合的共烯烴之實例係乙烯、丙烯、異丁烯、苯乙烯、1-己烯及 1-辛烯。較佳係使用 1-己烯及 1-辛烯。若此共烯烴係液體(例如 1-己烯)，共烯烴之量以所用 NBR 計較佳係在 0.2-20 重量%範圍內。若該共烯烴係氣體(例如乙烯)，共烯烴之量係經過選擇使反應容器的壓力確立在 1×10^5 帕- 1×10^7 帕之範圍內，較佳係壓力在 5.2×10^5 帕- 4×10^6 帕之範圍內。

置換反應可在不使所用觸媒去活化且不以任何其他方式不利影響該反應之適合溶劑中進行。較佳溶劑包括，但不限於二

氯甲烷、苯、甲苯、甲基乙基酮、丙酮、四氫呋喃、四氫吡喃、二噁烷及環己烷。特佳溶劑係氯苯。在某些環烯烴本身可作為溶劑的例子中，如在 1-己烯的例子中，可免添加其他額外溶劑。

所用腈橡膠在置換反應混合物中的濃度不重要，但自然必須考慮到該反應不應受到反應混合物之極高黏度及相關混合問題之不利影響。NBR 在反應混合物中之濃度以總反應混合物計較佳係在 1 至 20 重量%之範圍內，特佳係在 5 至 15 重量%之範圍內。

藉由置換降解通常係在範圍從 20°C 至 150°C 之溫度下，較佳係在範圍從 30°C 至 100°C 之溫度下，特別係在範圍從 50°C 至 90°C 之溫度下進行。

反應時間係視許多因素而定，例如視 NBR 類型、觸媒類型、所用觸媒濃度及反應溫度而定。該反應一般係在正常條件下 3 小時內完成。置換之進行可藉由標準分析法，如藉由 GPC 或黏度測定方式監測。

腈橡膠：

在本發明置換反應中可使用包含至少一個共軛二烯、至少一個 α,β -不飽和腈及必要時之一或多個其他可共聚合單體之重複單位的聚合物作為腈橡膠("NBR")。

共軛二烯可屬於任何性質。較佳係使用(C₄-C₆)共軛二烯。特佳係 1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯或其混合物。特佳係 1,3-丁二烯或異戊二烯或其混合物。極特佳係 1,3-丁二烯。

可使用任何已知 α,β -不飽和腈，較佳係(C₃-C₅) α,β -不飽和腈如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或其混合物作為 α,β -不飽和腈。特佳係丙烯腈。

特佳腈橡膠因此係丙烯腈與 1,3-丁二烯之共聚物。

而且，可使用其他熟諳此技者已知之單體，如 α,β -不飽和羧酸或其酯。較佳係反丁烯二酸、順丁烯二酸、丙烯酸、甲基丙烯酸及衣康酸之酸類及其酯丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙己酯及甲基丙烯酸乙己酯。可使用之其他單體係不飽和二羧酸或其衍生物，例如酯或醯胺，如順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸單乙酯及順丁烯二醯亞胺。較佳係甲基丙烯酸、反丁烯二酸、丙烯酸丁酯及 2-乙己基丙烯酸酯。

共軛二烯與 α,β -不飽和腈在欲使用之 NBR 聚合物中的比例可變化範圍很寬。共軛二烯或共軛二烯總和之比例以該總聚合物計通常係在從 40 至 90 重量%範圍內，較佳係在從 65 至 75 重量%之範圍內。 α,β -不飽和腈或 α,β -不飽和腈總和之比例以

該總聚合物計通常係從 10.0 至 60 重量%，較佳係從 25 至 35 重量%。該等額外單體以該總聚合物計可從 0.1 至 40 重量%，較佳係從 1 至 30 重量%之量存在。若此為該例， α,β -不飽和腈與共軛二烯之比例係相應降低且各例中所有單體之比例係總計達 100 重量%。

藉由上述單體之聚合製備腈橡膠係為熟諳此技者充分已知並廣泛地描述於文獻中(如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 14/1 卷, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961)。

用於置換之腈橡膠的 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)係在 30 至 70，較佳係 30 至 50 之範圍內。此相當於重量平均分子量 M_w 在 200,000-500,000 範圍內，較佳係在 200,000-400,000 範圍內。再者，所用腈橡膠的多分散性 $PDI=M_w/M_n$ (其中 M_n 為數目平均分子量)係在 2.0-6.0 之範圍內，較佳係在 2.0-4.0 之範圍內。

Mooney 黏度之測定係根據 ASTM 標準 D 1646 進行。

已降解腈橡膠：

藉由本發明置換方法所獲得之腈橡膠的 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)係在 5-30，較佳係 5-20 之範圍內。此相當於重量平均分子量 M_w 在 10,000-200,000 範圍內，較佳係在

10,000-150,000 範圍內。再者，所獲得之腈橡膠的多分散性 $PDI = M_w/M_n$ (其中 M_n 為數目平均分子量) 係在 1.5-4.0 之範圍內，較佳係在 1.7-3 之範圍內。

氫化：

本發明藉由置換降解之方法後可接著進行所得已降解腈橡膠之氫化。此可以熟諳此技者已知方式進行。

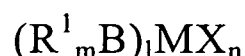
可利用均相或異相氫化觸媒進行氫化。亦可原位，即在亦已事先進行置換降解之相同反應容器中且不需分離該已降解腈橡膠地進行氫化。簡單地將氫化觸媒加入反應容器中。

與氫反應可適當地(例如)利用均相觸媒如已知為"Wilkinson"觸媒($(PPh_3)_3RhCl$)及四(三苯基膦)氫化銦或其他觸媒進行。

用於氫化腈橡膠之方法係已知的。通常係將銦、鈦或鈦用作觸媒，但亦可使用金屬或者較佳係呈金屬化合物形式之鉑、銲、鈹、銻、鈦、鐵、鈷或銅(參見(例如)US-A-3,700,637、DE-A-2 539 132、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 及 US-A-4,503,196)。

適合用於均相氫化之觸媒及溶劑係描述於下並亦可由 DE-A-25 39 132 及 EP-A-0 471 250 已知。

選擇性氫化可(例如)在含有銨或鈦之觸媒的存在下達到。例如，可使用下列通式之觸媒



其中 M 係鈦或銨，基團 R^1 係相同或不同的且各為 C_1 - C_8 -烷基、 C_4 - C_8 -環烷基、 C_6 - C_{15} -芳基或 C_7 - C_{15} -芳烷基。B 係磷、砷、硫或亞碲 $S=O$ ，X 係氫或陰離子，較佳係鹵素且特佳係氯或溴，l 係 2、3 或 4，m 係 2 或 3 且 n 係 1、2 或 3，較佳係 1 或 3。較佳觸媒係三(三苯基磷)氯化銨(I)、三(三苯基磷)氯化銨(III)及三(二甲基亞碲)氯化銨(III)以及式 $((C_6H_5)_3P)_4RhH$ 之四(三苯基磷)氯化銨和所有或部分三苯基磷已被三環己基磷取代之對應化合物。可使用小量觸媒。適合用量以該聚合物之重量計係在 0.01-1 重量%範圍內，較佳係在 0.03-0.5 重量%範圍內，特佳係在 0.1-0.3 重量%範圍內。

通常較佳係該觸媒與共觸媒一起使用，其中該共觸媒係式 $R^1_m B$ 之配位基，而 R^1 、m 及 B 係如上所定義般。m 較佳係 3，B 較佳係磷且基團 R^1 可為相同或不同的。較佳共觸媒具有三烷基、三環烷基、三芳基、三芳烷基、二芳基單烷基、二芳基單環烷基、二烷基單芳基、二烷基-單環烷基或二環烷基單芳基。

共觸媒之實例可(例如)在 US-A-4,631,315 中找到。較佳共觸媒係三苯基磷。該共觸媒之用量以欲氫化腈橡膠的重量計較佳

係在 0.3-5 重量%之範圍內，較佳係在 0.5-4 重量%之範圍內。再者，含銨觸媒與共觸媒之重量比較佳係在 1：3 至 1：55 之範圍內，更佳係在 1：5 至 1：45 之範圍內。以 100 重量份數之欲氫化腈橡膠計，較佳係使用 0.1 至 33 重量份數之共觸媒，較佳係 0.5 至 20 重量份數，極特佳係 1 至 5 重量份數，特別係超過 2 但低於 5 重量份數之共觸媒。

熟諳此技者從 US-A-6,683,136 將可充分已知進行此氫化之工業程序。其通常可藉在 100-150°C 及 50-150 巴之壓力下如甲苯或單氯苯的溶劑中以氫處理欲氫化腈橡膠 2-10 小時的方式進行。

為達本發明目的，氫化係起始腈橡膠所存在之雙鍵反應至少 50%，較佳係 70-100%，特佳係 80-100%之程度。

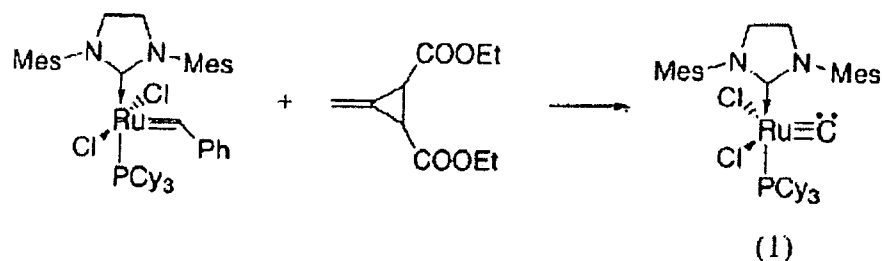
當使用非均相觸媒時，這些觸媒通常係以鈀為基材並支載於(例如)碳、矽石、氧化鈣、硫酸鋇等之支載觸媒。

氫化完成後，獲得根據 ASTM 標準 D 1646 所量得 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)在 10-50 範圍內，較佳係 10-30 之已氫化腈橡膠。此相當於重量平均分子量 M_w 在 20,000-400,000 之範圍內，較佳係在 20,000-200,000 之範圍內。再者，所獲得之已氫化腈橡膠的多分散性 $PDI=M_w/M_n$ (其中 M_n 為數目平均分子量)係在 1-5 之範圍內，較佳係在 1.5-3 之範圍內。

【實施方式】

實例I 根據本發明所用觸媒之合成

- B2 中之[二氯(1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基膦碳烯)鈦]四氟硼酸鹽(2)；
- B3 中之[二氯(1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基膦碳烯)鈦][四(3,5-三氟甲基苯基)硼酸鹽](3)；
- B8 中之[二氯(4,5-二丁基-1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基膦碳烯)鈦]四氟硼酸鹽(6)

B1 碳化(二氯)-1,3-二茱基二氫亞咪唑(三環己基膦)鈦(1)

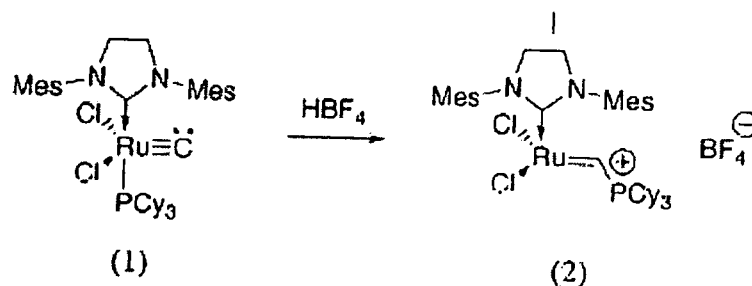
將(1,3-二茱基二氫亞咪唑)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh(0.42 克；0.5 毫莫耳)及反-3-亞甲基-1,2-環丙烷二甲酸二乙酯(0.10 克；0.5 毫莫耳)置於 25 毫升 Schlenk 容器中。在作為保護氣體之氮氣下，加入乾 CH₂Cl₂(5 毫升)並攪拌淡紅棕色溶液 12 小時。然後在高真空中由所得橘-棕色溶液移去溶劑。在氮氣下，將棕色殘餘物溶於己烷(2 毫升)中，攪拌 1 小時，然後過濾之。以己烷清洗殘餘物兩次，獲得碳化(二氯)-1,3-二茱基二氫亞咪唑(三環己基膦)鈦(1)之淡棕色固體(0.23

克；60%)。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) : δ 6.95(s, 2H), 6.89(s, 2H), 4.07(m, 4H), 2.53(s, 6H), 2.49(s, 6H), 2.31(寬 s, 3H), 2.29(s, 3H), 2.24(s, 3H), 1.88, 1.62, 1.13(所有 m, 30H)。

^{31}P NMR(121 MHz, CDCl_3) : δ 34.7(s)。

B2 [二氯(1,3-二苄基二氫亞咪唑)(三環己基膦碳烯)鈦]四氟硼酸鹽(2)



在 160°C 下烘箱中乾燥所有氣體裝置。

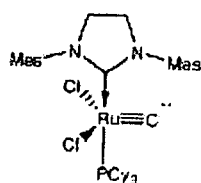
在作為保護氣體之氮氣下，將實例 B1 之化合物(1)(0.15 克；0.195 毫莫耳)置於 25 毫升 Schlenk 容器中。在較低壓力下冷凝 10 毫升乾 CH_2Cl_2 ，然後將反應混合物溫熱至室溫。藉由針筒加入 $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (0.027 毫升；0.195 毫莫耳)，隨之溶液顏色變成淡綠棕色。攪拌混合物 2 小時，然後在油泵真空中除去溶劑。在氮氣下以 2 毫升己烷萃取油狀殘餘物 1 小時並過濾之。以己烷再清洗兩次後，獲得[二氯(1,3-二苄基二氫亞咪唑)(三環己基膦碳烯)鈦]四氟硼酸鹽(2)之淡綠棕色微晶質固體(0.15 克；90%)。

^1H NMR(300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 17.86(d, $J=36\text{Hz}$, 1H), 7.11(s, 4H), 4.21(s, 4H), 2.40(s, 6H), 2.38(s, 12H), 2.34(寬 s, 3H), 1.82, 1.25(所有 m, 30H)。

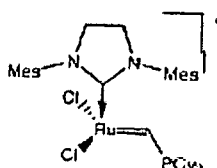
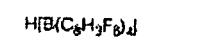
^{31}P NMR(121 MHz, CDCl_3) : δ 54.4。

^{13}C NMR(125 MHz, CD_2Cl_2) : δ 262.8($\text{Ru}=\text{CH}-$), 188.5(N-C-N), 141.4(C_{Mes}), 138.3(C_{Mes}), 135.0(C_{Mes}), 130.6($\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 53.1(N- CH_2), 30.7(d, $J_{\text{C-P}}=37\text{Hz}$), 28.2, 26.5(d, $J_{\text{C-P}}=12\text{Hz}$), 25.3(所有 PCy_3), 21.3(對- CH_3), 19.1(鄰- CH_3)。

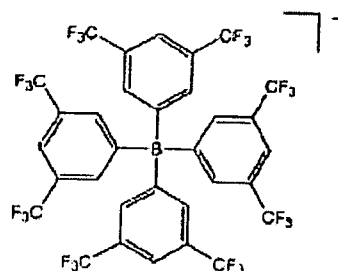
B3 [二氯(1,3-二茈基二氫亞咪唑)(三環己基磷碳烯)鈦][四(3,5-三氟甲基苯基)硼酸鹽](3)



(1)



(3)



在 160°C 下烘箱中乾燥所有氣體裝置。

將實例 B1 之化合物 1(0.231 克 ; 0.3 毫莫耳)及 $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4]$ (0.304 毫升 ; 0.3 毫莫耳)置於 25 毫升 Schlenk 容器中。在較低壓力下冷凝乾 CH_2Cl_2 (15 毫升)，然後將混合物溫熱至室溫。攪拌 2 小時後，在油泵真空中除去溶劑。在氮氣下以己烷萃取剩餘油 1 小時並傾

析掉上層溶劑。以己烷清洗重複 1 次。獲得[二氯(1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基膦碳烯)鈦][四(3,5-三氟甲基苯基)硼酸鹽](3)之淡綠棕色固體(0.46 克；94%)。

^1H NMR(300 MHz, CD_2Cl_2): δ 18.08(d, $J=38\text{Hz}$, 1H), 7.72(m, 8H), 7.56(s, 4H), 7.07(s, 4H), 4.15(s, 4H), 2.37(s, 18H), 2.33(寬 s, 3H), 1.80, 1.24(所有 m, 30H)。

^{31}P NMR(121 MHz, CDCl_3): δ 53.6。

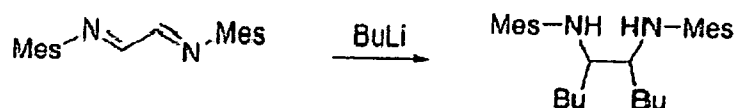
^{13}C NMR(125 MHz, CD_2Cl_2): δ 261.6(Ru=CH-), 188.5(N-C-N), 162.1(1:1:1:1 q, $J_{\text{C-B}}=50\text{Hz}$, $\text{C}_{\text{Ph-B}}$), 140.8(C_{Mes}), 138.3(C_{Mes}), 135.1(鄰- C_{PhH}), 134.9(C_{Mes}), 130.8(C_{MesH}), 129.2(q, $J_{\text{C-F}}=32\text{Hz}$, C-CF₃), 124.9(q, $J_{\text{C-F}}=272\text{Hz}$, CF₃), 117.8(對- C_{PhH}), 53.4(N-CH₂), 30.6(d, $J_{\text{C-P}}=38\text{Hz}$), 28.2, 26.5(d, $J_{\text{C-P}}=11\text{Hz}$), 25.2(所有 PCy₃), 21.3(對-CH₃), 19.1(鄰-CH₃)。

$\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{BCl}_2\text{F}_{24}\text{N}_2\text{PRu}$ 之理論含量：C:52.89%, H:4.44%, N:1.71%

分析測得：C:52.92%, H:4.35%, N:1.73%

MS: $m/e(\%)$ 770(1), 733(2), 304(43), 214(100), 198(59), 133(77), 117(55), 83(51), 55(62)

B4: dl-N,N'-二茱基癸烷-5,6-二胺



於 150 毫升 Schlenk 容器中，在作為保護氣體之氮氣下將 N,N'-二苄基乙烷二亞胺(2.92 克; 10 毫莫耳)溶於 30 毫升 THF 中並將溶液冷卻至 -78°C。然後在 -78°C 下，將 1.6M 溶於己烷之丁基鋰(13.8 毫升; 22 毫莫耳)緩慢地加入所得懸浮液中。以 1 小時的時間將反應混合物溫熱至 -10°C 並另外在此溫度下攪拌 1 小時。然後除去溶劑，接著在冰浴上加入 15 毫升二乙醚及 10 毫升水。以 2x5 毫升之乙醚萃取水層並以 NaOH 粉末乾燥所合併之萃取液。除去溶劑而剩下橘色油。在矽膠管柱(50 克)上色層分析粗產物並以石油醚/甲苯(1:1)溶離之。除去溶劑，獲得 dl-N,N'-二苄基癸烷-5,6-二胺之黃色晶體(2.67 克; 65%)。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3): δ 6.74(s, 4H), 3.12(寬 s, 2H), 2.98(寬 s, 2H), 2.22(s, 6H), 2.05(s, 12H), 1.74(m, 2H), 1.49(m, 2H), 1.30(m, 8H), 0.89(t, $J=6.8\text{Hz}$, 6H)。

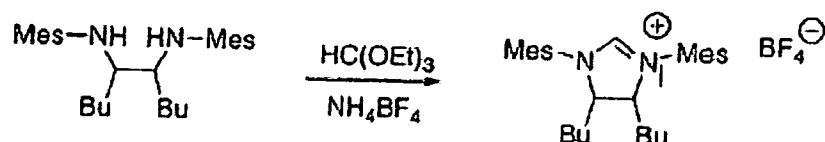
^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3): δ 141.9, 130.2, 129.6, 128.8, 58.0, 31.1, 29.5, 23.1, 20.5, 18.8, 14.1。

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2$ 之理論含量: C:82.29%, H:10.85%, N:6.85%

分析測得: C:82.20%, H:10.66%, N:6.91%

MS: m/e (%) 408(1), 333(3), 204(100), 146(85), 44(92)

B5 : [反-4,5-二丁基-1,3-二萊基-4,5-二氫咪唑鎗)四氟硼酸鹽

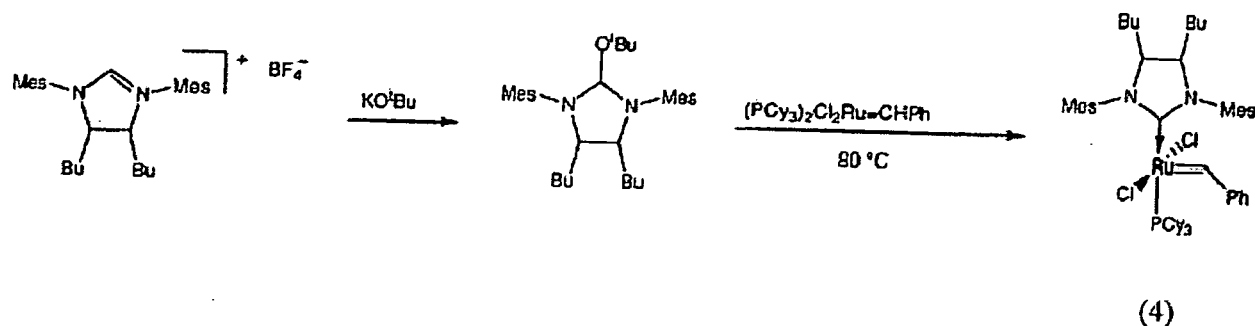


將實例 B4 之 dl-N,N'-二萊基癸烷-5,6-二胺(0.817 克；2 毫莫耳)、 NH_4BF_4 (0.21 克；2 毫莫耳)及鄰-甲酸三乙酯 (0.42 毫升；2.5 毫莫耳)置於 25 毫升圓底燒瓶中。在持續氮氣流下，以 4 小時將反應混合物加熱至 130°C 。除去溶劑，獲得棕色油，將其與 2 毫升二乙醚攪拌 1 小時。傾析掉二乙醚並以二乙醚進行之清洗操作重複 2 次。此獲得粗產物之深色晶體，並令這些晶體在矽膠(15 克)上進行管柱色層分析。以乙酸甲酯溶離之並除去溶劑，獲得二氫咪唑鎗鹽之淡棕色粉末(0.72 克；71%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.50(s, 1H), 7.00(s, 2H), 6.98(s, 2H), 4.20(寬 s, 2H), 2.35(s, 6H), 2.33(s, 6H), 2.31(s, 6H), 1.80(m, 4H), 1.31(m, 8H), 1.14(m, 2H), 0.86(t, $J=6.9\text{Hz}$, 6H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 158.4, 140.4, 135.7, 134.4, 130.4, 128.9, 69.4, 32.9, 27.2, 22.3, 21.1, 18.4, 18.1, 13.7。

MS: $m/e(\%)$ 419(22), 361(100), 305(12), 280(10), 146(11), 135(32), 57(11)。

B6：二氯(反-4,5-二丁基-1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基磷)(苯碳烯)鈦(4)



在手套箱中製備 KO^tBu(0.133 克；1.181 毫莫耳)溶於 20 毫升 THF 之溶液並將其自該箱中取出。¹在作為保護氣體之氮氣下，將實例 B5 之[反-4,5-二丁基-1,3-二茱基-4,5-二氫咪唑鎗]四氟硼酸鹽(0.57 克；1.125 毫莫耳)溶於 10 毫升之 THF 中並將其導入 150 毫升 Schlenk 容器中。在室溫下合併 KO^tBu 溶液及[反-4,5-二丁基-1,3-二茱基-4,5-二氫咪唑鎗]四氟硼酸鹽之棕色溶液。攪拌混濁黃橘色溶液 1 小時；然後藉由針筒加入 (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh(0.741 毫升；0.9 毫莫耳)溶於 40 毫升苯之溶液。以 1.5 小時將反應混合物加熱至 80 °C，接著除去溶劑。在矽膠管柱(10 克)上色層分析殘餘物並以石油醚/二乙醚混合物(4：1)溶離出紅色區之粗產物。除去溶劑。在氮氣下，在 0°C 下以 2 毫升己烷萃取紅色油 1 小時，然後過濾之。以己烷清洗殘餘物 2 次後，獲得二氯(反-4,5-二丁基-1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基磷)(苯碳烯)鈦(4)之粉紅色固體(0.48 克；55%)。

¹H NMR(300 MHz, CD₂Cl₂) : δ 19.14(d, J=132Hz, 1H),

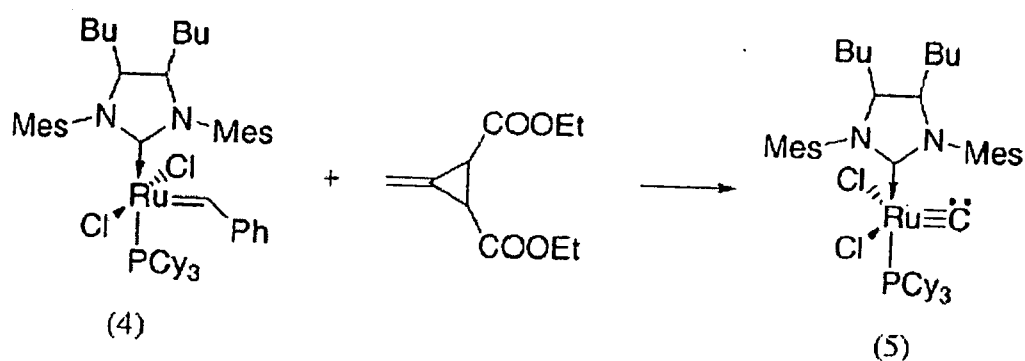
8.96(寬 s, 1H), 7.36(寬 s, 1H), 7.23-6.52(m, 6H), 5.96, 5.71(兩個寬 s, 1H), 3.79(寬 s, 2H), 2.90-0.65(m, 51H)。

^{31}P NMR(121 MHz, CD_2Cl_2) : δ 27.6(s)。

^{13}C NMR(75 MHz, CD_2Cl_2) : δ 295.0, 221.7, 220.7, 151.8, 140.5, 139.4(寬), 138.6, 137.8, 137.4, 135.4(寬), 132.4(寬), 130.8, 130.5, 129.8, 128.0(寬), 71.7, 70.6, 69.3, 34.9, 34.5(寬), 32.0(寬), 29.7(寬), 28.8, 28.6, 28.5, 28.4, 26.8, 23.6, 23.4, 22.5, 21.5, 21.3, 20.6, 19.5(寬), 14.3, 14.2。

$\text{C}_{54}\text{H}_{81}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$ 之理論含量 : C:67.48%, H:8.49%, N:2.91%
分析測得 : C:67.29%, H:8.30%, N:2.95%

B7: 碳化(二氯)(反-4,5-二丁基-1,3-二苄基二氫亞咪唑)(三環己基膦)鈦(5)



將實例 B6 之二氯(反-4,5-二丁基-1,3-二苄基二氫亞咪唑)(三環己基膦)(苯碳烯)鈦(0.48 克 ; 0.5 毫莫耳)及反-3-亞甲基-1,2-環丙烷二甲酸二乙酯(0.10 克 ; 0.5 毫莫耳)導入 25 毫升 Schlenk 容器中。在作為保護氣體之氮氣下加入 5 毫升乾 CH_2Cl_2 。攪拌所獲得之淡紅棕色溶液 12 小時。然後在高真

空中自棕色溶液除去溶劑。在氮氣下以 2 毫升己烷處理油狀殘餘物 1 小時。過濾後，以己烷清洗固體兩次，獲得碳化(二氯)(4,5-二丁基-1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基磷)鈦(5)之淡棕色固體(0.35 克；79%)。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3): δ 6.90(假 t, $J=12\text{Hz}$, 4H), 3.91(m, 1H), 3.79(m, 1H), 2.53(s, 3H), 2.51(s, 3H), 2.50(s, 3H), 2.48(s, 3H), 2.31(寬 s, 3H), 2.28(s, 3H), 2.24(s, 3H), 1.98-1.48, 1.40-0.94(所有 m, 42H), 0.85(t, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 0.83(t, $J=6.9\text{Hz}$, 3H)。

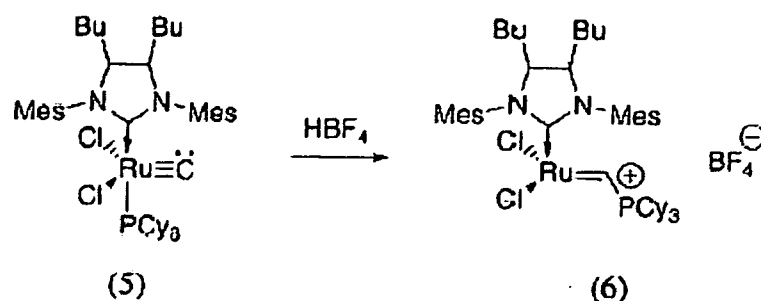
^{31}P NMR(121 MHz, CDCl_3): δ 34.0(s)。

^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3): δ 480.8, 211.5, 210.3, 139.5, 139.1, 137.5, 137.4, 137.3, 136.8, 134.8, 129.8, 129.7, 129.5, 129.2, 70.5, 69.1, 34.4, 34.0, 31.2, 30.9, 29.2, 29.0, 27.9, 27.8, 27.7, 26.3, 22.7, 22.6, 21.6, 21.1, 20.9, 20.6, 20.2, 19.0, 13.8, 13.7。

$\text{C}_{48}\text{H}_{75}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$ 之理論含量：C:65.29%, H:8.56%, N:3.17%
分析測得：C:65.21%, H:8.48%, N:3.13%

MS: m/e (%) 882(19), 846(39), 602(13), 429(23), 417(54), 315(100), 198(57), 117(82), 55(70)。

B8 [二氯(反-4,5-二丁基-1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基磷碳烯)]四氟硼酸鹽(6)



在 160°C 下烘箱中乾燥所有氣體裝置。

將實例 B7 之碳化(二氯)(4,5-二丁基-1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基膦)鈦(5)(0.31 克；0.35 毫莫耳)置於 25 毫升 Schlenk 容器中並在較低壓力下冷凝 10 毫升乾 CH_2Cl_2 ，在氮氣下將混合物溫熱至室溫。藉由針筒加入 $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (0.048 毫升；0.35 毫莫耳)，隨之反應混合物變成淡綠黑色。攪拌 2 小時後，在油泵真空中除去溶劑。在氮氣下以 2 毫升己烷萃取油狀殘餘物 1 小時，然後過濾之。重複清洗程序一次，獲得二氯(反-4,5-二丁基-1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基膦碳烯)鈦]四氟硼酸鹽(6)之深綠色微晶質固體(0.32 克；94%)。

^1H NMR(300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 19.83, 19.11, 18.44(所有 s, 1H), 7.66-6.90(m, 4H), 4.84(m, 1H), 3.72(m, 1H), 2.80-2.18, 2.00-0.62(雙 m, 51H)。

^{31}P NMR(121 MHz, CDCl_3) : δ 34.0(s)。

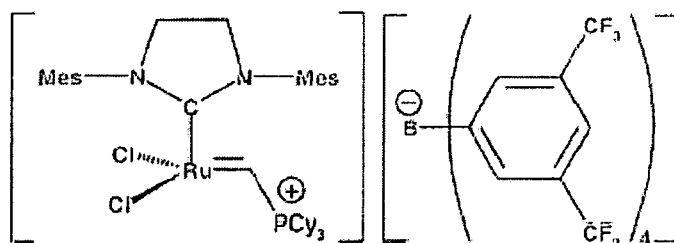
^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) : δ 194.8, 143.4(寬), 139.0(寬), 137.7, 136.8, 135.9, 135.2, 134.9, 134.0, 130.9, 129.8, 128.7,

121.7, 68.1, 66.0(寬), 32.9, 30.9, 30.3, 28.6, 27.1, 27.0, 26.9, 26.7, 25.8, 23.1, 22.9, 21.6, 20.6, 20.2, 14.2, 14.1。

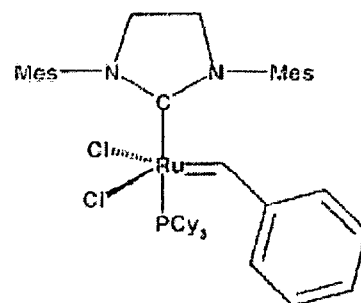
$C_{48}H_{76}BCl_2F_4N_2PRu$ 之理論含量：C:59.38%, H:7.89%, N:2.89%

分析測得：C:59.01%, H:7.68%, N:2.75%

II 實例 B3 之觸媒[二氯(1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基磷碳烯)鈦][四(3,5-三氟甲基苯基)硼酸鹽](實例 B3 之鈦化合物 3)相較於 1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-亞咪唑啉烯基)(三環己基磷)鈦-(茱基亞甲基)二氯化物(“Grubbs(II)觸媒”)在溶液中之安定性



實例 B3 之鈦化合物 3



Grubbs(II)觸媒

溶解觸媒之安定性係在氘氯仿($CDCl_3$)及氘苯(C_6D_6)中藉由 NMR 方式測得。

在此，[二氯(1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基磷碳烯)鈦][四(3,5-三氟甲基苯基)硼酸鹽](根據本發明實例 B3 之鈦化合物

物)相較於 1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)-2-亞咪唑啉烯基)(三環己基膦)鈦-(苯基亞甲基)二氯化物(Grubbs(II)觸媒)進行測定。Grubbs(II)觸媒係購自 Materia 公司(Pasadena 加州/USA)。各例係使用 0.01M 溶液(每 0.5 毫升溶劑中含 4.2 毫克 Grubbs(II)觸媒及每 0.5 毫升溶劑中含 8.2 毫克 B3 觸媒)。在空氣中無保護氣體地製備該等溶液。將該等溶液裝入 NMR 管中並儲存在 24°C 下。各例皆以 30 分鐘之時距使 NMR 管開放於空氣中並激烈搖晃之。每小時進行濃度測定一次。

在氬氣仿中，測得下列相對濃度之時間依賴性：

時間[小時]	0	1	2	3	4
Grubbs(II) 觸媒(非根據 本發明)	100	93.5	82.2	71.9	62.9
實例 B3 之 觸媒	100	100	100	100	100

在儲存觸媒溶液期間，Grubbs(II)觸媒的顏色由紫色變成橘棕色。苯甲醛係以 Grubbs(II)觸媒之分解產物形式形成。B3 觸媒溶液起初係橘色。在儲存溶液期間，顏色變得較深至幾乎無法察覺的程度。藉由 NMR 方式無法偵測到 B3 觸媒之分解產物。

在氬苯中，測得下列相對濃度之時間依賴性：

時間[小時]	0	1	2	3	4
Grubbs(II) 觸媒(非根據 本發明)	100	83.6	73.6	66.8	59.9
實例 B3 之 觸媒	100	100	100	100	100

在儲存觸媒溶液期間，Grubbs(II)觸媒的顏色由紫色變成深棕色。苯甲醛係以 Grubbs(II)觸媒分解產物形式形成。B3 觸媒溶液起初係淡綠色。在儲存 B3 觸媒溶液期間，無觀察到任何顏色變化。藉由 NMR 方式無法偵測到 B3 觸媒之分解產物。

該等研究顯示 B3 觸媒[二氯(1,3-二苄基二氫亞咪唑)(三環己基膦碳烯)鈦][四(3,5-三氟甲基苯基)硼酸鹽]在含氧溶液中的安定性明顯優於 Grubbs(II)觸媒之對應溶液。

III 實例 B2、B3 及 B8 之 Ru 觸媒在置換降解腈橡膠上之使用

下述降解反應係利用獲自 Lanxess Deutschland GmbH 之腈橡膠 Perbunan® NT 3435 進行。此腈橡膠具有下列特徵性質：

丙烯腈含量	35 重量%
Mooney 值(ML 1+4 @100°C)	34Mooney 單位
剩餘水分含量	1.8 重量%

M_w :	240,000 克/莫耳
M_n :	100,000 克/莫耳
$PDI(M_w/M_n)$:	2.4

此腈橡膠將於下文簡稱為 NBR。

各例係使用 293.3 克氯苯(下文稱為“MCB”/Aldrich)進行置換降解，其在使用前已經過蒸餾並在室溫下藉由通予空氣而經氧飽和。在室溫下以 10 小時的時間將 40 克 NBR 溶於其中。於各例將 0.8 克(2phr)1-己烯加入含 NBR 溶液中並攪拌混合物 30 分鐘以均化之。

使用下表中上述實例 B2、B3 及 B7 之 Ru 觸媒所指量進行置換反應。在室溫下無使用保護氣體地將用於此目的之 Ru 觸媒各溶於 20 克 MCB 中。使用 MCB 以製備觸媒溶液之前，各例在室溫下通予空氣以利用氧飽和該溶劑。在試驗 1)及 2)中，將觸媒溶液添加至 NBR 溶液中係在製備觸媒溶液後立刻在 MCB 中進行。在試驗 3)中，在使用前，觸媒溶液在 40°C 下儲存 4 天。

置換反應期間之反應溫度係列於下表中。在表中所示反應時間後，各例自反應溶液中取出約 5 毫升溶液並立刻與約 0.2 毫升乙基乙烯醚摻混以終止反應並接著以 5 毫升獲自 Aldrich 之 DMAc(*N,N*-二甲基乙醯胺)稀釋之。各例將 2 毫升溶液導入

GPC 小玻璃瓶中並以 3 毫升 DMAc 稀釋之。在進行 GPC 分析之前，藉由 Teflon 所製成之 0.2 微米針筒過濾器(Chromafil PTFE 0.2 微米；Machery-Nagel)過濾各例溶液。接著利用獲自 Waters 的儀器(510 型)進行 GPC 分析。使用獲自 Polymer Laboratories 之 4 管柱組合物進行分析：1) PLgel 5 微米 Mixed-C，300x7.5 釐米，2) PLgel 5 微米 Mixed-C，300x7.5 釐米，3) PLgel 3 微米 Mixed-E，300x7.5 釐米及 4) PLgel 3 微米 Mixed-E，300x7.5 釐米。

GPC 管柱係以獲自 Polymer Standards Services 之直鏈聚(甲基丙烯酸甲酯)進行校正。使用 Waters 之 RI 偵測器(Waters 410)作為偵測器。利用 DMAc 作為溶離劑以 0.5 毫升/分鐘之流速進行分析。GPC 曲線係利用 Millenium 之軟體進行評估。

下列特徵性質係藉由 GPC 分析針對原 NBR 橡膠(降解前)及已降解產物所測得：

M_w [公斤/莫耳]： 重量平均莫耳質量

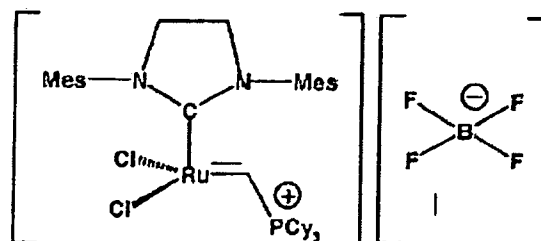
M_n [公斤/莫耳]： 數目平均莫耳質量

PDI： 莫耳質量分布寬度(M_w/M_n)

三個試驗係利用上述 Ru 化合物 B2、B3 及 B8 進行且這些試驗顯示這些 Ru 化合物係適合用於催化 NBR 之降解。

試驗 1)

利用[二氯(1,3-二茈基二氫亞咪唑)(三環己基磷碳烯)鈦]四氟硼酸鹽(B2 之 Ru 觸媒(2))進行 NBR 置換



(2)

表 1a 及 1b

NBR	B2 之 Ru 觸媒 (2)		1-己烯		溫度
[克]	[毫克]	[phr]	[克]	[phr]	[°C]
40	120	0.3	0.8	2.0	1)在 23°C 下 200 分鐘 2)在 55°C 下 425 分鐘

分析數據	在 55°C 下之反應時間				
	[分鐘]				
	0	30	60	185	425
M _w [公斤/莫耳]	240	181	195	192	58
M _n [公斤/莫耳]	100	79	83	82	22
PDI	2.4	2.3	2.3	2.3	2.6

試驗 1)顯示實例 B2 之 Ru 觸媒(2)催化在 55°C 之反應溫度下經氧飽和之 MCB 溶液中所進行之 NBR 置換降解。在試驗 1)中所獲得之已降解 NBR 係不含凝膠的。

試驗 2)

利用[二氯(1,3-二茛基二氫亞咪唑)(三環己基磷碳烯)鈦][四(3,5-三氟甲基苯基)硼酸鹽](B3 之 Ru 觸媒(3))進行 NBR 置換

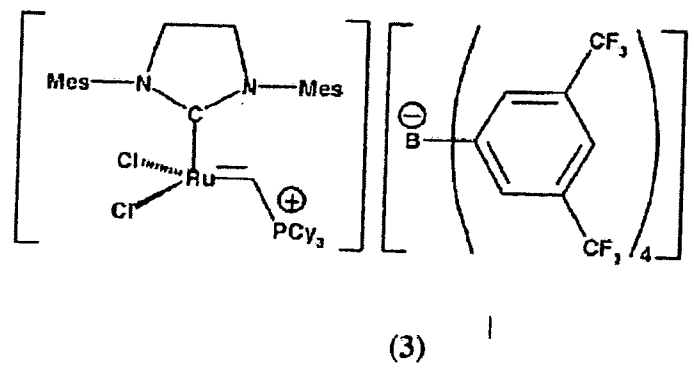


表 2a 及 2b :

NBR	B3 之 Ru 觸媒 (3)		1-己烯		溫度
	[克]	[毫克]	[克]	[phr]	[°C]
40	120	0.3	0.8	2.0	55°C

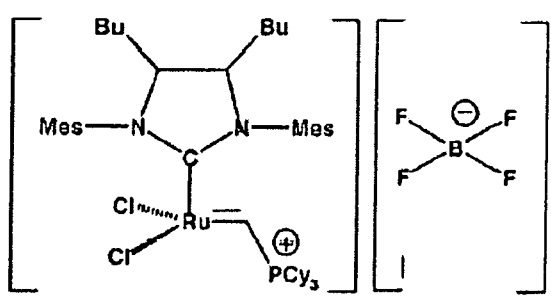
分析數據	在 55°C 下之反應時間 [分鐘]				
	0	30	60	185	425
M _w [公斤/莫耳]	240	98	81	54	48
M _n [公斤/莫耳]	100	48	42	31	26
PDI	2.4	2.0	1.9	1.7	1.8

試驗 2)顯示 B3 之 Ru 觸媒(3)催化在 55℃下經氧飽和之 MCB 溶液中所進行之 NBR 置換。在試驗 2)中所獲得之已降解 NBR 係不含凝膠的。

試驗 3)

利用[二氯(反-4,5-二丁基-1,3-二茱基二氫亞咪唑)(三環己基膦碳烯)鈦]四氟硼酸鹽(B8 之 Ru 觸媒(6))進行 NBR 置換

在此試驗中，R8 之 Ru 觸媒(6)的含氧 MCB 溶液在使用前係在 40℃下儲存 4 天。



(6)

表 3a 及 3b :

NBR	<u>B8 之 Ru 觸媒</u>		1-己烯		溫度
	<u>(6)</u>				
[克]	[毫克]	[phr]	[克]	[phr]	[°C]
40	22.9	0.057	0.8	2.0	23°C

分析數據	在 23°C 下之反應時間 [分鐘]
------	-----------------------

	0	30	60	185	425
M_w [公斤/莫耳]	240	-	178	159	161
M_n [公斤/莫耳]	100	-	66	67	70
PDI	2.4	-	2.7	2.4	2.3

試驗 3)顯示即使觸媒溶液在 40°C 下儲存 4 天後，實例 B8 之 Ru 觸媒(6)仍可催化在 23°C 下經氧飽和之 MCB 溶液中所進行之 NBR 置換。在試驗 3)中所獲得之已降解 NBR 係不含凝膠的。

【圖式簡單說明】

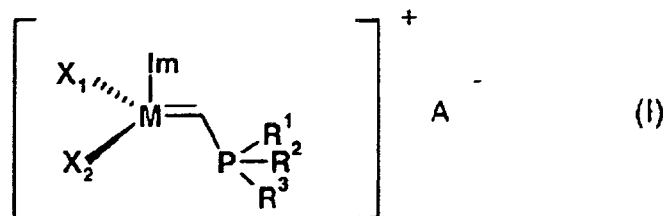
無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種藉由置換降解腈橡膠之方法，其中令該腈橡膠在通式 (I) 之觸媒的存在下進行置換反應，



其中

M 係鈦或鐵，

X¹ 及 X² 可為相同或不同的且各為陰離子配位基，

R¹、R² 及 R³ 係相同或不同的且各為有機基，

Im 係經取代或未經取代之咪唑啉基且

A 係陰離子；

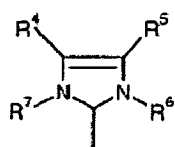
其中 X¹ 及 X² 為相同或不同的且各為氫、鹵素、假鹵素、C₁-C₂₀-烷基、芳基、C₁-C₂₀-烷氧基、芳氧基、C₃-C₂₀-烷基二酮酸根、芳基二酮酸根、C₁-C₂₀-羧酸根、芳基磺酸根、C₁-C₂₀-烷基磺酸根、C₁-C₂₀-烷基硫醇、芳基硫醇、C₁-C₂₀-烷基磺醯基或 C₁-C₂₀-烷基亞磺醯基；且

其中基團 P(R¹R²R³) 中的基團 R¹、R² 及 R³ 為相同或不同的且各為直鏈或分支鏈 C₁-C₃₀-烷基、C₅-C₃₀-環烷基或芳基，其中該等 C₁-C₃₀-烷基可被一或多個雙鍵或三鍵或者一或多個雜原子中斷。

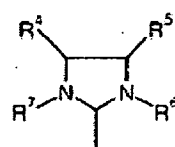
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該雜原子係選自

氧或氮。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用通式(I)之觸媒，其中通式(I)中之 $P(R^1R^2R^3)$ 為三苯基膦、三環己基膦、三環戊基膦、三異丙基膦、三(鄰-甲苯基)膦、三(鄰-二甲苯基)膦及三苄基膦。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用一通式(I)之咪唑啉基(Im)具有通式(IIa)或(IIb)之結構之觸媒，



(IIa)



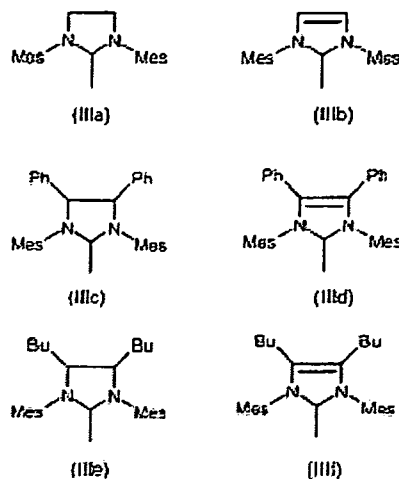
(IIb)

其中

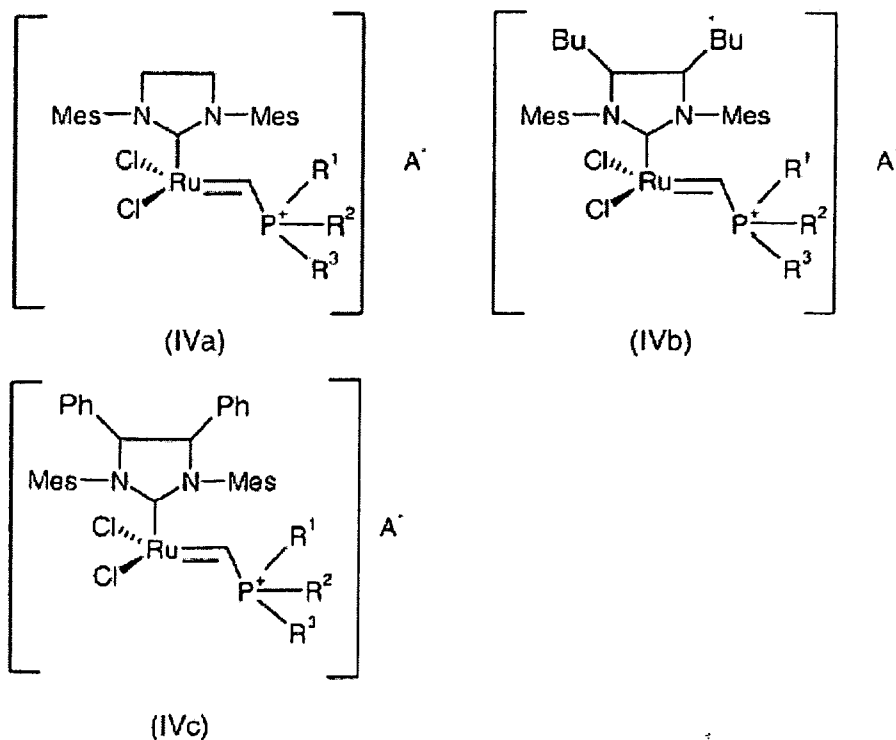
R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 可為相同或不同的且各為氫、直鏈或分支鏈、環狀或非環狀 C_1 - C_{20} -烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、芳基、 C_1 - C_{20} -羧酸酯、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -烯氧基、 C_2 - C_{20} -炔氧基、芳氧基、 C_2 - C_{20} -烷氧基羰基、 C_1 - C_{20} -烷硫基、芳硫基、 C_1 - C_{20} -烷基磺醯基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6 - C_{20} -芳基磺酸酯或 C_1 - C_{20} -烷基亞磺醯基。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用通式(I)之觸媒，其中通式(I)中之咪唑啉基(Im)具有選自通式(IIIa-f)之

結構：



6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用通式(I)之觸媒，其中通式(I)中之 A 為硝酸根、亞硝酸根、碳酸根、亞硫酸根、氟磺酸根、三氟甲烷磺酸根(triflate)、鹵化物、假鹵化物、羧酸根、磺酸根、硫酸根、膦酸根、磷酸根、錯合陰離子或非配位陰離子。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用一具有下列結構(IVa-c)中之一者之觸媒



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 各為直鏈或分支鏈 C_1 - C_{30} -烷基、 C_5 - C_{10} -環烷基或芳基，其中 C_1 - C_{30} -烷基可被一或多個雙鍵或三鍵或者一或多個雜原子，較佳係氧或氮中斷且

A 係如通式(I)所定義般。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該雜原子係選自氧或氮。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用一通式(I)之觸媒，其中

基團 $P(R^1R^2R^3)$ 係三異丙基磷、三苯基磷、三環己基磷、三環戊基磷、三(鄰-甲苯基)磷、三(鄰-二甲苯基)磷或三苯基磷

且

A 係溴、新癸酸根、癸二酸根、三氟乙酸根、硝酸根、四氟硼酸根、四(3,5-三氟甲基苯基)硼酸根、四[五氟苯基]硼酸根或(雙-(三-五氟苯基)硼)氟化物。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中用於置換之腈橡膠的 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)係在 30 至 70，且多分散性 $PDI = M_w/M_n$ (其中 M_n 為數目平均分子量且 M_w 係重量

平均分子量)係在 2.0-6.0 之範圍內。

11. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中該 Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C) 係在 30 至 50 之範圍內。
12. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中該多分散性 $PDI = M_w/M_n$ 係在 2.0-4.0 之範圍內。
13. 一種用於製造已氫化腈橡膠之方法，特徵在於根據申請專利範圍第 1 至 12 項中任一或多項之方法後接著進行已置換降解之腈橡膠的氫化。