



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112004598 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 19

(21) 申请号 201980026413.8

(22) 申请日 2019.04.11

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112004598 A

(43) 申请公布日 2020.11.27

(66) 本国优先权数据  
PCT/CN2018/083913 2018.04.20 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.10.16

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/059228 2019.04.11

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/201730 EN 2019.10.24

(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 高念

(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 曲在丹

(51) Int.Cl.  
B01J 31/02 (2006.01)  
B01J 31/22 (2006.01)  
C08C 19/02 (2006.01)  
C08C 19/08 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103974772 A, 2014.08.06  
EP 1329455 A1, 2003.07.23

审查员 廖红艳

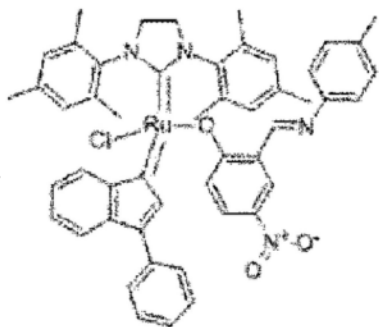
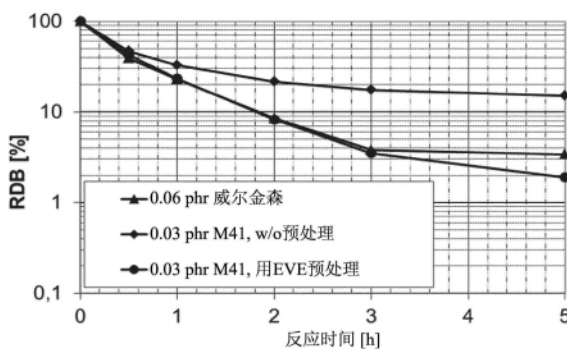
权利要求书4页 说明书28页 附图1页

(54) 发明名称

氢化催化剂组合物及其用于氢化丁腈橡胶  
的用途

(57) 摘要

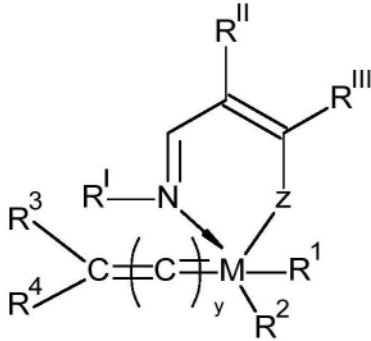
本发明涉及由金属基络合物氢化催化剂(优  
选(稠合的)亚氨基乙烯基氧基Ru种类,例如以商  
品名Umicore M41或Umicore M42已知的)与特定  
助催化剂(例如乙基乙烯基醚(EVE))反应可获得  
的新颖的氢化催化剂组合物,并且涉及一种用于  
在此种新的氢化催化剂组合物的存在下选择性  
地氢化丁腈橡胶(任选地在分子量复分解降低之



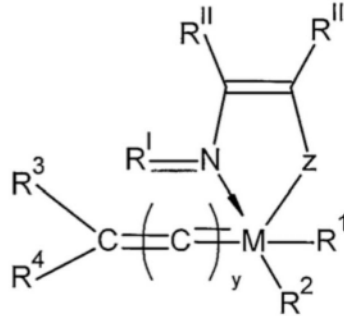
前)的方法。

1. 一种用于氢化丁腈橡胶的方法, 该方法包括

a) 通过使以下项接触制备氢化催化剂组合物: 通式 (IA) 或 (IB) 的络合物氢化催化剂与至少一种通式 (I) 的助催化剂, 其摩尔量比为该络合物氢化催化剂比该助催化剂为 1: (20-550),



IA



IB

在通式 (IA) 或 (IB) 中,

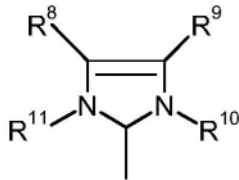
M 是钨;

Z 是氧; R<sup>II</sup> 和 R<sup>III</sup> 一起形成芳基或杂芳基基团, 所述基团各自任选地被 1 至 3 个各自独立地选自自由以下各项组成的组的取代基

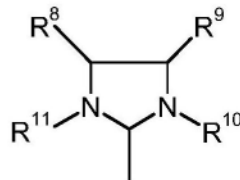
R<sup>5</sup> 取代: 卤素原子、C<sub>1-6</sub> 烷基、C<sub>1-6</sub> 烷氧基、C<sub>1-6</sub> 烷基-C<sub>1-6</sub> 烷氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub> 烷基-芳氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub> 烷基-C<sub>3-10</sub> 环烷氧基甲硅烷基;

R<sup>I</sup> 当包含在具有通式 (IA) 的化合物中时, 是甲基、苯基或取代的苯基, 或者当包含在具有通式 (IB) 的化合物中时, 是亚甲基或亚苄基;

R<sup>1</sup> 是给电子络合物配体, 其对应于通式 (IIa) 或 (IIb),



(IIa)



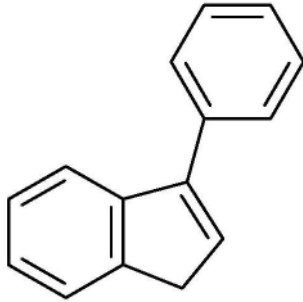
(IIb)

其中

R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> 和 R<sup>11</sup> 是相同或不同的并且表示氢、直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> 烷芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烯氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 炔氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷硫基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳硫基、-Si(R)<sub>3</sub>、-O-Si(R)<sub>3</sub>、-O-C(=O)R、-C(=O)R、-C(=O)N(R)<sub>2</sub>、-NR-C(=O)-N(R)<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>N(R)<sub>2</sub>、-S(=O)R、-S(=O)<sub>2</sub>R、-O-S(=O)<sub>2</sub>R、卤素、硝基或氰基; 其中, 在 R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> 和 R<sup>11</sup> 的定义中, 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,

R<sup>2</sup> 是阴离子配体, 其选自自由以下各项组成的组: 氢、卤素、拟卤素、直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 烷基二酮酸酯、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基二酮酸酯、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 羧酸酯、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基磺酸酯、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基磺酸酯、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基巯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基巯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基磺酰基或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基亚磺酰基;

$R^3$ 和 $R^4$ 一起形成具有式(VI)的稠合芳香族环体系



VI

并且

$y$ 是0,



在通式(1)中 $R$ 是氢并且 $R'$ 表示 $\text{OR}^1$

其中 $\text{OR}^1$ 中 $R^1$ 应意指 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ 环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ 烯基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ 炔基、苯基、咪唑基、三唑基、吡啶基、 $-\text{C}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^2)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}]_m\text{R}^2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}]_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $-(\text{CH}_2)_p-\text{C}(\text{R}^3)_2\text{R}^4$ ,

其中

$R^2$ 是相同或不同的并且表示 $\text{H}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ 环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ 烯基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ 炔基、苯基、咪唑基、三唑基或吡啶基,

$R^3$ 是相同或不同的并且表示甲基、乙基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,

$R^4$ 表示 $(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,

$n$ 是1或2,

$m$ 是1、2或3,并且

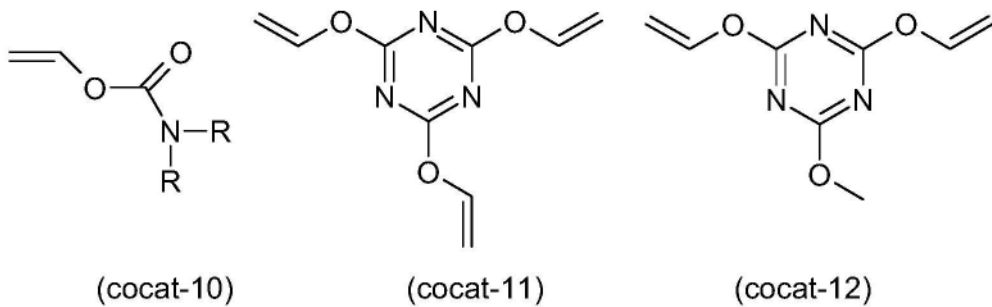
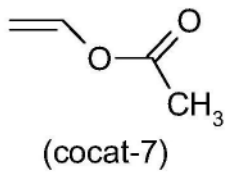
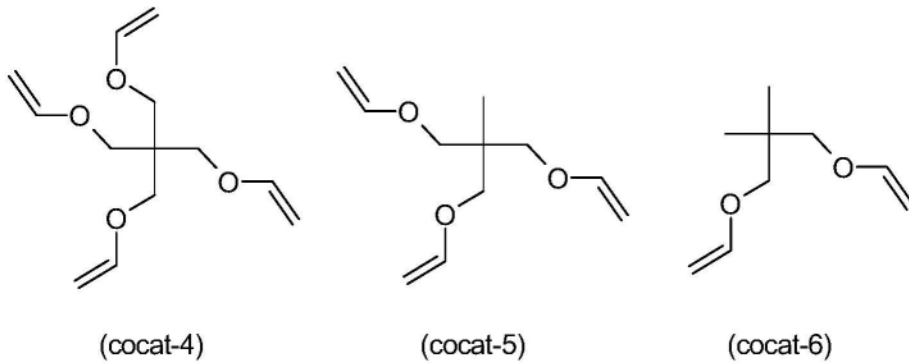
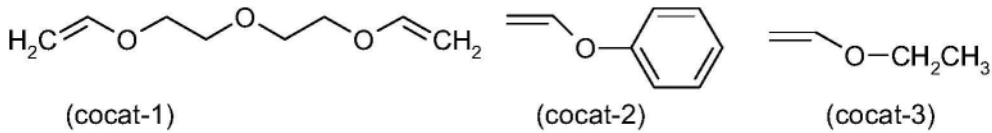
$p$ 是0、1或3,

并且此后

b) 在步骤a)中形成的该催化剂组合物的存在下用氢来氢化该丁腈橡胶。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 杂环基是 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 杂芳基。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,该助催化剂选自由以下各项组成的组:式(cocat-1)至(cocat-7)以及(cocat-10)至(cocat-12)



4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在步骤a)中
- (i) [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]-[2-[[ (4-甲基苯基)亚氨基]甲基]-4-硝基-苯酚基]氯-[3-苯基-亚苈基]钨(II)
- 或者
- (ii) [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]-[2-[[ (2-甲基苯基)亚氨基]甲基]-苯酚基]-[3-苯基-1H-苈-1-亚基](氯)钨(II)
- 被用作络合物氢化催化剂。
5. 根据权利要求1或2所述的用于氢化丁腈橡胶的方法,其中步骤a)是在从-20℃至160℃的范围内的温度下进行的。
6. 根据权利要求5所述的用于氢化丁腈橡胶的方法,其中步骤a)是在从10℃至80℃的范围内的温度下进行的。
7. 根据权利要求1或2所述的用于氢化丁腈橡胶的方法,其中步骤a)中络合物氢化催化剂与助催化剂的摩尔量比是1:(20-500)。
8. 根据权利要求7所述的用于氢化丁腈橡胶的方法,其中步骤a)中络合物氢化催化剂

与助催化剂的摩尔量比是1:(25-475)。

9. 根据权利要求7所述的用于氢化丁腈橡胶的方法,其中步骤a)中络合物氢化催化剂与助催化剂的摩尔量比是1:(25-450)。

10. 根据权利要求7所述的用于氢化丁腈橡胶的方法,其中步骤a)中络合物氢化催化剂与助催化剂的摩尔量比是1:(30-450)。

11. 根据权利要求1或2所述的用于氢化丁腈橡胶的方法,其中步骤b)中的该氢化在从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。

12. 根据权利要求1或2所述的用于氢化丁腈橡胶的方法,其中该丁腈橡胶首先在复分解反应中经受分子量降解,该复分解反应包括在共烯烃不存在或存在下使该丁腈橡胶与具有通式(IA)或(IB)的络合物氢化催化剂接触,然后

a) 使在该复分解反应之后获得的反应混合物中存在的该络合物氢化催化剂与至少一种具有通式(1)的助催化剂以在1:(20-550)的范围内的该络合物氢化催化剂与该助催化剂的摩尔比接触,以形成氢化催化剂组合物,并且此后

b) 在步骤a)中形成的该氢化催化剂组合物的存在下用氢来氢化该丁腈橡胶。

## 氢化催化剂组合物及其用于氢化丁腈橡胶的用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及由金属基络合物氢化催化剂与特定助催化剂反应可获得的新颖的氢化催化剂组合物,并且涉及一种用于在此种新颖的氢化催化剂组合物的存在下选择性地氢化丁腈橡胶的方法。

### 背景技术

[0002] 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 $\alpha,\beta$ -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或三元聚合物的橡胶。

[0003] 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。

[0004] HNBR是具有非常好的耐热性、优异的对臭氧和化学品的耐性以及还有优异的耐油性的特种橡胶。HNBR的上述物理和化学特性与非常好的机械特性、特别是高耐磨损性相关联。出于这个原因,HNBR已经广泛用于各种应用。例如HNBR用于汽车领域中的密封件、软管、带和阻尼元件,还有石油勘探领域的定子、油井密封件和阀密封件,以及还有航空工业、电子工业、机械工程和造船中的许多零件。氢化转化率高于95%、或残余双键(RDB)含量 < 5%、氢化反应期间没有交联以及所得HNBR中凝胶水平小于约2.5%是确保HNBR在这些领域中的高效应用以及保证最终产品的优异的可加工性的阈值。

[0005] HNBR中共聚的二烯单元的氢化程度可以在从50%至100%的范围内变化,然而,希望的氢化程度是从约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约高达约50%的丙烯腈的含量。

[0006] 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铑、钌或钯,但还可能使用作为金属或者优选以金属化合物形式的铂、铱、铟、钨、钴或铜(参见例如US-A-3,700,637)。用于在均相中氢化的合适的催化剂和溶剂是已知的。

[0007] 还出于商业目的,通过使用经常基于铑或钯的非均相或均相的过渡金属催化剂在有机溶剂中通过氢化NBR进行HNBR的生产。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和钌的可替代的催化剂。

[0008] Ru基络合物还是用于聚合物溶液氢化的良好的催化剂,并且Ru金属的价格甚至更便宜。Ru-PPh<sub>3</sub>络合物和RuHCl(CO)L<sub>2</sub>(L是大(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], 1997, 126(2-3), 115-131)中披露的。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,它们倾向于凝胶形成并且可能在氢化期间引起一定程度的交联。

[0009] 然而,这些上述Ru或Os催化剂是仅用于氢化、而不用于复分解反应的活性催化剂。因此,这些类型的Ru或Os催化剂不能用于NBR复分解/降解以产生具有降低分子量的NBR。

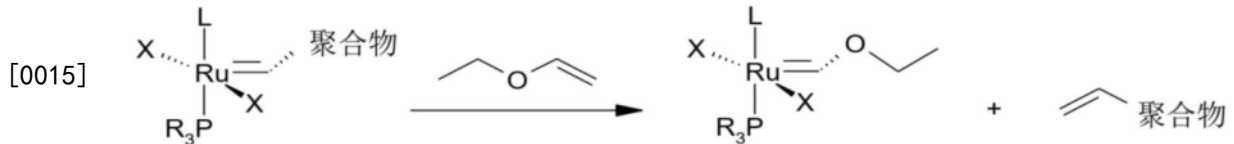
[0010] HNBR生产的另一个问题是具有低门尼粘度的HNBR难以通过可商购的NBR的直接氢化来制造。相对高的门尼粘度限制了HNBR的可加工性。许多应用可以理想地使用具有更低分子量和更低门尼粘度的HNBR等级。这将在可加工性方面产生决定性的改进。

[0011] 长久以来,尚未可能通过已建立的直接NBR氢化方法大规模生产具有低摩尔质量的HNBR,该低摩尔质量对应于在低于55范围内的门尼粘度(ML1 + 4,在100°C)或具有约 $M_w < 200,000$  g/mol的重均分子量,这主要出于两个原因:首先,在NBR的氢化期间发生门尼粘度的急剧增加,这意指获得了具有大幅增加的门尼粘度的HNBR聚合物。门尼增加比(MIR)通常为约2或甚至更大,这取决于NBR等级、氢化水平和NBR原料的性质。因此,销售的HNBR的门尼粘度范围受NBR起始材料的门尼粘度的下限的限制。其次,待用于氢化的NBR原料的摩尔质量不能随意降低,因为可用的NBR工业设备中的其他处理因为橡胶变得过粘而不再可行。可以在建立的工业设备中无困难地处理的NBR原料的最低门尼粘度在约30门尼单位(ML1 + 4,在100°C下)的范围内。使用此NBR原料获得的氢化丁腈橡胶的门尼粘度是约55门尼单位(ML1 + 4,在100°C下)。门尼粘度根据ASTM标准D 1646测定。

[0012] 在更新近的现有技术中,这个问题通过在氢化之前通过降解将丁腈橡胶的分子量降低至门尼粘度(ML1 + 4,在100°C)小于30门尼单位或者重均分子量 $M_w < 200,000$  g/mol来解决。分子量的降低通过在复分解催化剂的存在下复分解NBR来实现。WO-A-02/100905和WO-A-02/100941例如描述了包括通过烯烃复分解降解丁腈橡胶起始聚合物和随后的氢化的方法。丁腈橡胶在第一步骤中在共烯烃和基于钨、钪、钼或钨络合物的特定催化剂的存在下反应,并且在第二步骤中氢化。获得的氢化丁腈橡胶可以具有在从30,000至250,000 g/mol范围内的重均分子量( $M_w$ )、在从3至50 MU范围内的门尼粘度(ML 1 + 4,在100°C下)以及小于2.5的多分散性指数PDI。复分解反应在与随后的氢化相同的溶剂中有利地进行,使得在完成降解反应之后经降解的丁腈橡胶无需必须从该溶剂中分离。对于丁腈橡胶的复分解所熟知的是许多Ru基复分解催化剂,像例如格鲁布斯(Grubbs) I (亚苄基双(三环己基膦)二氯钌)、格鲁布斯II (亚苄基[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]三环己基膦二氯钌)、格鲁布斯III (亚苄基[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷基-亚基]二氯-双(3-溴吡啶)钌)、荷维达-格鲁布斯(Hoveyda-格鲁布斯) II ([1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]二氯(邻异丙氧基苯基亚甲基)钌)(参见例如US-A-2008/0064882)以及许多亚苄基-基络合物催化剂(参见例如US-A-2009/0076226)。

[0013] 在另外的参考文献中,描述了用乙烯基化合物淬灭复分解反应:许多专利申请例如EP 2670782和EP 2603533提及通过复分解反应进行丁腈橡胶分子量降解并且包括其中在复分解反应之后为了破坏复分解催化剂,用乙基乙烯基醚处理反应混合物的实验。乙基乙烯基醚与所用的复分解催化剂的摩尔比非常高,为了通过使催化剂减活化而有效中止复分解反应。在上述应用中,此摩尔比位于在从567 : 1至大于17,000 : 1的范围内。那些专利申请均未提供任何披露或暗示:通过选择较低的减活性试剂与复分解催化剂的比率,获得极好地适合用于选择性氢化(即不继续催化复分解降解)的催化剂组合物。

[0014] 在J. Am. Chem. Soc. [美国化学会志] 2001, 123, 6543-54中,披露了钌基催化剂用于烯烃复分解的机制。进一步地,描述了可以利用用乙基乙烯基醚进行的钌碳烯的反应作为用于淬灭开环复分解聚合的方法。如在以下方案中所示出的,报告将建立所谓的费歇尔-碳烯络合物。



[0016] 因此,用乙基乙烯基醚中止催化剂的催化活性。络合物催化剂与助催化剂的摩尔比是1 : (15-60)。

[0017] 已知一些钌基复分解催化剂还可用于不饱和底物的氢化(Organometallic [有机金属], 2001, 20(26), 5495-5497)。然而,当使用这些类型的催化剂氢化NBR时,最终HNBR的分子量由于聚丁二烯单元的重度链降解而显著降低。因此,在此过程之后,仅可获得具有低分子量的HNBR。同时,在此过程中,氢化速率缓慢。

[0018] 当钌基复分解催化剂直接用于NBR氢化时,由于催化剂的复分解活性通常仅可获得具有低分子量的HNBR。为了获得具有高分子量的HNBR,希望的是,探索抑制或中止催化剂的复分解活性并且改进它们的氢化活性的方法。乙基-乙烯基-醚(EVE)是熟知的复分解中止剂。在复分解中止步骤之后,通过添加额外的氢化催化剂(Pd-、Rh-、或Ru-基的,例如US 7,470,750)实现氢化。

[0019] WO-A-03/062253披露在烯烃复分解反应中用作催化剂组分的金属络合物。然而,未披露使用络合物催化剂用于氢化或者使用助催化剂用于抑制复分解反应。

[0020] WO-A-13057289和WO-A-13057295披露了钌基-或钌-基络合物催化剂,如格鲁布斯 I、格鲁布斯 II、格鲁布斯 III、荷维达-格鲁布斯或Zhan-IB和特定助催化剂如乙基乙烯基醚的催化剂组合物,以及在此种催化剂组合物存在下用于选择性氢化丁腈橡胶的方法。实例示出,HNBR可以通过在催化剂组合物存在下氢化NBR来制备,该催化剂组合物是通过使复分解催化剂与特定助催化剂接触获得的,其中催化剂与助催化剂的此种接触或预处理是分开进行的或者在反应混合物中原位复分解反应后在氢的加入之前进行。催化剂的复分解活性是通过使催化剂与助催化剂接触并且从而制备根据本发明的催化剂组合物来控制的。因此,通过使用根据本发明的催化剂组合物进行氢化获得的HNBR的分子量与原始NBR原料可比较。

[0021] 然而,此概念是否适用于具有不同配体结构的其他络合物催化剂是未知的。

[0022] 在典型的商业生产过程中,在NBR复分解步骤之后,将单独的氢化催化剂添加到用于NBR氢化的反应体系中。以此方法,可以生产具有受控的分子量的HNBR,但是需要两种催化剂(一种用于复分解并且一种用于氢化)来实现高反应效率。

[0023] 因此,本发明的目的是提供改进的氢化催化剂组合物,其允许在低催化浓度下和短氢化时间内选择性氢化丁腈橡胶。

## 发明内容

[0024] 本发明涉及新颖的氢化催化剂组合物,该氢化催化剂组合物是通过使络合物氢化催化剂与至少一种助催化剂以在从1 : (20-550)的范围内的络合物氢化催化剂与助催化剂的摩尔比接触可获得的。

[0025] 本发明进一步涉及一种氢化丁腈橡胶的方法,该方法包括

[0026] a) 通过使络合物氢化催化剂与至少一种助催化剂以在1 : (20-550)的范围内的络合物氢化催化剂与助催化剂的摩尔比接触来制备根据本发明的氢化催化剂组合物,以及

此后

[0027] b) 在新型的氢化催化剂组合物的存在下用氢来氢化丁腈橡胶。

[0028] 本发明的具体的实施例涉及一种替代方法,该方法包括首先通过在共烯烃不存在或存在下使丁腈橡胶与络合物氢化催化剂接触来使丁腈橡胶在复分解反应中经受分子量降解(degradation),然后

[0029] a) 通过使在该复分解反应之后反应混合物中存在的络合物氢化催化剂与至少一种助催化剂以在1 : (20-550)的范围内的络合物氢化催化剂与助催化剂的摩尔比接触来制备根据本发明的氢化催化剂组合物,以及此后

[0030] b) 在新型的催化剂组合物的存在下用氢来氢化丁腈橡胶。

[0031] 如果使用已经通过首先用助催化剂处理复分解络合物氢化催化剂获得的氢化催化剂组合物,则该方法有利地允许进行丁腈橡胶的氢化而不同时进行丁腈橡胶的复分解降解。因此,本发明方法允许以受控的方式氢化丁腈橡胶,即在以具有商业吸引力的方式形成具有定制的分子量的氢化丁腈橡胶的情况下。在氢化期间可能保持丁腈橡胶的分子量恒定。在替代方案中,还可能以希望的方式,通过在制备新型的氢化催化剂组合物时控制并选择复分解活性络合物氢化催化剂与助催化剂之间的摩尔比来调整并且调节丁腈橡胶的分子量。特别地,在具体的实施例中,本方法允许利用使用用于第一步骤中复分解反应的同一催化剂,然后将助催化剂添加到复分解反应的反应混合物中,从而制备新型的氢化催化剂组合物并且此后氢化第二步中经复分解的丁腈橡胶。可以在任何复分解程度下向含有复分解络合物氢化催化剂的反应混合物中添加助催化剂,并且因此允许以具有商业吸引力的方式制备定制的氢化丁腈橡胶。另外,本发明的氢化方法允许使用浓度非常低的络合物氢化催化剂,使得在氢化之后无需除去或再利用过渡金属基催化剂。

[0032] 根据本发明制备并使用的氢化催化剂组合物的特征在于其高氢化活性。在短的反应时间内可以实现高氢化程度。特别地,氢化催化剂组合物的氢化活性高于仅对于NBR氢化以原样使用的对应的络合物氢化催化剂的氢化活性。

## 附图说明

[0033] 本发明的以上和其他方面、特征和优点将结合示出以下内容的附图,根据以下详细说明而变得明显:

[0034] 图1:实施例1、2和5中氢化过程期间(H)NBR样品的氢化程度。

[0035] 图1示出,与未经处理的M41催化剂相比,用EVE预处理M41催化剂增加了的氢化活性。经EVE预处理M41催化剂示出了与现有技术的铈基威尔金森催化剂相同的并且甚至更好的氢化活性。

## 具体实施方式

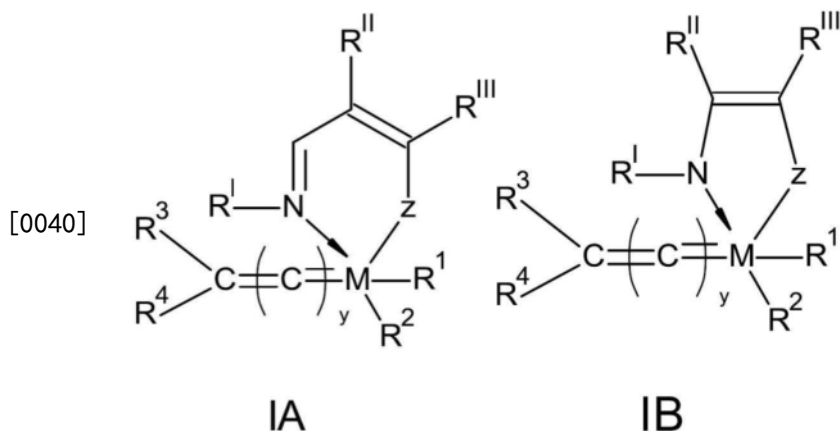
[0036] 用于本专利申请的目的的术语“取代的”意指指定基团或原子上的氢原子在每种情况下被指定的基团之一替代,前提是不超过指定原子的化合价并且该取代产生稳定的化合物。

[0037] 为了本专利申请和发明的目的,上文或下文给出的部分(moity)、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,即,包括各自的范围和优选

的范围的组合。

[0038] 络合物氢化催化剂

[0039] 在络合物组合中和氢化方法中待使用的络合物氢化催化剂涉及具有通式 (IA) 和 (IB) 的络合物氢化催化剂,其中:



[0041] M是选自由以下各项组成的组的金属:元素周期表的第4、5、6、7、8、9、10、11和12族,优选选自以下项的金属:钕、钶、铁、钼、钨、钛、锆、铜、铬、锰、铈、钒、锌、金、银、镍以及钴;

[0042] z选自由以下各项组成的组:氧、硫、硒、NR<sup>'''</sup>、PR<sup>'''</sup>、AsR<sup>'''</sup>、和SbR<sup>'''</sup>;R<sup>''</sup>、R<sup>'</sup>和R<sup>'''</sup>各自是独立地选自由以下各项组成的组的基团:氢、C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>3-8</sub>环烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-C<sub>1-6</sub>烷氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-芳氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-C<sub>3-10</sub>环烷氧基甲硅烷基、芳基以及杂芳基,或者R<sup>''</sup>和R<sup>'</sup>一起形成芳基或杂芳基基团,所述基团(当不是氢时)各自任选地被一个或多个、优选1至3个各自独立地选自由以下各项组成的组的取代基R<sup>5</sup>取代:卤素原子、C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>1-6</sub>烷氧基、芳基、烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、烷基膦酸酯、芳基膦酸酯、C<sub>1-6</sub>烷基-C<sub>1-6</sub>烷氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-芳氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-C<sub>3-10</sub>环烷氧基甲硅烷基、烷基铵以及芳基铵;

[0043] R<sup>'</sup>当包含在具有通式 (IA) 的化合物中时,是如对于R<sup>''</sup>、R<sup>'</sup>和R<sup>'''</sup>所定义的,或者当包含在具有通式 (IB) 的化合物中时,是选自由以下各项组成的组:C<sub>1-6</sub>亚烷基和C<sub>3-8</sub>环亚烷基,所述亚烷基或环亚烷基基团任选地被一个或多个取代基R<sup>5</sup>取代;

[0044] R<sup>1</sup>是给电子络合物配体,其可以与R<sup>2</sup>连接或不连接,以形成环状结构;

[0045] R<sup>2</sup>是阴离子配体;

[0046] R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自是氢或选自由以下各项组成的组的基团:C<sub>1-20</sub>烷基,C<sub>2-20</sub>烯基,C<sub>2-20</sub>炔基,C<sub>1-20</sub>羧酸酯,C<sub>1-20</sub>烷氧基,C<sub>2-20</sub>烯氧基,C<sub>2-20</sub>炔氧基、芳基、芳氧基,C<sub>1-20</sub>烷氧基羰基,C<sub>1-8</sub>烷硫基,C<sub>1-20</sub>烷基磺酰基,C<sub>1-20</sub>烷基亚磺酰基C<sub>1-20</sub>烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、C<sub>1-20</sub>烷基膦酸酯、芳基膦酸酯,C<sub>1-20</sub>烷基铵和芳基铵;

[0047] R<sup>'</sup>和R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>之一可以彼此键合以形成二齿配体;

[0048] R<sup>'''</sup>和R<sup>'''</sup>可以彼此键合以形成包括选自由氮、磷、砷和铋组成的组的杂原子的脂肪族环体系;

[0049] R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>可以一起形成稠合芳香族环体系,并且

[0050] y表示在M与带有R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>的碳原子之间的sp<sub>2</sub>碳原子数,并且是从0至3(包含端值)的整数,其盐、溶剂化物和对映异构体。

[0051] 具有通式 (IA) 和 (IB) 的催化剂原则上是已知的。这类化合物的代表例如是在 WO 03/062253 中描述的催化剂。这些催化剂是可商购的或者可以如所引用参考文献中描述的来制备。

[0052]  $R^1$  的定义:

[0053] 在通式 (IA) 和 (IB) 中,  $R^1$  是给电子络合物配体, 其可以与  $R^2$  连接或不连接, 以形成环状结构。在具有通式 (IA) 和 (IB) 的催化剂的一个实施例中,  $R^1$  是膦、磺化膦、磷酸盐、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、胂、锑化氢 (stibine)、醚、胺、酰胺、磺酸酯、亚砷、羧基、亚硝酸基、吡啶、硫醚、咪唑啉或咪唑烷配体 (后两者还共同被称为一种或多种 “Im” 配体)。

[0054] 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。

[0055] 术语 “亚膦酸酯” 包括例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸三环己酯、亚磷酸三-叔丁酯、亚磷酸三异丙酯和亚磷酸甲基二苯酯。

[0056] 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。

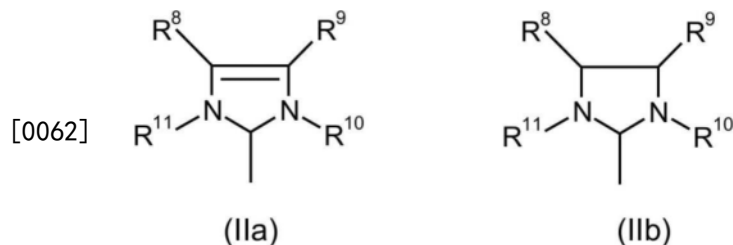
[0057] 术语 “磺酸酯” 包括例如三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯和甲磺酸酯。

[0058] 术语 “亚砷” 包括例如  $(CH_3)_2S(=O)$  和  $(C_6H_5)_2S=O$ 。

[0059] 术语 “硫醚” 包括例如  $CH_3SCH_3$ 、 $C_6H_5SCH_3$ 、 $CH_3OCH_2CH_2SCH_3$  和四氢噻吩。

[0060] 为了本申请的目的, 术语 “吡啶” 被用于所有如例如在 WO-A-03/011455 中通过 Grubbs 提及的含氮配体的集体术语。实例为: 吡啶、甲基吡啶 (包括  $\alpha$ -、 $\beta$ - 和  $\gamma$ -甲基吡啶)、二甲基吡啶 (包括 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 和 3,5-二甲基吡啶)、三甲吡啶 (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。

[0061] 如果  $R^1$  是咪唑啉或咪唑烷配体 (除非另外指示, 在本申请中还共同被称为 “Im”), 这通常具有与通式 (IIa) 或 (IIb) 对应的结构,



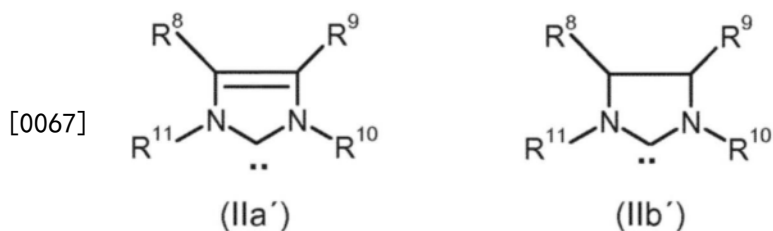
[0063] 其中

[0064]  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  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, 该基团 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。

[0065] 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,  $C_1$ - $C_{10}$ -烷氧基或  $C_6$ - $C_{24}$ -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,其中这些上述取代基在化学上可能的程度上可以进一步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。

[0066] 仅仅为了清楚,可以补充的是,本专利申请中的通式 (IIa) 和 (IIb) 中描绘的咪唑啉和咪唑啉配体的结构分别相当于还在针对此咪唑啉和咪唑啉配体的文献中频繁找到的结构 (IIa') 和 (IIb'),并且强调了咪唑啉和咪唑啉的碳烯特征。这类似地应用于以下描绘的相关联的优选的结构 (IIIa) - (IIIu)。



[0068] 如果在具有通式 (IA) 或 (IB) 的催化剂中, $R^1$ 是咪唑啉或咪唑啉配体

[0069] 则 $R^8$ 和 $R^9$ 是相同或不同的并且优选表示氢、 $C_6-C_{24}$ -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。

[0070] 更优选地

[0071]  $R^8$ 和 $R^9$ 是相同的并且选自由以下各项组成的组:氢、甲基、丙基、丁基和苯基。

[0072]  $R^8$ 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,其中所这些取代基可以进一步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。

[0073] 如果在具有通式 (IA) 或 (IB) 的催化剂中, $R^1$ 是咪唑啉或咪唑啉配体

[0074] 则 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 是相同或不同的并且优选表示直链或支链的 $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_3-C_{10}$ -环烷基、 $C_6-C_{24}$ -芳基,特别优选苯基、 $C_1-C_{10}$ -烷基磺酸酯、 $C_6-C_{10}$ -芳基磺酸酯。

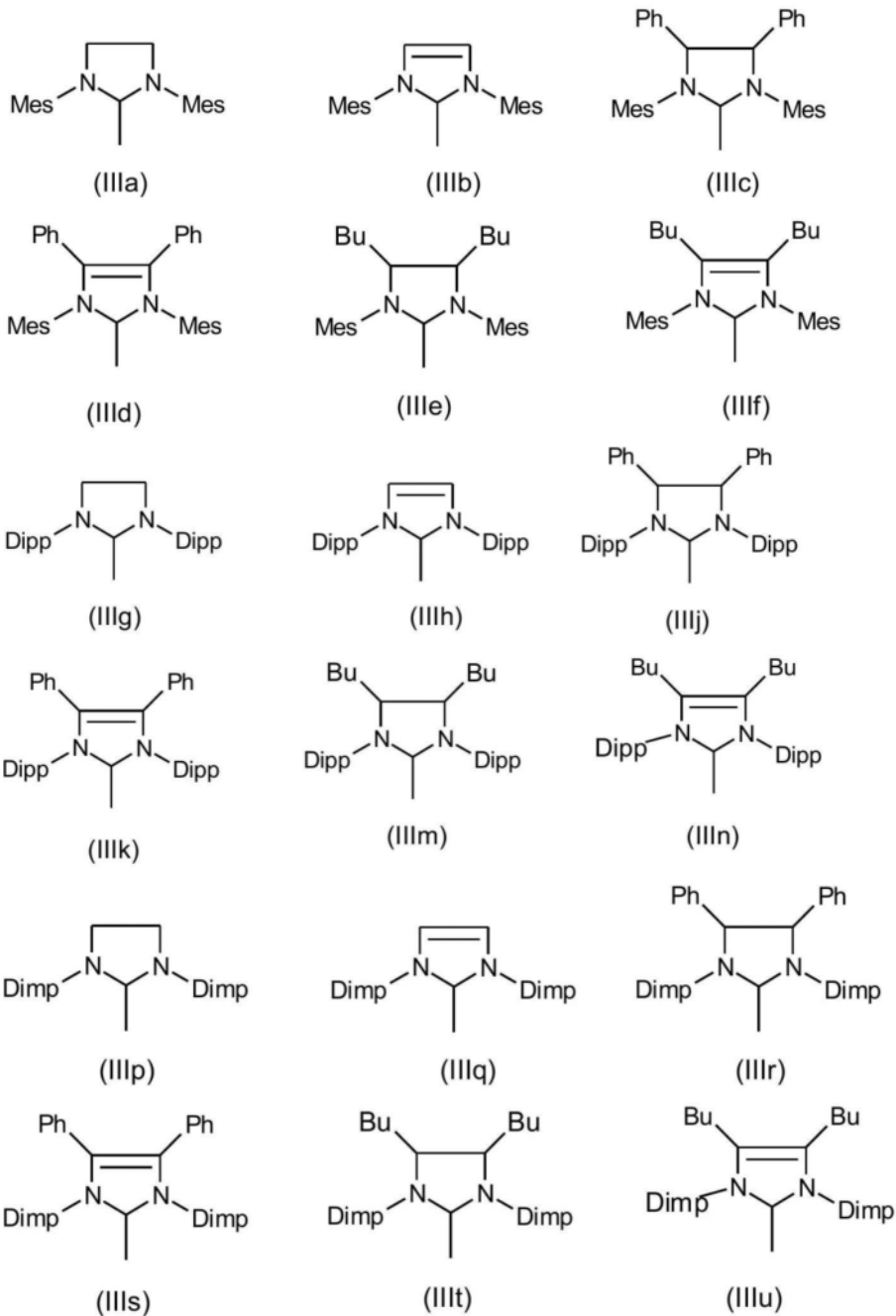
[0075] 更优选地

[0076]  $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 是相同的并且选自由以下各项组成的组: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。

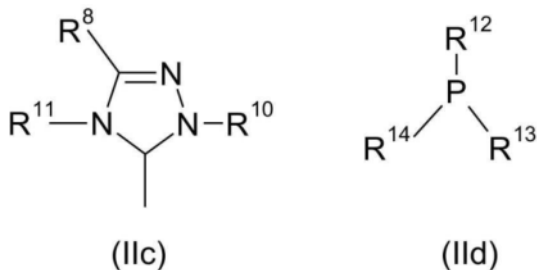
[0077]  $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 的这些优选的含义可以是被一个或多个选自由以下各项组成的组的另外的取代基取代:直链或支链的 $C_1-C_{10}$ -烷基或 $C_1-C_{10}$ -烷氧基, $C_3-C_8$ -环烷基, $C_6-C_{24}$ -芳基,以及选自由以下各项组成的组的官能团:羟基、巯基、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素,其中所这些取代基可以进一步被一个或多个优选自由以下各项组成的组的取代基取代:卤素、特别是氯或溴, $C_1-C_5$ -烷基, $C_1-C_5$ -烷氧基和苯基。

[0078] 特别优选的咪唑啉和咪唑啉配体具有以下结构 (IIIa) 至 (IIIu),其中“Ph”在每种情况下意指苯基,“Bu”意指丁基,“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。

[0079]

[0081] 在另外的优选的实施例中,  $R^1$  可以具有通式 (IIc) 和 (IId)

[0082]



[0083] 其中

[0084]  $R^8$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  可以具有如以上定义的关于通式 (IIa) 和 (IIb) 的所有一般的、优选的、更优选的并且最优选的含义, 并且[0085]  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{14}$  是相同或不同的并且可以表示烷基、环烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、或

杂环基团。

[0086] 在通式 (IIc) 和 (IIId) 中,  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{14}$  还可以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  $C_1$ - $C_5$ -烷基、特别是甲基,  $C_1$ - $C_5$ -烷氧基, 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。

[0087] 在更优选的实施例中, 配体  $R^1$  具有通式 (IIId), 其中

[0088]  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{14}$  是相同或不同的、甚至更优选是相同的, 并且可以表示  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_3$ - $C_8$ -环烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂芳基或  $C_2$ - $C_{20}$  杂环基团;

[0089] 在甚至更优选的实施例中, 配体  $R^1$  具有通式 (IIId), 其中

[0090]  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{14}$  是相同的并且各自选自由以下各项组成的组: 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、新苯基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、苯基、联苯基、萘基、菲基、蒽基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、以及三氟甲基。

[0091] 在配体  $R^1$  具有通式 (IIId) 的情况下, 它最优选表示  $PPh_3$ 、 $P(p-Tol)_3$ 、 $P(o-Tol)_3$ 、 $PPh(CH_3)_2$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(p-FC_6H_4)_3$ 、 $P(p-CF_3C_6H_4)_3$ 、 $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(异丙基)_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(环戊基)_3$ 、 $P(环己基)_3$ 、 $P(新戊基)_3$  或  $P(新苯基)_3$ 。

[0092]  $R^2$  的定义

[0093] 在具有通式 (IA) 或 (IB) 的催化剂中,  $R^2$  是阴离子配体。用于配体  $R^2$  的术语阴离子配体的含义在本领域中是常规的并且优选与在 US 5,977,393 中给出的定义一致。

[0094] 在具有通式 (IA) 或 (IB) 的催化剂的一个实施例中,  $R^2$  表示氢、卤素、拟卤素、直链或支链的  $C_1$ - $C_{30}$ -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、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基巯基、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基巯基、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基磺酰基或  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基亚磺酰基。

[0095] 如用于  $R^2$  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,  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基,  $C_1$ - $C_{10}$ -烷氧基或  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基取代, 其中这些基团也还可以进一步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,  $C_1$ - $C_5$ -烷基,  $C_1$ - $C_5$ -烷氧基和苯基。

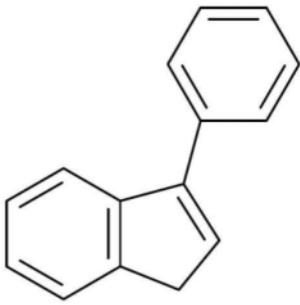
[0096] 在优选的实施例中,  $R^2$  是卤素, 特别是氟、氯、溴或碘, 苯甲酸酯,  $C_1$ - $C_5$ -羧酸酯,  $C_1$ - $C_5$ -烷基, 苯氧基,  $C_1$ - $C_5$ -烷氧基,  $C_1$ - $C_5$ -烷基巯基,  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基巯基,  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基或  $C_1$ - $C_5$ -烷基磺酸酯。

[0097] 在特别优选的实施例中,  $R^2$  是卤素、特别是氯,  $CF_3COO$ 、 $CH_3COO$ 、 $CFH_2COO$ 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、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 ( $CH_3SO_3$ ) 或三氟甲磺酸酯 ( $CF_3SO_3$ )。

[0098] 可替代的实施例由是苯基的  $R^3$  和  $R^4$  中的每一个组成。

[0099] 在可替代的实施例中,  $R^3$  和  $R^4$  一起形成具有式 (VI) 的稠合芳香族环体系

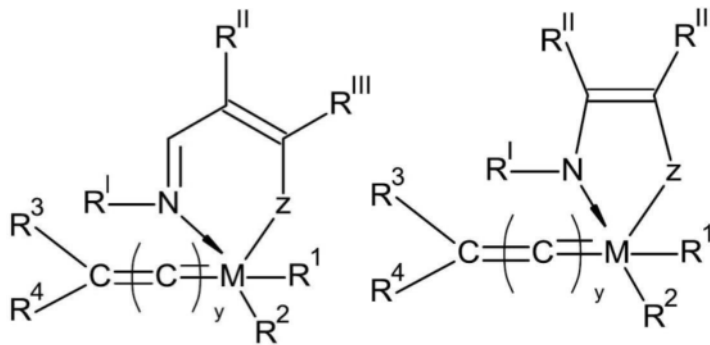
[0100]



VI

[0101] 优选地,在络合物组合中和氢化方法中待使用的络合物氢化催化剂涉及具有通式 (IA) 或 (IB) 的络合物氢化催化剂,其中:

[0102]



IA

IB

[0103] M是钨或钼,最优选钨;

[0104] z选自由以下各项组成的组:氧、硫、硒、NR<sup>z</sup>、PR<sup>z</sup>、AsR<sup>z</sup>和SbR<sup>z</sup>;R<sup>z</sup>、R<sup>z'</sup>和R<sup>z''</sup>各自是独立地选自由以下各项组成的组的基团:氢、C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>3-8</sub>环烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-C<sub>1-6</sub>烷氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-芳氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-C<sub>3-10</sub>环烷氧基甲硅烷基、芳基以及杂芳基,或者R<sup>z</sup>和R<sup>z'</sup>一起形成芳基或杂芳基基团,所述基团(当不是氢时)各自任选地被一个或多个、优选1至3个各自独立地选自由以下各项组成的组的取代基R<sup>5</sup>取代:卤素原子、C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>1-6</sub>烷氧基、芳基、烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、烷基膦酸酯、芳基膦酸酯、C<sub>1-6</sub>烷基-C<sub>1-6</sub>烷氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-芳氧基甲硅烷基、C<sub>1-6</sub>烷基-C<sub>3-10</sub>环烷氧基甲硅烷基、烷基铵以及芳基铵;

[0105] R<sup>z</sup>当包含在具有通式 (IA) 的化合物中时,是甲基、苯基或取代的苯基(例如,二甲基溴苯基或二异丙基苯基),或者当包含在具有通式 (IB) 的化合物中时,是亚甲基或亚苄基;

[0106] R<sup>z</sup>是给电子络合物配体,其可以与R<sup>z'</sup>连接或不连接,以形成环状结构;

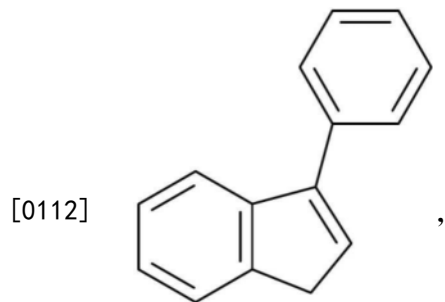
[0107] R<sup>z'</sup>是阴离子配体;

[0108] R<sup>z</sup>和R<sup>z'</sup>各自是氢或选自由以下各项组成的组的基团:C<sub>1-20</sub>烷基,C<sub>2-20</sub>烯基,C<sub>2-20</sub>炔基,C<sub>1-20</sub>羧酸酯,C<sub>1-20</sub>烷氧基,C<sub>2-20</sub>烯氧基,C<sub>2-20</sub>炔氧基、芳基、芳氧基,C<sub>1-20</sub>烷氧基羰基,C<sub>1-8</sub>烷硫基,C<sub>1-20</sub>烷基磺酰基,C<sub>1-20</sub>烷基亚磺酰基C<sub>1-20</sub>烷基磺酸酯、芳基磺酸酯,C<sub>1-20</sub>烷基膦酸酯、芳基膦酸酯,C<sub>1-20</sub>烷基铵和芳基铵;

[0109] R<sup>z</sup>和R<sup>z'</sup>和R<sup>z''</sup>之一可以彼此键合以形成二齿配体;

[0110] R'和R''可以彼此键合以形成包括选自由氮、磷、砷和铋组成的组的杂原子的脂肪族环体系；

[0111] R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>可以一起形成具有式 (VI)



VI

[0113] 并且

[0114] y表示在M与带有R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>的碳原子之间的sp<sub>2</sub>碳原子数,并且是0或1。

[0115] 最优选地,氢化催化剂组合物的络合物氢化催化剂是

[0116] i) [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]-[2-[[4-甲基苯基]亚氨基]甲基]-4-硝基-苯酚基]氯-[3-苯基-亚苈基]钌(II) 或者

[0117] ii) [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]-[2-[[2-甲基苯基]亚氨基]甲基]-苯酚基]-[3-苯基-1H-苈-1-亚基](氯)钌(II)。

[0118] 络合物氢化催化剂i) 和ii) 是在优美科公司(Umicore)可商购的。

[0119] 助催化剂:

[0120] 在优选的实施例中,助催化剂具有通式 (1)

[0121] CH<sub>2</sub>=CRR' (1)

[0122] 其中R和R'是相同或不同的,并且应意指

[0123] 氢,

[0124] OR<sup>1</sup>其中,R<sup>1</sup>应意指烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、或杂芳基、C(=O)(R<sup>2</sup>)、-C(=O)N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、-[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X]<sub>m</sub>R<sup>2</sup>、-[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X]<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、或-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>R<sup>4</sup>

[0125] 其中

[0126] X是相同或不同的并且意指氧(O)NR<sup>2</sup>

[0127] R<sup>2</sup>是相同或不同的并且表示H、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、或杂芳基,

[0128] R<sup>3</sup>是相同或不同的并且表示C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基或-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-CH=CH<sub>2</sub>,

[0129] R<sup>4</sup>表示(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-CH=CH<sub>2</sub>,

[0130] n在从1至5的范围内,

[0131] m在从1至10的范围内,

[0132] p在从0至5的范围内,

[0133] 或其中,在替代方案中,如果R和R'两者都表示基团OR<sup>1</sup>,则两个R<sup>1</sup>可以彼此连接并且一起表示二价基团-(C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-,其中q是2、3或4并且R<sup>2</sup>是相同或不同的并且具有以上定义的含义,

[0134] SR<sup>5</sup>、SOR<sup>5</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>其中,R<sup>5</sup>表示烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、或杂芳基,

[0135]  $N(R^6R^7)$ 、 $P(R^6R^7)$  其中,  $R^6$ 和 $R^7$ 是相同或不同的并且应意指烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、 $-C(=O)(R^2)$ , 或者

[0136] 其中, 在替代方案中,  $R^6$ 和 $R^7$ 可以与此类同时与它们二者连接的N或P原子一起形成饱和的、不饱和的或芳香族的环状结构, 该环状结构中具有4至7个碳原子, 其中, 所述碳原子中的一个、两个或三个可以由选自氧、硫、氮、 $N-R^8$ 或 $P-R^8$ 的部分替代, 其中 $R^8$ 应意指烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、或杂芳基, 或者

[0137]  $P(=O)(OR^9)_2$  其中 $R^9$ 是相同或不同的并且应意指烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基,

[0138] 然而, 前提是R和 $R'$ 二者不得同时表示氢。

[0139] 在根据通式 (1) 的助催化剂中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 或 $R^9$ 中的所有烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、或杂芳基部分可以任选地被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、烯氧基、芳基或杂芳基取代基进一步取代。所有上述的部分, 特别是烷基、烯基和/或炔基部分在化学上似合理的程度行可以是直链或支链的。当然, 应满足以上不超过指定原子的化合价并且该取代产生稳定的化合物的条件。

[0140] 如果R和 $R'$ 表示 $OR^1$ , 此 $R^1$ 二者可以彼此连接并且一起表示二价基团 $-(C(R^2)_2)_q-$ , 其中q是2、3、4或5并且 $R^2$ 是相同或不同的并且具有以上关于式 (1) 所定义的含义。在此种情况下, 该二价基团与其该二价基团所结合的两个氧原子和相邻的乙烯碳原子一起形成环状结构。

[0141] 在本发明的另一个实施例中, 氢化催化剂组合物是使用至少一种、优选一种具有通式 (1) 的助催化剂获得的

[0142]  $CH_2=CRR'$  (1)

[0143] 其中R是氢并且 $R'$ 应意指,

[0144]  $OR^1$ 其中 $R^1$ 应意指 $C_1-C_{16}$ -烷基、 $C_3-C_{10}$ -环烷基、 $C_2-C_{16}$ -烯基、 $C_2-C_{20}$ -炔基、 $C_6-C_{24}$ -芳基、 $C_6-C_{24}$ -杂芳基、 $-C(=O)(R^2)$ 、 $-C(=O)N(R^2)_2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_mR^2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_m-CH=CH_2$ 、或 $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ ,

[0145] 其中

[0146] X是相同或不同的并且是氧(O)或 $NR^2$ ,

[0147]  $R^2$ 是相同或不同的并且表示H、 $C_1-C_{16}$ -烷基、 $C_3-C_{10}$ -环烷基、 $C_2-C_{16}$ -烯基、 $C_2-C_{20}$ -炔基、 $C_6-C_{24}$ -芳基、或 $C_3-C_{20}$ -杂芳基,

[0148]  $R^3$ 是相同或不同的并且表示 $C_1-C_4$ 烷基或 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ ,

[0149]  $R^4$ 表示 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ ,

[0150] n在从1至4的范围内,

[0151] m在从1至5的范围内,

[0152] p在从0至5的范围内,

[0153]  $SR^5$ 、 $SOR^5$ 、 $SO_2R^5$ 其中 $R^5$ 表示 $C_1-C_{16}$ -烷基、 $C_3-C_{10}$ -环烷基、 $C_2-C_{16}$ -烯基、 $C_2-C_{20}$ -炔基、 $C_6-C_{24}$ -芳基、或 $C_6-C_{24}$ -杂芳基,

[0154]  $N(R^6R^7)$ 、 $P(R^6R^7)$  其中 $R^6$ 和 $R^7$ 是相同或不同的并且应意指 $C_1-C_{16}$ -烷基、 $C_3-C_{10}$ -环烷基、 $C_2-C_{16}$ -烯基、 $C_2-C_{20}$ -炔基、 $C_6-C_{24}$ -芳基、或 $C_6-C_{24}$ -杂芳基、 $-C(=O)(R^2)$ , 或者

[0155] 其中, 在替代方案中,  $R^6$ 和 $R^7$ 可以与此类同时与它们二者连接的N或P原子一起形成

饱和的、不饱和的或芳香族的环状结构,该环状结构中具有4至7个碳原子,其中,所述碳原子中的一个、两个或三个可以由选自氧、硫、氮、N-R<sup>8</sup>或P-R<sup>8</sup>的部分替代,其中R<sup>8</sup>应意指C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、或C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-杂芳基,或者

[0156] P(=O)(OR<sup>9</sup>)<sub>2</sub>其中R<sup>9</sup>是相同或不同的并且应意指C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、或C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-杂芳基。

[0157] 在本发明的另一个实施例中,氢化催化剂组合物是使用至少一种、优选一种具有通式(1)的助催化剂获得的

[0158] CH<sub>2</sub>=CRR<sup>ˆ</sup>(1)

[0159] 其中R和R<sup>ˆ</sup>是相同或不同的,并且应意指

[0160] OR<sup>1</sup>其中R<sup>1</sup>应意指C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-杂芳基、-C(=O)(R<sup>2</sup>)、-C(=O)N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、-[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X]<sub>m</sub>R<sup>2</sup>、-[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X]<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、或-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>R<sup>4</sup>,

[0161] 其中

[0162] X是相同或不同的并且是氧(O)或NR<sup>2</sup>,

[0163] R<sup>2</sup>是相同或不同的并且表示H、C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、或C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-杂芳基,

[0164] R<sup>3</sup>是相同或不同的并且表示C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-CH=CH<sub>2</sub>,

[0165] R<sup>4</sup>表示(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-CH=CH<sub>2</sub>,

[0166] n在从1至4的范围内,

[0167] m在从1至5的范围内,

[0168] p在从0至5的范围内,

[0169] 或其中,在替代方案中,如果R和R<sup>ˆ</sup>两者都表示基团OR<sup>1</sup>,则两个R<sup>1</sup>可以彼此连接并且一起表示二价基团-(C(R<sup>2</sup>))<sub>q</sub>-,其中q是2、3或4并且R<sup>2</sup>是相同或不同的并且具有以上定义的含义,

[0170] SR<sup>5</sup>、SOR<sup>5</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>其中R<sup>5</sup>表示C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、或C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-杂芳基,

[0171] N(R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>)、P(R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>)其中R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>是相同或不同的并且应意指C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、或C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-杂芳基、-C(=O)(R<sup>2</sup>),或者

[0172] 其中,在替代方案中,R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>可以与此类同时与它们二者连接的N或P原子一起形成饱和的、不饱和的或芳香族的环状结构,该环状结构中具有4至7个碳原子,其中,所述碳原子中的一个、两个或三个可以由选自氧、硫、氮、N-R<sup>8</sup>或P-R<sup>8</sup>的部分替代,其中R<sup>8</sup>应意指C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、或C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-杂芳基,或者

[0173] P(=O)(OR<sup>9</sup>)<sub>2</sub>其中R<sup>9</sup>是相同或不同的并且应意指C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、或C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-杂芳基。

[0174] 在本发明的另一个优选的实施例中,氢化催化剂组合物是使用至少一种、优选一种具有以上描绘的通式(1)的助催化剂获得的,其中

[0175] CH<sub>2</sub>=CRR<sup>ˆ</sup>(1)

[0176] 其中R是氢并且R<sup>ˆ</sup>应意指

[0177] OR<sup>1</sup>其中R<sup>1</sup>应意指C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-芳

基、 $C_6-C_{14}$ -杂芳基、 $-C(=O)(R^2)$ 、 $-C(=O)N(R^2)_2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_mR^2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_m-CH=CH_2$ 、或  
 $(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ ,

[0178] 其中

[0179] X是相同或不同的并且是氧(O)或 $NR^2$ ,

[0180]  $R^2$ 是相同或不同的并且表示H、 $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或 $C_3-C_{14}$ -杂芳基,

[0181]  $R^3$ 是相同或不同的并且表示甲基、乙基或 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ ,

[0182]  $R^4$ 表示 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ ,

[0183] n是1、2或3

[0184] m是1、2、3、或4,

[0185] p是0、1、2、3或4,

[0186]  $SR^5$ 、 $SOR^5$ 、 $SO_2R^5$ 其中 $R^5$ 表示 $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或 $C_3-C_{14}$ -杂芳基,

[0187]  $N(R^6R^7)$ 、 $P(R^6R^7)$

[0188] 其中 $R^6$ 和 $R^7$ 是相同或不同的并且应意指 $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或 $C_3-C_{14}$ -杂芳基、 $-C(=O)(R^2)$ ,或者

[0189] 其中,在替代方案中, $R^6$ 和 $R^7$ 可以与此类同时与它们二者连接的N或P原子一起形成饱和的、不饱和的或芳香族的环状结构,该环状结构中具有4至5个碳原子,其中,所述碳原子中的一个或两个可以由选自氧、硫、氮、 $N-R^8$ 或 $P-R^8$ 的部分替代,其中 $R^8$ 应意指 $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或 $C_3-C_{14}$ -杂芳基,

[0190]  $P(=O)(OR^9)_2$ 其中 $R^9$ 是相同或不同的并且应意指 $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或 $C_3-C_{14}$ -杂芳基。

[0191] 在本发明的另一个优选的实施例中,氢化催化剂组合物是使用至少一种、优选一种具有以上描绘的通式(1)的助催化剂获得的,其中

[0192]  $CH_2=CRR'$  (1)

[0193] 其中R和 $R'$ 是相同或不同的,并且应意指

[0194]  $OR^1$ 其中 $R^1$ 应意指 $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、 $C_6-C_{14}$ -杂芳基、 $-C(=O)(R^2)$ 、 $-C(=O)N(R^2)_2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_mR^2$ 、 $-[(CH_2)_nX]_m-CH=CH_2$ 、或  
 $(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ ,

[0195] 其中

[0196] X是相同或不同的并且是氧(O)或 $NR^2$ ,

[0197]  $R^2$ 是相同或不同的并且表示H、 $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或 $C_3-C_{14}$ -杂芳基,

[0198]  $R^3$ 是相同或不同的并且表示甲基、乙基或 $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ ,

[0199]  $R^4$ 表示 $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ ,

[0200] n是1、2或3

[0201] m是1、2、3、或4,

[0202] p是0、1、2、3或4,

[0203] 或者其中,在替代方案中,如果R和 $R'$ 二者表示基团 $OR^1$ ,则两个 $R^1$ 可以彼此连接并

且一起表示二价基团  $-(C(R^2)_q)_q-$ , 其中  $q$  是 2、或 3 并且  $R^2$  是相同或不同的并且表示氢或  $C_1-C_4$  烷基,

[0204]  $SR^5$ 、 $SOR^5$ 、 $SO_2R^5$  其中  $R^5$  表示  $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或  $C_3-C_{14}$ -杂芳基,

[0205]  $N(R^6R^7)$ 、 $P(R^6R^7)$  其中  $R^6$  和  $R^7$  是相同或不同的并且应意指  $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或  $C_3-C_{14}$ -杂芳基、 $-C(=O)(R^2)$ , 或者

[0206] 其中, 在替代方案中,  $R^6$  和  $R^7$  可以与此类同时与它们二者连接的  $N$  或  $P$  原子一起形成饱和的、不饱和的或芳香族的环状结构, 该环状结构中具有 4 至 5 个碳原子, 其中, 所述碳原子中的一个或两个可以由选自氧、硫、氮、 $N-R^8$  或  $P-R^8$  的部分替代, 其中  $R^8$  应意指  $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或  $C_3-C_{14}$ -杂芳基,

[0207]  $P(=O)(OR^9)_2$  其中  $R^9$  是相同或不同的并且应意指  $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_{12}$ -烯基、 $C_2-C_{12}$ -炔基、 $C_6-C_{14}$ -芳基、或  $C_3-C_{14}$ -杂芳基。

[0208] 在本发明的另一个更优选的实施例中, 氢化催化剂组合物是使用一种具有以上描绘的通式 (1) 的助催化剂获得的, 其中

[0209]  $CH_2=CRR'$  (1)

[0210] 其中  $R$  是氢并且  $R'$  表示

[0211]  $OR^1$  其中  $R^1$  应意指  $C_1-C_6$ -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、 $-C(=O)(R^2)$ 、 $-C(=O)N(R^2)_2$ 、 $-[(CH_2)_nO]_mR^2$ 、 $-[(CH_2)_nO]_m-CH=CH_2$ 、或  $-(CH_2)_p-C(R^3)_2R^4$ ,

[0212] 其中

[0213]  $R^2$  是相同或不同的并且表示  $H$ 、 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_5-C_8$ -环烷基、 $C_2-C_8$ -烯基、 $C_2-C_8$ -炔基、苯基、咪唑基、三唑基、或吡啶基,

[0214]  $R^3$  是相同或不同的并且表示甲基、乙基或  $-(CH_2)_n-O-CH=CH_2$ ,

[0215]  $R^4$  表示  $(CH_2)_p-O-CH=CH_2$ ,

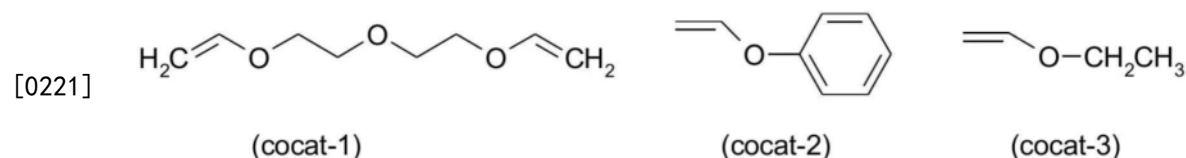
[0216]  $n$  是 1、或 2,

[0217]  $m$  是 1、2、或 3, 并且

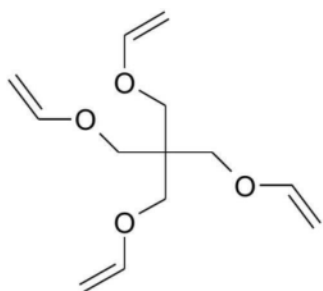
[0218]  $p$  是 0、1 或 3。

[0219] 在根据通式 (1) 的助催化剂的所有上述优选的、更优选的并且最优选的实施例中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  或  $R^9$  中的烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、或杂芳基部分可以任选地被一个或多个  $C_1-C_6$ -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、或吡啶基部分进一步取代。所有上述的取代基, 特别是烷基、烯基和/或炔基部分在化学上似合理的程度行可以是直链或支链的。

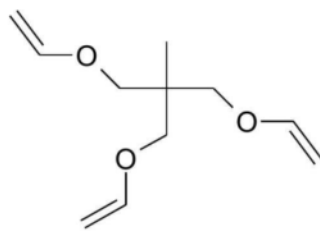
[0220] 在本发明的甚至更优选的实施例中, 使用一种或多种具有下式的助催化剂用于制备新颖的氢化催化剂组合物:



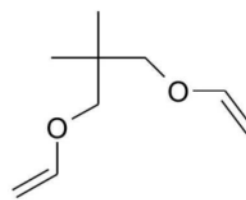
[0222]



(cocat-4)

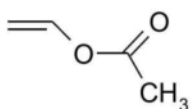


(cocat-5)

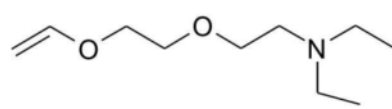


(cocat-6)

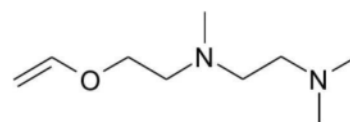
[0223]



(cocat-7)

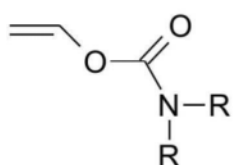


(cocat-8)

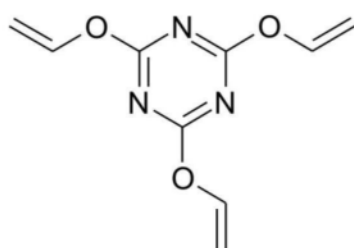


(cocat-9)

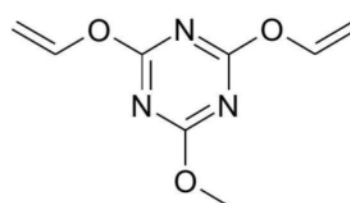
[0224]



(cocat-10)

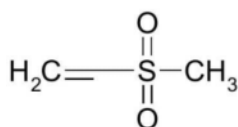


(cocat-11)

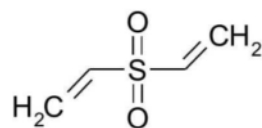


(cocat-12)

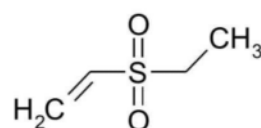
[0225]



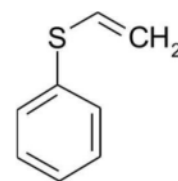
(cocat-13)



(cocat-14)

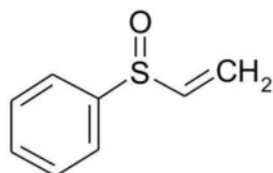


(cocat-15)

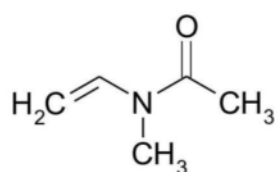


(cocat-16)

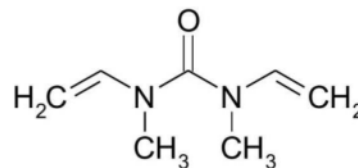
[0226]



(cocat-17)

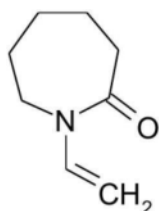


(cocat-18)

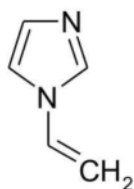


(cocat-19)

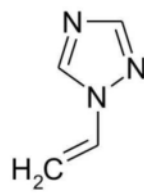
[0227]



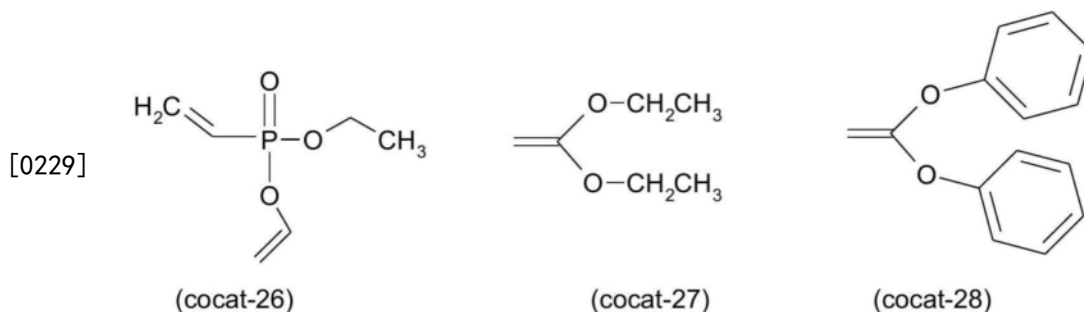
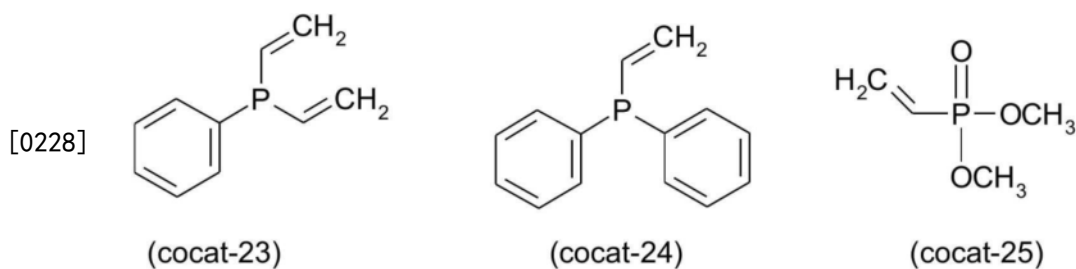
(cocat-20)



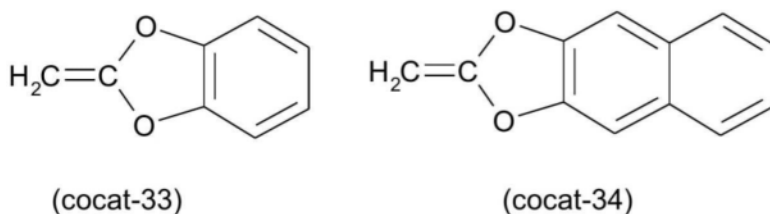
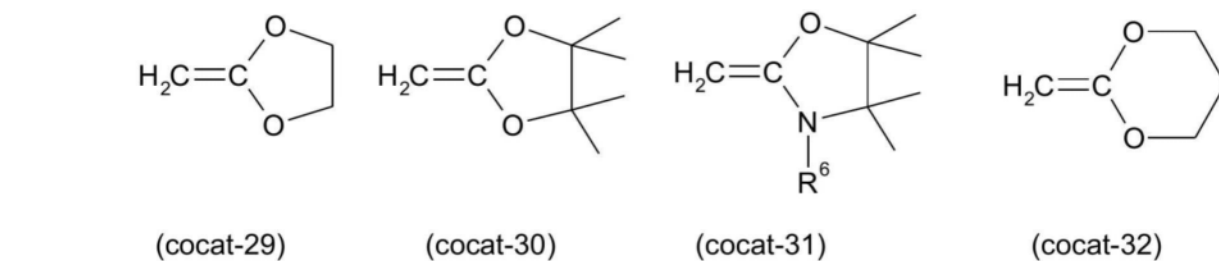
(cocat-21)



(cocat-22)



[0230] 在本发明的另一个还优选的实施例中,使用助催化剂用于制备如以上定义的其中R和R'二者表示OR<sup>1</sup>(其中此二者R<sup>1</sup>一起形成二价基团)的新颖的氢化催化剂组合物,其中此种特定助催化剂具有下式,其中R<sup>6</sup>具有如对于通式(1)所概述的相同的含义。



[0232] 在可替代的实例中,氢化催化剂组合物是通过使在从1 : (20-550)的范围内的络合物氢化催化剂和助催化剂与氢接触可获得的。

[0233] 用于氢化丁腈橡胶的方法

[0234] 根据本发明的方法的步骤a) :

[0235] 在适当温度下进行本方法的步骤a) 中的新颖的氢化催化剂组合物的制备。该温度的选择受助催化剂的性质及其沸腾温度的影响。典型地,这个制备步骤a) 是在从-20°C至160°C的范围内、优选在从10°C至80°C的范围内温度下进行的。使用含有乙烯基的物质进行催化剂预处理的合适的时间在从约1分钟至48小时的范围内。

[0236] 络合物氢化催化剂与助催化剂的比率是1 : (20-550)、优选1 : (20-500)、更优选1 : (25-475)、甚至更优选1 : (25-450)并且最优选1 : (30-450)。

[0237] 可以在合适溶剂的存在或不存在下进行氢化催化剂组合物的制备,该合适的溶剂不使所用催化剂减活化并且还不以任何其他方式对氢化具有不利作用。优选地,使用有机

溶剂来溶解络合物氢化催化剂。更优选的溶剂包括但不限于二氯甲烷、苯、甲苯、甲基乙基酮、丙酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷、环己烷以及氯苯。特别优选的溶剂是氯苯和甲基乙基酮。典型地,将乙烯基化合物添加到络合物氢化催化剂的溶液中。

[0238] 在将氢气带入反应体系之前进行新颖的氢化催化剂组合物的形成。

[0239] 根据本发明的方法的步骤b):

[0240] 此后,通过使丁腈橡胶与氢气和本方法的步骤a) 中形成的氢化催化剂组合物接触来进行丁腈橡胶的氢化。

[0241] 该氢化优选在从60°C至200°C、优选从80°C至180°C、最优选从100°C至160°C的范围内的温度下,并且在0.5 MPa至35 MPa、更优选3.0 MPa至10 MPa的范围内的氢气压力下进行。

[0242] 优选地,丁腈橡胶氢化时间是从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12小时、甚至更优选从1小时至8小时并且最优选从1小时至4小时。

[0243] 基于丁腈橡胶的氢化步骤b) 中存在的氢化催化剂组合物的量可以在宽范围内选择,优选使得存在基于所用的丁腈橡胶从1至1,000 ppm、优选从2至500 ppm、特别是从5至250 ppm的钪或钇。

[0244] 在本方法的可替代的实施例中,可能在新颖的氢化催化剂组合物的制备以及随后的氢化之前进行复分解反应。此可替代的方法(在下文中还被称为“串联方法”)包括在以上描述的步骤a) 和b) 之前进行复分解步骤。

[0245] 这意指,此可替代的方法包括首先使丁腈橡胶在复分解反应中经受分子量降解,该复分解反应包括在共烯烃不存在或存在下使丁腈橡胶与基于作为中心金属并且带有至少一个以类似碳烯(carbene-like)的方式与钪或钇中心金属结合的配体的钪或钇的络合物氢化催化剂接触,然后

[0246] a) 使在该复分解反应之后获得的反应混合物中存在的该络合物氢化催化剂与至少一种具有至少一个乙烯基的助催化剂以在1 : (20-550)的范围内的络合物氢化催化剂与助催化剂的摩尔比接触,以形成氢化催化剂组合物,并且此后

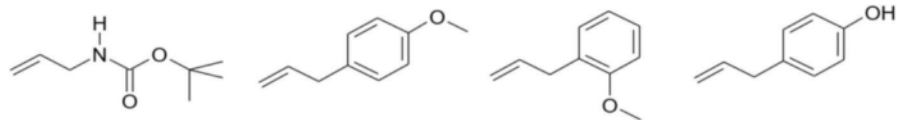
[0247] b) 在氢化催化剂组合物的存在下用氢来氢化丁腈橡胶。

[0248] 串联方法的复分解步骤:

[0249] 可以在共烯烃的不存在或存在下进行作为串联方法的第一步骤的NBR复分解。

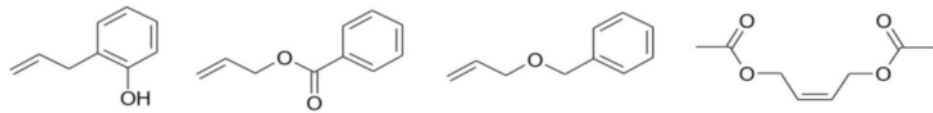
[0250] 这种共烯烃优选是直链或支链的C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-烯烃。合适的共烯烃例如是乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、1-己烯和1-辛烯。给予特别优选的是使用1-己烯或1-辛烯。

[0251] 在替代方案中,可以使用以下官能化共烯烃:



叔丁基-N-烯丙基氨基甲酸酯    p-烯丙基苯甲醚    o-烯丙基苯甲醚    p-烯丙基苯酚

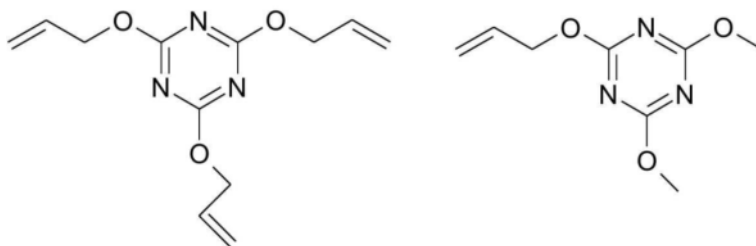
[0252]



邻烯丙基苯酚    苯甲酸烯丙基酯    烯丙基苯基醚    顺式-2-丁烯-1,4-二基-二乙酸酯



顺式-1,4-双苄氧基-2-丁烯    顺式-2-丁烯-1,4-二基-二苯甲酸酯



[0253] 如果该共烯烃是液体,则共烯烃的量优选在基于所用的丁腈橡胶按重量计0.2%至20%的范围内。如果共烯烃是气体,如例如在乙烯的情况下,则选择共烯烃的量,使得在室温下在反应容器中建立在 $1 \times 10^5$  Pa至 $1 \times 10^7$  Pa范围内的压力、优选在从 $5.2 \times 10^5$  Pa至 $4 \times 10^6$  Pa范围内的压力。

[0254] 可以在合适的溶剂中进行复分解反应,该合适的溶剂不使所用催化剂减活化并且还不以任何其他方式对反应具有不利作用。优选的溶剂包括但不限于二氯甲烷、苯、甲苯、甲基乙基酮、丙酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷、环己烷以及氯苯。特别优选的溶剂是氯苯。在一些情况下,当共烯烃本身可以作为溶剂起作用时,例如在1-己烯的情况下,可以省去另外的附加溶剂的添加。

[0255] 基于根据本发明的串联方法的复分解步骤中使用的丁腈橡胶的催化剂的量取决于具体络合物氢化催化剂的性质和催化活性。所用的催化剂的量通常是贵金属基于所用的丁腈橡胶从1至1,000 ppm、优选从2至500 ppm、特别是从5至250 ppm。

[0256] 复分解的反应混合物中使用的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。

[0257] 复分解降解通常在从 $10^\circ\text{C}$ 至 $150^\circ\text{C}$ 范围内的温度下、优选在从 $20^\circ\text{C}$ 至 $80^\circ\text{C}$ 范围内的温度下进行。

[0258] 复分解反应时间取决于许多因素,例如取决于使用的NBR的类型、催化剂的类型、催化剂浓度和共烯烃浓度以及反应温度。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交叉复分解的进度。典型地允许反应在正常条件下进行持续约15分钟至6小时。还可能进行复分解反应直至反应因催化剂的减活化而停止。

[0259] 在此复分解步骤之后,取含有复分解催化剂的反应混合物并且使其与具有通式(1)或(2)的助催化剂接触。典型地,将助催化剂简单地添加到反应混合物中、优选在其中进行复分解的相同的溶剂中。

[0260] 在串联方法中的复分解之后,还可以在从-20°C至160°C的范围内、优选在从10°C至80°C的范围内选择用于制备新颖的氢化催化剂组合物的适当温度。用于使用含有乙烯基的助催化剂制备用于此串联反应中随后的氢化反应的氢化催化剂组合物的合适时间在从约5分钟至48小时的范围内。优选的时间在从10分钟至12小时的范围内。

[0261] 可以以如以上对于氢化反应描述的相同的方式进行丁腈橡胶的随后的氢化。

[0262] 本发明的一个主要优点在于以下事实:所用的氢化催化剂组合物非常具有活性,使得残留在最终HNBR产物中的催化剂可以足够低,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。此种去除可以通过使用如在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。可以取完成氢化反应之后获得的反应混合物并且用离子交换树脂在例如100°C下在氮气下处理持续48小时并且然后在冷甲醇中沉淀。

[0263] 丁腈橡胶:

[0264] 在本发明的方法中使用的丁腈橡胶是至少一种 $\alpha,\beta$ -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。

[0265] 共轭二烯可以具有任何性质。优选使用(C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)共轭二烯。给予特别优选的是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。给予非常特别优选的是1,3-丁二烯和异戊二烯或其混合物。给予特别优选的是1,3-丁二烯。

[0266] 作为 $\alpha,\beta$ -不饱和腈,可能使用任何已知的 $\alpha,\beta$ -不饱和腈、优选(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>) $\alpha,\beta$ -不饱和腈如丙烯腈,甲基丙烯腈,乙基丙烯腈或其混合物。特别优选的是丙烯腈。

[0267] 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。

[0268] 除了共轭二烯和 $\alpha,\beta$ -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 $\alpha,\beta$ -不饱和(优选单不饱和)单羧酸、它们的酯和酰胺, $\alpha,\beta$ -不饱和(优选单不饱和)二羧酸、它们的单酯或二酯,以及所述 $\alpha,\beta$ -不饱和二羧酸的各自的酐或酰胺。

[0269] 作为 $\alpha,\beta$ -不饱和单羧酸,优选使用丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0270] 还可以使用 $\alpha,\beta$ -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。

[0271] 作为烷基酯,优选使用 $\alpha,\beta$ -不饱和单羧酸的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基酯、更优选丙烯酸或甲基丙烯酸的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>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。

[0272] 作为烷氧基烷基酯,优选使用 $\alpha,\beta$ -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。

[0273] 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。

[0274] 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。

[0275] 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 $\alpha$ -氰基乙酯、丙烯酸 $\beta$ -氰基乙酯或甲基丙烯酸氰基丁酯。

[0276] 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。

[0277] 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。

[0278] 还可以使用 $\alpha,\beta$ -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)。

[0279] 还可能使用所有上述 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸的酯的混合物。

[0280] 进一步地,可以使用 $\alpha,\beta$ -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。

[0281] 在另一个实施例中,使用 $\alpha,\beta$ -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。

[0282] 在另外的实施例中,可以使用 $\alpha,\beta$ -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。

[0283]  $\alpha,\beta$ -烯键式不饱和二羧酸单酯单体的确切实例包括

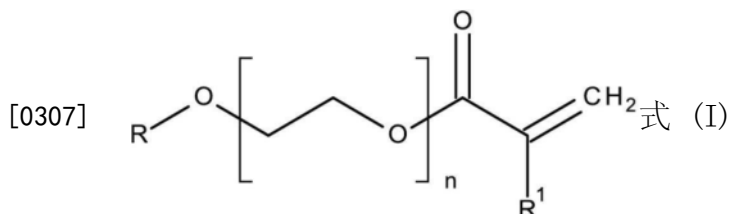
[0284] ● 马来酸单烷基酯,优选马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酸单丙酯、和马来酸单正丁酯;

[0285] ● 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;

[0286] ● 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;

[0287] ● 马来酸单芳基酯,优选马来酸单苯酯;

- [0288] ● 马来酸单苄基酯,优选马来酸单苄基酯;
- [0289] ● 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;
- [0290] ● 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;
- [0291] ● 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;
- [0292] ● 富马酸单芳基酯,优选富马酸单苯酯;
- [0293] ● 富马酸单苄基酯,优选富马酸单苄基酯;
- [0294] ● 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;
- [0295] ● 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;
- [0296] ● 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;
- [0297] ● 柠康酸单芳基酯,优选柠康酸单苯酯;
- [0298] ● 柠康酸单苄基酯,优选柠康酸单苄基酯;
- [0299] ● 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;
- [0300] ● 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;
- [0301] ● 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;
- [0302] ● 衣康酸单芳基酯,优选衣康酸单苯酯;
- [0303] ● 衣康酸单苄基酯,优选衣康酸单苄基酯。
- [0304] 作为 $\alpha,\beta$ -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。
- [0305] 作为另外的三单体,可以使用乙烯基芳香族单体像苯乙烯、 $\alpha$ -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-乙烯基环己烯,以及炔烃像1-或2-丁炔。
- [0306] 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

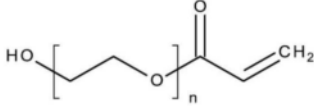
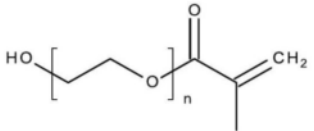
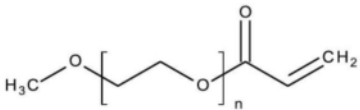
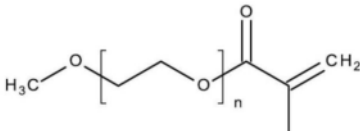
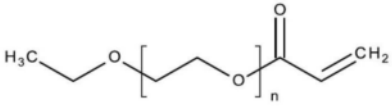
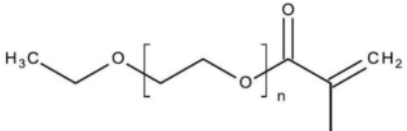
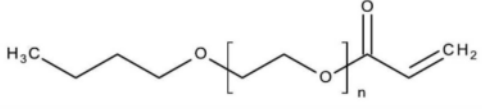
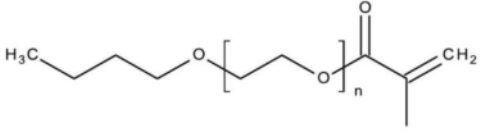
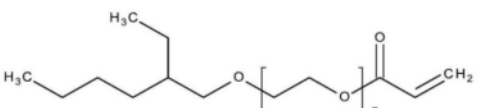
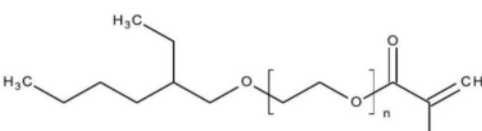


- [0308] 其中R是氢或支链或非支链的 $C_1-C_{20}$ -烷基,优选甲基、乙基、丁基或乙基己基,n是1至8、优选2至8、更优选2至5并且最优选3,并且 $R^1$ 是氢或 $CH_3$ -。
- [0309] 本发明上下文中的术语“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”。当通式(I)中的 $R^1$ 基团是 $CH_3$ -时,分子是甲基丙烯酸酯。术语“聚乙二醇”或缩写“PEG”表示具有一个重复乙二醇单元的单乙二醇链段(section)(PEG-1;n = 1)和具有2至8个重复乙二

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”。

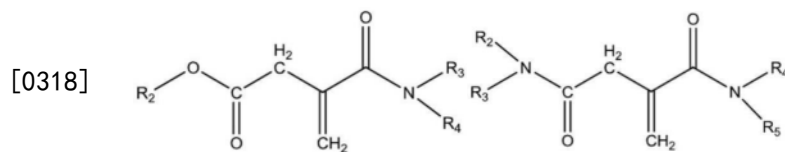
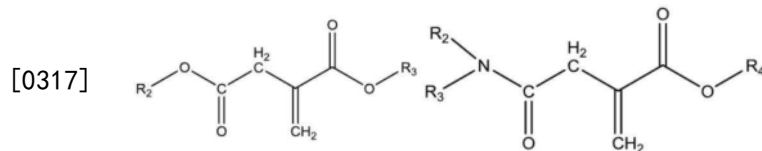
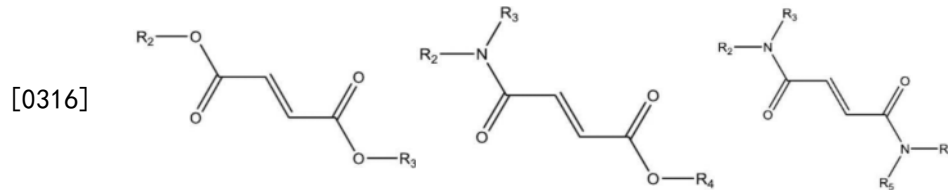
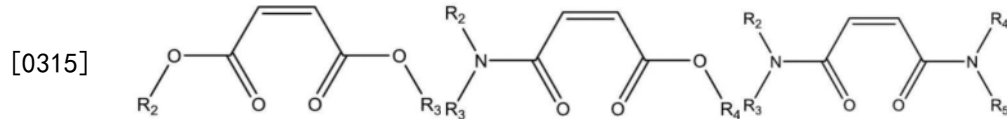
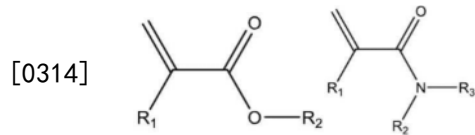
[0310] 优选的PEG丙烯酸酯单体选自以下式1号至10号,其中n是1、2、3、4、5、6、7或8,优选2、3、4、5、6、7或8,更优选3、4、5、6、7或8并且最优选3:

[0311]

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)	

[0312] 用于甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(式3号)的其他常用的名称是,例如聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯、丙烯酰-PEG、甲氧基-PEG 丙烯酸酯、甲氧基聚(乙二醇)单丙烯酸酯、聚(乙二醇)单甲基醚单丙烯酸酯或mPEG丙烯酸酯。

[0313] 特别优选的是选自以下描绘的式的三单体:



[0319] 其中

[0320]  $R^1$ 是氢或甲基,并且

[0321]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 是相同或不同的并且可以表示H、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、环烷基、烷氧基烷基、羟基烷基、环氧烷基、芳基、杂芳基。

[0322] 待使用的NBR聚合物中共轭二烯和 $\alpha$ 、 $\beta$ -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。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和腈的比例或 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和腈的总和通常在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,单体的比例合计为按重量计100%。附加单体可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 $\alpha$ 、 $\beta$ -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%。

[0323] 通过上述单体的聚合制备丁腈橡胶对本领域技术人员是充分已知的,并且在文献中全面描述。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<sup>®</sup>和Krynac<sup>®</sup>等级的产品范围的产品。

[0324] 待氢化丁腈橡胶具有根据ASTM标准D 1646测量的在从1至75、并且优选从5至50范围内的门尼粘度(ML1 + 4,在100°C下)。重均分子量 $M_w$ 在2,000-500,000 g/mol的范围内、优选在20,000-400,000 g/mol的范围内。丁腈橡胶具有在1至5范围内的多分散性PDI =

Mw/Mn,其中Mw是重均分子量并且Mn是数均分子量。

[0325] 由于用于制备根据本发明的氢化催化剂组合物的钌-或钌-基催化剂的复分解活性在本发明的氢化催化剂组合中不存在,因此氢化之后获得的氢化丁腈橡胶的分子量可与原始NBR原料比较并且在氢化期间不进一步减少。

[0326] 因此,获得了具有在2,000-500,000 g/mol范围内、优选在20,000-400,000 g/mol范围内的重均分子量Mw的氢化丁腈橡胶。氢化丁腈橡胶的根据ASTM标准D 1646测量的门尼粘度(ML1 + 4,在100°C下)在从1至150、优选从10至100的范围内。多分散性PDI = Mw/Mn在1至5的范围内并且优选在1.5至4的范围内,其中Mw是重均分子量并且Mn是数均分子量。

[0327] 为了本发明的目的,氢化是达到至少50%、优选70%-100%、更优选80%-100%、甚至更优选90%-100%程度的起始丁腈橡胶中存在的双键的反应。

[0328] 在串联方法中,丁腈橡胶在共烯烃不存在或存在下使用至少一种钌-或钌-基催化剂首先被降解。具有通式(1)的乙烯基化合物是在当复分解反应已经停止或进行完全时添加的或者是为了在一定程度上中止该复分解之前添加的。此后,可以通过引入氢气来进行氢化,以提供氢化丁腈橡胶。在复分解、氢化催化剂组合形成和氢化的顺序中,可以完全控制复分解程度并且最终氢化丁腈橡胶的分子量可以如所希望的是可调整的。在串联方法中经受复分解的丁腈橡胶可以典型地具有根据ASTM标准D 1646测量的在从30至75、并且优选从30至50范围内的门尼粘度(ML1 + 4,在100°C下)。重均分子量Mw在150,000-500,000 g/mol的范围内、优选在180,000-400,000 g/mol的范围内。这些丁腈橡胶具有在2至6范围内的多分散性PDI = Mw/Mn,其中Mw是重均分子量并且Mn是数均分子量。

[0329] 通过以下实施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。

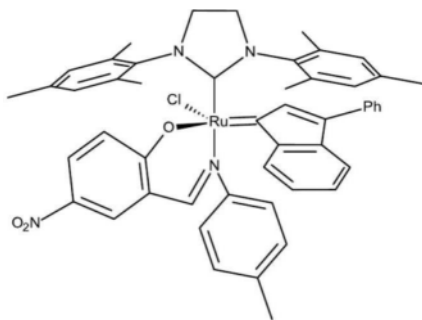
#### [0330] 实施例

[0331] 实施例中使用的催化剂:

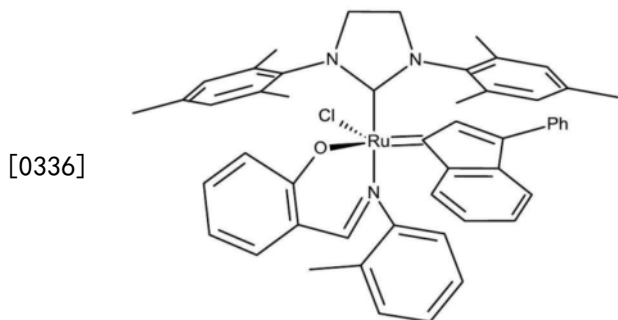
[0332] 催化剂(1)至(3)是从优美科股份有限公司(Umicore AG & Co. KG)购买的。

[0333] 催化剂(1)“M41”:[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]-[2-[[4-甲基苯基]亚氨基]甲基]-4-硝基-苯酚基]氯-[3-苯基-亚苈基]钌(II);分子量:888.46 g/mol

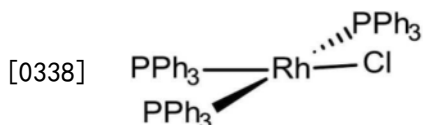
[0334]



[0335] 催化剂(2)“M42”:[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基]-[2-[[2-甲基苯基]亚氨基]甲基]-苯酚基]-[3-苯基-1H-茛-1-亚基](氯)钌(II);分子量:843.47 g/mol



[0337] 催化剂 (3) “威尔金森催化剂”:三(三苯基膦)氯化铑(I);分子量:925.22 g/mol)



[0339] 实施例中所使用的腈丁二烯橡胶:

[0340] 实施例中所使用的腈丁二烯橡胶具有表1中概述的特性。

[0341] 表1:使用的腈丁二烯橡胶(NBR) (“ACN”意指丙烯腈)

[0342]

NBR	ACN 含量 [按重量计%]	门尼粘度 ML(1 + 4) 100°C [MU]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI
Perbunan <sup>®</sup> 3431 F	34	29	77,101	255,395	3.31

[0343] 乙基乙烯基醚(EVE)是从西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)购买的。

[0344] 分析测试:

[0345] GPC测试:通过配备有Waters 1515高效液相色谱泵、Waters 717plus自动进样器、PL gel 10 μm混合B柱和Waters 2414 RI检测器的Waters GPC体系测定表观分子量Mn和Mw。在THF作为洗脱液的情况下在40°C下以1 mL/min的流速进行GPC测试,并且用窄PS标准样品校准GPC柱。

[0346] FT-IR测试:在Perkin Elmer spectrum 100 FT-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。将腈丁二烯橡胶在MCB中的溶液流延到KBr盘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分析测定氢化转化率。

[0347] 缩写:

[0348] phr:每一百份橡胶(重量)

[0349] rpm:每分钟转数

[0350] Mn:数均分子量

[0351] Mw:重均分子量

[0352] PDI:多分散性指数,定义为Mw/Mn

[0353] PPh<sub>3</sub>:三苯基膦

[0354] MCB:一氯苯

[0355] EVE:乙基乙烯基醚

[0356] RT:室温(22°C +/- 2°C)

[0357] 实施例1\*: (对比实施例,使用催化剂(1),在没有EVE预处理的情况下)

[0358] 在烧瓶中将催化剂(1)(10.8 mg)溶解在15 mL经脱气的MCB中。用氮气将36 g

Perbunan<sup>®</sup> 3431 F在247.5 g MCB中的溶液(Perbunan<sup>®</sup> 3431 F浓度为15 wt.%)在600 mL Parr高压釜中鼓泡持续30分钟,并且然后加热至138°C。将烧瓶中的催化剂溶液经由注射器转移到反应器中。在8.27 MPa的氢气压力和800 rpm的搅拌速度下进行氢化。以一定的间隔从反应器中取样品进行FT-IR分析,以测定氢化程度。在5小时的氢化后,氢化程度达到85.0%。最终分子量和PDI是:Mn = 59,471 g/mol,Mw = 178,552 g/mol,PDI = 3。

[0359] 实施例2: (本发明的实施例:使用催化剂 (1),在用EVE作为助催化剂的情况下)

[0360] 在烧瓶中将催化剂 (1) (10.8 mg)溶解在15 g经脱气的MCB中。将乙基乙烯基醚(0.375 mL)注射到烧瓶中并且将该溶液在20°C下搅拌持续12小时。用氮气将36 g Perbunan<sup>®</sup> 3431 F在247.5 g MCB中的溶液(Perbunan<sup>®</sup> 3431 F浓度为15 wt.%)在600 mL Parr 高压釜中鼓泡持续30分钟,并且然后加热至138°C。将烧瓶中的催化剂溶液经由注射器转移到反应器中。在8.27 MPa的氢气压力和800 rpm的搅拌速度下进行氢化。以一定的间隔从反应器中取样品进行FT-IR分析,以测定氢化程度。在5小时的氢化后,氢化程度达到98.1%。最终分子量和PDI是:Mn = 64,283 g/mol,Mw = 186,381 g/mol,PDI = 2.9。

[0361] 实施例3: (本发明的实施例:使用催化剂 (2),在用EVE作为助催化剂的情况下)

[0362] 在烧瓶中将催化剂 (2) (10.8 mg)溶解在15 g经脱气的MCB中。将乙基乙烯基醚(0.375 mL)注射到烧瓶中并且将该溶液搅拌持续12小时。用氮气将36 g Perbunan<sup>®</sup> 3431 F在247.5 g MCB中的溶液(Perbunan<sup>®</sup> 3431 F浓度为15 wt.%)在600 mL Parr 高压釜中鼓泡持续30分钟,并且然后加热至138°C。将烧瓶中的催化剂溶液经由注射器转移到反应器中。在8.27 MPa的氢气压力和800 rpm的搅拌速度下进行氢化。以一定的间隔从反应器中取样品进行FT-IR分析,以测定氢化程度。在3小时的氢化后,氢化程度达到98.9%。最终分子量和PDI是:Mn = 57,556 g/mol,Mw = 170,413 g/mol,PDI = 2.95。

[0363] 实施例4: (本发明的;使用催化剂 (1),在使用EVE作为在复分解之后、在氢化反应之前添加的助催化剂的情况下)

[0364] 在烧瓶中将催化剂 (1) (10.8 mg)溶解在15 mL经脱气的MCB中。用氮气将36 g Perbunan<sup>®</sup> 3431 F在247.5 g MCB中的溶液(Perbunan<sup>®</sup> 3431 F浓度为15 wt.%)在600 mL Parr 高压釜中鼓泡持续30分钟,并且将烧瓶中的催化剂溶液经由注射器转移到反应器中。30分钟之后,注射EVE(0.375 mL)并且将该溶液搅拌持续0.5 h。之后,将反应器加热至138°C。在8.27 MPa的氢气压力和800 rpm的搅拌速度下进行氢化。以一定的间隔从反应器中取样品进行FT-IR分析,以测定氢化程度。在5小时的氢化后,氢化程度达到96.6%。最终分子量和PDI是:Mn = 63,095 g/mol,Mw = 161,141 g/mol,PDI = 2.76。

[0365] 实施例5\*: (对比实施例;使用催化剂 (3))

[0366] 用氮气将36 g Perbunan<sup>®</sup> 3431 F在247.5 g MCB中的溶液(Perbunan<sup>®</sup> 3431 F浓度为15 wt.%)在600 mL Parr 高压釜中鼓泡持续30分钟,并且然后加热至138°C。将威尔金森催化剂(21.6 mg)和PPh<sub>3</sub>(0.36 g)溶解在另外15 g经脱气的MCB中并且然后将其添加到反应器中。在8.27 MPa的氢气压力和800 rpm的搅拌速度下进行氢化。以一定的间隔从反应器中取样品进行FT-IR分析,以测定氢化程度。在5小时的氢化后,氢化程度达到96.6%,并且将反应器冷却至室温,并且释放压力。

[0367] 表2: 实施例1至7(对于所有实施例:氢化温度:138°C以及压力:8.27 MPa)

	实施例		1*	2	3	4	5*
	NBR Perbunan® 3431 F	量[g]	36	36	36	36	36
	MCB	量[g]	247.5 + 15	247.5 + 15	247.5 + 15	247.5 + 15	247.5 + 15
	催化剂	编号	(1)	(1)	(2)	(1)	(3)
		量 [mg]	10.8	10.8	10.8	10.8	21.6
		[phr]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06
[0368]	助催化剂	类型	-	EVE	EVE	EVE	PPh <sub>3</sub>
		量	-	0.375 ml	0.375 ml	0.375 ml	0.36 g
	助催化剂 比催化剂	摩尔比	-	321 : 1	307 : 1	321 : 1	59 : 1
	预处理	时间 [h]	0	12	12	0,5	0
	氢化	时间 [h]	5	5	3	5	5
		程度 [%]	85.0	98.1	98.9	97.3	96.6
	HNBR	Mn [g/mol]	59.471	64.283	57.556	63.095	-
		Mw [g/mol]	178.552	186.381	170.413	161.141	-
		PDI	3	2.9	2.95	2.76	-

[0369] \*对比实施例

[0370] 本发明的实施例2和3示出,与在没有用助催化剂EVE预处理的情况下的对比实施例1相比,用助催化剂EVE预处理之后的氢化程度更高。HNBR和PDI的分子量在可比较范围内。

[0371] 本发明的实施例4首先用催化剂(1)在没有导致更低的分子量和更低的PDI的预处理的情况下处理。通过添加EVE中止反应并且然后,以高于对比实施例1的程度氢化NBR。

[0372] 对比实施例5示出使用熟知的用于比较的没有复分解活性的氢化催化剂进行的氢化。本发明的实施例2、3和4在5小时之后都示出比此标准威尔金森氢化催化剂更高的氢化程度。

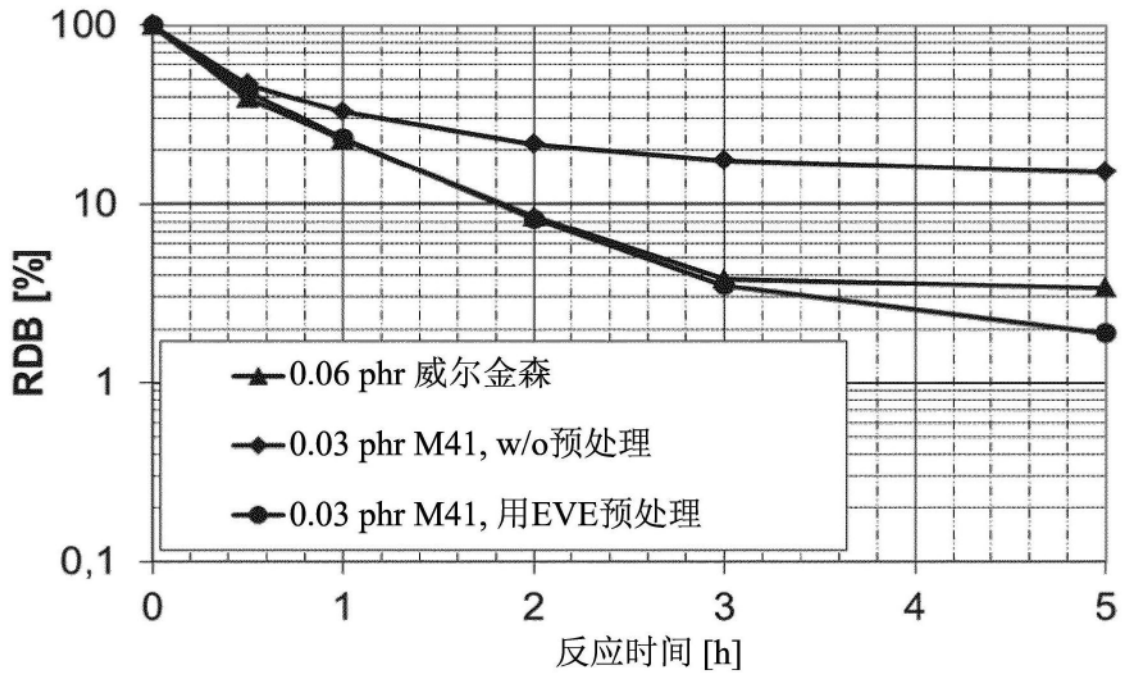


图1