(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101081878 B
(45)授权公告日 2011.10.05

(21)申请号 200710106715.5
(22)申请日 2007.05.30
(30)优先权数据
06011379.2 2006.06.01 EP
(73)专利权人 朗盛德国有限责任公司
地址 德国莱沃库森
(72)发明人 克里斯托弗·M·翁
斯蒂芬·帕斯克 沙伦·古欧
弗朗茨·默斯曼
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 李丙林 张英
(51)Int.Cl.
C08F 8/04(2006.01)
C08F 236/12(2006.01)
(56)对比文件
US 1284488 A,1918.11.12, 说明书第1页右栏第83-90行，第3页右栏第104-111行，第4页右栏第94行至第5页右栏第107行,附图1,.
US 4581417 A,1986.04.08, 说明书第1栏第65行至第2栏第12行，实施例1.
审查员 谭磊

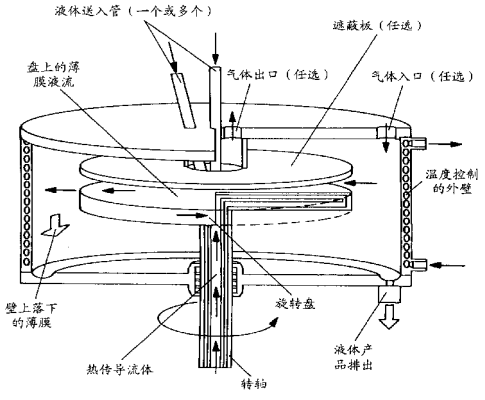
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54)发明名称

氢化丁腈橡胶的制备方法

(57)摘要

本发明提供了通过将丁腈橡胶置于一个旋转盘反应器中进行氢化而制备氢化丁腈橡胶的一种新方法。与已知的方法相比，本方法对其反应条件要求较低，例如需要施加的氢气压力，并且显著降低了氢化过程的成本尤其是设备成本。



CN 101081878 B

1. 一种通过将一种丁腈橡胶置于一个旋转盘反应器中进行氢化从而制备一种氢化丁腈橡胶的方法，其特征在于该旋转盘反应器包括一个容器，其中包括 (i) 由至少一个盘组成的一个支撑部件，该盘安装在一个转轴上、该转轴将一个热传导流体转运到该盘的内部，(ii) 位于该旋转盘中心或其附近的一个或多个加料管，(iii) 在该容器壁或者该旋转盘上分别加热，以及 (iv) 一个用氢气和 / 或氮气对该系统进行清理的气体入口，其中，该盘的尺寸在从 0.005 到 1m 的范围内，且该旋转盘反应器中施加的氢气压力处于从 0.5 至 100 巴的范围内。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该丁腈橡胶代表具有多个重复单位的弹性体，这些重复单位衍生自至少一种共轭二烯、至少一种 α，β - 不饱和腈、和任选一种或多种可共聚单体。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于该丁腈橡胶的氢化是在一种氢化催化剂的存在下进行的。

4. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于该丁腈橡胶的氢化是在一种均相氢化催化剂存在下进行的。

5. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于该丁腈橡胶的氢化是在一种以金属形式存在的铑、钌、钛、铂、铱、钯、铼、锇、钴或铜为基础的均相催化剂存在下进行的。

6. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于该丁腈橡胶的氢化是在一种以金属化合物形式存在的铑、钌、钛、铂、铱、钯、铼、锇、钴或铜为基础的均相催化剂存在下进行的。

7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于该丁腈橡胶的氢化是在一种含有铑或钌的催化剂的存在下进行的。

8. 根据权利要求 7 的方法，其特征在于该丁腈橡胶的氢化是在通式 (I) 的催化剂存在下进行的

$$(R^1{}_mB)_1MX_n \qquad (I)$$

其中

M 为钌或铑，

R^1 不同或相同的，代表 C_1-C_8- 烷基，C_4-C_8- 环烷基、C_6-C_{15}- 芳基或者 C_7-C_{15}- 芳烷基，

B 为磷、砷、硫、或者一个亚砜基团 (S = O)，

X 为氢或者一个阴离子，

1 为 2,3 或 4，

m 为 2 或者 3 以及

n 为 1,2 或者 3。

9. 根据权利要求 8 的方法，其特征在于所述的 X 为卤素。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于所述的 X 为氯或者溴。

11. 根据权利要求 8 至 10 中任一项的方法，其特征在于该丁腈橡胶的氢化是在三 (三苯膦)- 铑 (I)- 氯化物、三 (三苯膦)- 铑 (III)- 氯化物、三 (二甲基亚砜)- 铑 (III)- 氯化物、四 (三苯膦)- 铑 - 氢化物，以及其中的三苯膦部分被三环己基膦部分地或完全地取代的相应化合物存在下进行的。

12. 根据权利要求 11 的方法，其特征在于该丁腈橡胶的氢化是在一种助催化剂的存在下进行的。

13. 根据权利要求 12 的方法，其特征在于该丁腈橡胶的氢化是在一种具有通式 (II) 的助催化剂的存在下进行的，

R^1_mB (II)

其中 R^1，m 和 B 具有与通式 (I) 中相同的含义。

14. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于所述的 m 为 3，B 为磷并且取代基 R^1 为不同或相同的 C_1-C_8- 烷基，C_4-C_8- 环烷基、C_6-C_{15}- 芳基或者 C_7-C_{15}- 芳烷基。

15. 根据权利要求 13 或 14 的方法，其特征在于该旋转盘反应器包括一个反应装置，其中包括被设置为以安装在一个转轴上的至少一个盘的形式的一个支撑部件，该支撑部件具有可在其上提供丁腈橡胶的一个表面，此外还包括可以将该丁腈橡胶提供到该支撑部件的表面并将氢气和任选的催化剂和助催化剂提供到该反应器的投料装置。

16. 根据权利要求 15 的方法，其特征在于该丁腈橡胶以在一种有机溶剂中的溶液形式被使用。

17. 根据权利要求 16 的方法，其特征在于该丁腈橡胶以在一种在二氯甲烷、苯、甲苯、丙酮、环己烷、甲乙酮或一氯苯中的溶液形式被使用。

18. 根据权利要求 16 或 17 的方法，其特征在于该丁腈橡胶溶液具有一个按重量计从 2％到 25％的范围内的浓度。

19. 根据权利要求 18 的方法，其特征在于该丁腈橡胶溶液被注入到该旋转盘反应器中的该支撑部件上，随后向该系统吹入氢气，将该反应装置加热到从 25 到 200℃的范围内的一个温度，并且最后将含有该催化剂的该催化剂溶液注入该旋转盘反应器，然后开始循环过程。

20. 根据权利要求 19 的方法，其特征在于基于要氢化的该丁腈橡胶按重量计为 100％，该催化剂的使用量是在按重量计从 0.005％ -1％的范围内。

21. 根据权利要求 20 的方法，其特征在于基于要氢化的该丁腈橡胶按重量计为 100％，使用了按重量计 0.1％到 33％的该助催化剂。

22. 根据权利要求 21 的方法，其特征在于该盘旋转的转速在从 100 到 4000rpm 的范围内，并且该盘温度在从 25 到 200℃的范围内。

23. 根据权利要求 22 的方法，其特征在于在该循环过程中开始时具有一个 0.05 到 50mL/s 的溶液循环。

氢化丁腈橡胶的制备方法

[0001] 本发明涉及使用一种特殊类型的反应器对丁腈橡胶进行氢化而制备氢化丁腈橡胶的一个新方法。

[0002] 氢化丁腈橡胶（“HNBR”）一般是通过对一种丁腈橡胶（“NBR”）进行选择性氢化来制备的，该丁腈橡胶是包括至少一种共轭二烯、至少一种 α，3- 不饱和腈以及任选其他共聚单体的多个重复单位的一种共聚物。HNBR 代表一种具有良好耐热性、良好的臭氧和化学耐受性、以及良好耐油性的特殊橡胶。连同这种橡胶的高水平的机械特性，尤其是高耐磨损性，因此 NBR 以及 HNBR 在汽车（密封圈、软管、垫片）、石油（定子、井口密封、阀门片）、电力（电缆护套）、机械工程（轮胎、转辊）和造船业（管道密封、接头）和其他领域中得到了广泛的应用就不足为奇了。

[0003] 一般来说，市售 HNBR 的穆尼粘度 (ML1+4 @ 100℃) 在从 55 到 120 的范围内（使用 ASTM D1646 检验来测定），分子量 M_w 在从 200,000 至 500,000 的范围内，多分散度大于 3.0，而残留双键含量 (RDB) 高达 18％（使用 IR 光谱分析来测定）。

[0004] 最近在 WO-A-02/100941 和 WO-A-02/100905 中披露通过使用一个置换反应和一个随后的氢化反应的组合可制备出一种低穆尼粘度的 HNBR。这种低穆尼粘度的 HNBR 所具有的穆尼粘度 (ML1+4 @ 100℃) 在从 2 到 50 的范围内，分子量 M_w 在从 30,000 到 250,000 的范围内，而典型的多分散指数在 3 以下。

[0005] 对 NBR 进行氢化的基本技术对任何本领域技术人员而言是已知的并且在文献中也有详细报导。在 Macromolecules，1987，20，2362N. A. 中 Mohammadi 和 G. L. Rempel 描述了在丙烯腈 - 丁二烯共聚物中对 C ＝ C 双键进行均相选择性氢化反应。对使用 Wilkinson’s 催化剂 [RhCl(P(C_6H_5)$_3$)$_3$] 进行的 NBR 氢化过程进行了特定的考查。对 NBR 和 HNBR 进行了光谱分析和比较从而理解氢化处理过程对共聚物所造成的基本改变。在 Rev. Macromol. Chem. Phys.，1995，C35(2)，239-285N. T. 中，McManus 和 G. L. Rempel 描述了催化氢化和相关的反应，涵盖了使用能够进行聚合物氢化的几种不同的催化系统，例如基于 Rh、Ru、Pd 和 Ir 的系统，的一般性的聚合物 (NBR、SBR、聚丁基二烯) 氢化反应。

[0006] 目前，大规模商业化的 NBR 氢化是使用均相或多相的催化剂分批进行。这种批次生产具有一些缺点。就均相催化而言，一个比较重要的缺点是由于 NBR 的氢化过程受到质量扩散的控制。因此该均相催化剂有效地到位并对 NBR 的双键进行氢化在商业上受到现有的批次方法的限制，从而导致了很高的生产成本。此外这个扩散的问题也适用于氢气，因为氢气仅微溶于一氯苯，而后者是在这种氢化过程中最常用的溶剂。为了使溶液中具有足够的氢气来进行氢化反应，需要使用在 65 到 90 巴范围内的强大压力。

[0007] 此外，这种批次氢化反应器最显著的一个特点是它生产的 HNBR 批量为一个特定的量，这是由处理设备所决定。如果顾客需要的量低于每批次的大小，则需要存货和仓库。并且，在市场上推出新的 HNBR 等级也可能会成为一个问题，因为每批次的大小非常有可能会远大于所需要的试验量。这将导致或者使用昂贵的仓库，或者必须建设小型试验工厂设施来生产用于试验取样的较少量。

[0008] 大多数批次氢化反应器被用来生产各种不同的 HNBR 等级。因此在各个不同的批

次之间对反应器进行清理也成为了一个问题。不仅是清理需要时间，并且这常常会带来材料损失的成本以及可能还需要对清理溶剂进行处理。因此，各个公司都倾向于使等级变化成为最小，并且再一次有必要建立起产品存货单以满足顾客的多种需要。在有大量旧材料存货的情况下很难引入新等级和产品。此外，仓库的费用高昂不仅仅是由于其建筑物和运营管理费用，并且还因为所占用大量运作资本。

[0009] 目前的批次氢化反应还有一个额外的缺点即该反应需要在很高的氢气压力下进行，例如在 80 巴以上的压力之下。这导致了该反应器和周围的设备均须满足的广泛而昂贵的安全要求。

[0010] 因此本发明的目的在于提供一种对反应条件，例如应施加的氢气压力要求较低的方法，并进一步减少氢化过程的成本，尤其是设备成本。

[0011] 通过给出一种将丁腈橡胶在一个旋转盘中进行氢化的新方法而达到了以上的目的。

[0012] 在该新方法中使用的起始聚合物是一种丁腈橡胶（“NBR”）。

[0013] 在本说明书中使用时，“丁腈橡胶”或者“NBR”这一术语旨在具有较广泛的含义并意在包括具有多个重复单位的一种弹性体，该重复单位衍生自至少一种共轭二烯、至少一种 α，β－不饱和腈、和任选一个或多个可共聚的单体。

[0014] 该共轭二烯可以是任何一种已知的共轭二烯，优选为一种 C_4-C_6 的共轭二烯。优选的共轭二烯为 1,3- 丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、2,3- 二甲基丁二烯以及它们的混合物。更优选的 C_4-C_6 共轭二烯是 1,3- 丁二烯、异戊二烯以及它们的混合物。最优选的 C_4-C_6 共轭二烯是 1,3- 丁二烯。

[0015] 该 α，β－不饱和腈可以是任何已知的 α，β－不饱和腈，优选为一种 (C_3-C_5) α，β－不饱和腈。优选的 (C_3-C_5) α，β－不饱和腈是丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈以及它们的混合物。最优选的 (C_3-C_5) α，β－不饱和腈是丙烯腈。

[0016] 一种非常优选的丁腈橡胶是一种丙烯腈和 1,3- 丁二烯的共聚物。

[0017] 除了由共轭二烯和 α，β－不饱和腈衍生的这些重复单位以外，该丁腈橡胶还可任选进一步包括从一种或多种可共聚单体衍生的重复单位，例如 α，β－不饱和的单或双羧酸，及其酯或胺类。作为 α，β－不饱和单或双羧酸，优选反丁烯二酸、顺丁烯二酸、丙烯酸和甲基丙烯酸。作为 α，β－不饱和羧酸的酯类，优选烷基酯类和烷氧基烷基酯类。更优选的 α，β－不饱和羧酸的烷基酯类为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯，和丙烯酸辛酯。更优选的 α，β－不饱和羧酸的烷氧基酯类为（甲基）丙烯酸甲氧基乙酯、（甲基）丙烯酸乙氧基乙酯和（甲基）丙烯酸甲氧基乙酯。也有可能使用上述烷基酯类的混合物，以及上述烷氧基烷基酯类的混合物。

[0018] 在该丁腈橡胶中，从共轭二烯和 α，β－不饱和腈衍生的该重复单位的百分数可有很大的变化范围。通常该丁腈橡胶含有，基于该丁腈橡胶，按重量计从 40％到 90％的范围内、优选按重量计从 60％到 85％的范围内的共轭二烯，和按重量计从 10％到 60％的范围内、优选按重量计从 15％到 40％的范围内的该 α，β－不饱和腈。由一种或多种可共聚单体衍生的重复单位将替代该丁腈橡胶中的腈或二烯部分，并且对于本领域普通技术人员而言很明显上述的数字必须经过调整以达到按重量计 100％。任选地，这些附加单体存在的

量，基于该丁腈橡胶，是在按重量计从 0％到 40％的范围内、优选按重量计从 0.1％到 40％的范围内、而更优选按重量计从 1％到 30％的范围内。

[0019] 通过对上述单体进行聚合而生产 NBR 的方法对于任何本领域普通技术人员而言是熟知的并且在聚合物文献中得到了详细的描述。

[0020] 市售的 NBR 基本上通过乳化聚合的方式生产。将单体在水中乳化，加入一种产生自由基的催化剂并在一个恒定的温度下对该混合物进行搅拌。当聚合反应达到了一个合适的程度之后，将一种阻聚剂和多种稳定剂加入到该反应系统中从而导致该聚合过程的终止。一般说来，通过这种方法所获得的 NBR 具有的穆尼粘度 (ML1+4 @ 100℃) 在从 30 到 90 的范围内、优选范围在从 30 到 70 的范围内、更优选是在从 30 到 50 的范围内，其分子量 Mw 在从 200,000 到 500,000 的范围内，优选在从 200,000 到 400,000 的范围内，分子量 Mn 在从 80,000 到 150,000 的范围内，和多分散指数 PDI 在从 2.0 到 6.0 的范围内，优选在从 2.0 到 4.0 的范围内。

[0021] 这种橡胶的穆尼粘度 (ML1+4 @ 100℃) 通常利用 ASTM 检验 D1646 进行测定。

[0022] 此外，可以在反应过程中通过提前加入阻聚剂可生产出粘度和分子量都很低的所谓“液体 NBR”。如同常规 NBR 的情况，所得到的液体 NBR 的多分散性 PDI 大于 3.0。通常将不再使用穆尼法测定粘度，而是对溶液的粘度进行测定 (即使用 Brookfield 粘度计进行测定)。

[0023] 适于作为本新方法起始材料的 NBR 可以是根据已知的聚合技术进行生产，也可以通过购买而获得，例如由 Lanxess DeutschlandGmbH 提供的Perbunan®和Krynac®产品系列中的不同等级。

[0024] 按照本申请中的方法所进行的丁腈橡胶氢化过程优选在一种氢化催化剂的存在下进行，更优选的是在一种均相氢化催化剂的存在下进行。铑、钌、钛、铂、铱、钯、铼、锇、钴或铜可以以金属状态使用，或者优选是以适当的金属化合物的形式使用 (例如，有关氢化催化剂及其制备，见 US-A-3,700,637，DE-A-2539132，EP-A-0,134,023，DE-OS-3541689，DE-OS-3540918，EP-A-0298386，DE-OS-3529252，DE-OS-3433392，US-A-4,464,515 和 US-A-4,503,196)。

[0025] 例如该氢化反应是在含有铑或钌的催化剂存在下进行。适用的催化剂应具有如下通式 (I)

[0026] $(R^1_mB)_lMX_n$ (I)

[0027] 其中

[0028] M 为钌或铑，

[0029] R^1 是不同或相同的，代表 C_1-C_8- 烷基、C_4-C_8- 环烷基、C_6-C_{15}- 芳基或者 C_7-C_{15}- 芳烷基，

[0030] B 为磷、砷、硫或者一个亚砜基团 (S = O)，

[0031] X 为氢或者一个阴离子，优选为卤素并且更优选为氯或者溴，

[0032] l 为 2,3 或 4，

[0033] m 为 2 或者 3 以及

[0034] n 为 1,2 或者 3，优选为 1 或者 3。

[0035] 优选的催化剂为三 (三苯膦)- 铑 (I)- 氯化物、三 (三苯膦)- 铑 (III)- 氯化物、

三（二甲基亚砜）-铑（III）-氯化物、四（三苯膦）-铑-氢化物，以及三苯膦部分（moiety）被三环己基膦基团部分或完全取代的相应化合物。

[0036] 催化剂可以小量使用。通常使用的量值基于该丁腈橡胶是在按重量计从0.005％-1％的范围内，优选在按重量计从0.01％-0.5％的范围内，更优选在按重量计从0.02％-0.1％的范围内。

[0037] 一般将催化剂和助催化剂同时使用会有所帮助。此类助催化剂通常可用通式（II）表示

[0038] R^1_mB（II）

[0039] 其中R^1，m和B的含义与该催化剂通式（I）相同。优选使用的通式（II）的助催化剂中m是3，B为磷并且取代基R^1为不同或相同的C_1-C_8-烷基、C_4-C_8-环烷基、C_6-C_{15}-芳基或者C_7-C_{15}-芳烷基。更优选的助催化剂中含有三烷基、三环烷基、三芳基、三芳烷基、二芳基-单烷基、二芳烷基-单环烷基、二烷基-单芳基、二烷基-单-环烷基、二环烷基-单芳基或者二环烷基-单芳基取代基，其中“烷基”代表C_1-C_8-烷基，“环烷基”代表C_4-C_8-环烷基，而“芳基”代表C_6-C_{15}-芳基。

[0040] 助催化剂的实例见US-A-4,631,315，一种优选的助催化剂为三苯基膦。

[0041] 基于要氢化的丁腈橡胶按重量计为100％，通常使用按重量计0.1％到33％的助催化剂，优选按重量计0.5％到20％、更优选按重量计0.5％到5％的助催化剂。

[0042] 基于要氢化的丁腈橡胶按重量计为100份，催化剂和助催化剂的量优先在上述范围之内选择，其方式为催化剂和助催化剂的重量比例位于在1:(3-55)的范围内，更优选在1:(5-45)的范围内。

[0043] 本新方法是在一个旋转盘反应器（“SDR”）中进行。SDR已经在文献中已知并且合适的SDR是由Triton Chemical Systems Ltd.和Protensive Ltd.制造、商业化和以专门定制的方式销售。

[0044] 图1示出SDR基本设计的一个实例。

[0045] 该SDR包含一个反应装置，其中包括装配为可围绕一个轴心旋转的一个支撑部件，该支撑部件具有一个表面，其上可以供给一种或多种反应物，尤其是丁腈橡胶，此外还包括将丁腈橡胶供给该支撑部件表面、以及将氢气和任选将该催化剂和助催化剂提供到该反应器中的送料装置。

[0046] 通常该SDA是一个容器，包括了一个支撑部件，它一般为至少一个盘的形式，该盘安装在了一个能够围绕轴心旋转的轴上。该转轴通常带有到该盘内部的一种热传导流体。该容器本身的壁可与该旋转盘分别加热。通过位于旋转盘中心或其附近、优选位于容器的顶部的一个或多个加料管，可以将一种或多种液体加入该容器。该SDR进一步包括能够用氢气、氮气或者所选择反应气体对系统进行清理的一个进气口。

[0047] 该盘的大小通常在从0.005到1m的范围内。该盘可以是平滑的、带槽的、有卷边的或网眼的，取决于，例如，生产量要求。在预设过程中已经证明，使用带有沟槽或卷边的表面可以非常成功地增加液体膜在盘上移动时形成的波浪从而增强反应性。大多数情况下该盘是用铜制作的，然而也可能使用不锈钢或者其他金属制造。优选具有优良导热性的铜，并在表面镀有一薄层的铬以抵抗化学腐蚀。一个SDR的总热交换系数通常在大约7-20kW/m^2K，即使对于有机液体也是如此。

[0048] 原则上一个典型系统的组成为由带有安装在转轴上的盘的主反应器、一个用于SDR壁的加热/冷却器、一个用于SDR盘的加热/冷却器、一个系统控制器和几个泵。该系统控制器提供一个紧凑的一体化控制器，用来控制盘速、监控容器压力以及控制一个或两个一体的加料泵的加料速度。

[0049] 该旋转盘反应器的目的是在向该反应器的中心或其附近加入液体时能够产生一个高剪切力的液体膜。在盘/液界面产生的剪切力使液膜立即被切向加速。这使得液体接近盘的角速度，然后在主导的离心加速作用作为一个变薄/发散的膜向外流动。这种力将液膜拉伸和扭曲。详细地说，这意味着当液体向盘的边缘流动时，在离心力的影响之下会形成强烈的干扰性波浪。这就在盘和液体之间能够实现非常高的热交换系数，以及在液体和液体之上的气体之间一个非常高的质量交换。所形成的波浪还产生强烈的局部混合效果。这种液体流中很少有回流混合因而几乎是纯的活塞流(plug flow)。停留时间较短，通常为数秒。所生成的薄膜通常不到一毫米或者低至几微米。通过控制液流和盘速，可获得根据生产的需求进行调节的表面积与体积之比，对于低粘度系统它是在数十万 m^2/m^3 的范围内。

[0050] 使用旋转性设备的原理首先在1980年代中期被提出，例如，WO-A-00/48718，WO-A-00/48729，WO-A-00/048731，WO-A-00/48732，WO-A-01/60511，WO-A-01/64332，WO-A-02/066150，WO-A-03/008083，WO-A-03/008460，WO-A-2004/004888，EP-A-1464389，WO-A-2006/008510，WO-A-2006/018622，WO-A-2003/082456，WO-A-2002/18328，WO-A-2001/14357 和 WO-A-1999/36186 中对 SDR 技术进行了描述。

[0051] 已经有了各种应用的经验。举例说明，SDR技术已经被用于从液体中抽提挥发物以及洗涤气体。根据WO-A-2003/008460，SDR技术还进一步被成功地用于进行苯乙烯的自由基聚合、丙烯酸丁酯的缩聚以及光聚合。在WO-A-00/048731中描述了SDR技术可以通过与一种基本上为固相的试剂进行多相接触从而对一个基本上为液相的基质进行转化。所述固相试剂是被固定在盘的表面并且该基质提供与该试剂动态接触的基本上是从轴心径向外流的一个薄膜。该固态试剂可以是在氧化或者氢化反应中常用的，例如无机氧化催化剂、金属或者合金粉末。所述方法可以用于有机物的转化，例如预聚合、聚合、共聚合、嵌段共聚合和类似反应以及低分子反应例如醚化、二聚反应或者烷化反应。

[0052] 在过去的20年中，还没有人提及或发表了有关将SDR技术应用于聚合物转化或者聚合物类似物反应，尤其是对一种聚合物骨架的转化。此外也没有将SDR技术在高压反应中使用的报告。将SDR用于常压下反应的唯一的披露内容显然使阻止了本领域技术人员们将其在高压下使用的尝试。

[0053] 本新方法中通常将在一种有机溶剂中的要氢化的丁腈橡胶作为溶液使用。

[0054] 可能使用的有机溶剂包括二氯甲烷、苯、甲苯、丙酮、环己烷、甲乙酮(MEK)和一氯苯(MCB)。优选MCB。

[0055] 该NBR溶液一般的浓度是在按重量计从2%到25%的范围内，优选按重量计从3%到20%的范围内，更优选按重量计从4%到18%的范围内，最优按重量计从10%到18%的范围内。

[0056] 该NBR溶液优选在氮气保护下操作和保存。

[0057] 催化剂溶液单独制备并且也在氮气保护下保存。该催化剂溶液含有催化剂，优选

同时含有助催化剂。

[0058] 根据本发明的方法的特征是该丁腈橡胶溶液被注入到 SDR 中的支撑部件上，优选是一个盘上，随后向系统中吹入氢气，将反应器装置加热到从 25 到 200℃范围内、优选从 100 到 180℃范围内、最优选从 110 到 160℃范围内的一个温度，最后将含有该催化剂、并优选含有一种助催化剂的催化剂溶液注入到该 SDR，优选在该盘之上或接近该盘，然后开始循环过程。

[0059] 该盘旋转的速度一般在从 100 到 4000rpm 的范围内，优选从 500 到 2500rpm 的范围内而最优选在从 1000 到 2000rpm 的范围内。盘温度通常在从 25 到 200℃的范围内，优选从 100 到 180℃的范围内而最优选从 140 到 160℃的范围内。

[0060] 开始进行的循环过程中溶液的通常循环速度为 0.05 到 50mL/s，优选 2 到 20mL/s。

[0061] 如果需要的话，这种基于 SDR 的丁腈橡胶的氢化过程可以被放大并且以使用带有多个盘的 SDR 或者将多个反应单元串联而以连续的方式来进行反应。

[0062] 基于该丁腈橡胶中 C ＝ C 双键的原始含量，在完成该氢化过程之后氢化度通常在从 20％到 100％的范围内，优选从 70％到 100％的范围内，更优选从 90％到 100％的范围内。

[0063] 在转化完成之后从 SDR 的底部将反应混合物从 SDR 中取出。使用普通的凝固条件，例如蒸汽或醇类，可以回收 HNBR。对于蒸汽过程该聚合物溶液被引入到一个装有水的容器（配有搅拌和加热装置）中。在此处将蒸汽引入水中以除去有机溶剂。而在参考使用酒精法时，该 HNBR 溶液将被倒入一个充有醇类（例如甲醇或乙醇）的容器（配有搅拌器）中，并且该混合物将被搅拌一段时间，足以将有机溶剂提取到醇中。在某些情况下加入碱性添加物以控制 pH 水平。

[0064] 通过本发明的氢化技术所获得 HNBR 的穆尼粘度在从 1 到 150 的范围内，优选范围在 20 到 120，最优选 30 到 80，其分子量 Mw 在从 20,000 到 500,000 的范围内，优选在 50,000 到 350,000，分子量 Mn 在从 10,000 到 150,000 的范围内，优选在 30,000 到 100,000，而多分散度指数 PDI 在从 1.5 到 5 的范围内，优选 2 到 3.5。

[0065] 使用旋转盘反应器技术导致了 NBR 薄膜的形成。这种 NBR 薄膜的形成解决了在目前 NBR 批次氢化方法中的一个限制性问题，即催化剂扩散的问题。基于 SDR 技术的 NBR 氢化的特点是具有高的热和质量交换系数、一种活塞流、强力混合能力、短的停留时间和低污染。

[0066] 本方法允许使用一种显著地更灵活、更便宜的设备进行非常高效的 NBR 氢化过程。这种基于 SDR 的 NBR 氢化过程具有一个低的操作存量（对应于一个 $5m^3$ 批次当量约为 $10cm^3$）。因为该方法提供了内在的安全性，工业规模上使用的复杂的强制性安全措施都不再必要，例如在盘破碎时将减压和释放系统和 / 或减压阀和废料罐，以及防火措施。这意味着在使用一个新型的氢化反应器时的地点限制将会被减少。

[0067] 此外，如果停止向 SDR 中投料，几秒钟后其中残存的剩余物料将会很少。与已知的批次 NBR 氢化法相比，由于低的存量和液流的活塞流性质使等级改变和聚合物的损失都很小。无需具有昂贵并可能过期的库存即可迅速而及时地为顾客提供特定等级的 HNBR。

[0068] 这一创造性的方法改善了选择性，产率以及产品的质量。该方法可以轻易地放大并且提供了在可以运行的速度下进行氢化处理的能力，而不是只在设备允许的速度下进行

处理。

[0069] 本方法的另一个优点在于该 SDR 中施加的氢气压力优先选择在从 0.5to100 巴的范围内，优选从 0.5 到 40 巴的范围内，最优选从 10 到 30 巴的范围内。这显著地低于批次 NBR 氢化过程。

[0070] 实例 1-3：

[0071] 在下述的实例中使用了以下化合物：

[0072] 三（三苯膦）- 铑氯化物（所谓的 Wilkinson 氢化催化剂），购自 Umicore AG&Co. KG

[0073] 三苯膦（“TPP”）购自 BASF Aktiengesellschaft

[0074] Perbunan® T3429 丙烯腈含量为按重量计 34％且穆尼粘度 M(1+4) @ 100℃为 28.2，M_w = 255,000g/mol，M_n = 77,000g/mol，PDE = 3.31 的 NBR 橡胶，所述橡胶购自 Lanxess Deutschland GmbH

[0075] 一氯苯（“MCB”）购自 Lanxess Deutschland GmbH

[0076] 在一个具有氮气保护的密封容器中提供一种在 MCB 中的按重量计 4％的 Perbunan® T3429 溶液。此外还制备了一种三（三苯膦）- 铑氯化物的 MCB 溶液，其中还加入了三苯膦作为助催化剂。该催化剂的投入量在下表 1 中给出。基于该丁腈橡胶为按重量计 100％，三苯膦的使用量为按重量计 1％。

[0077] 所有的反应都是在 Protensive Limited 的不锈钢旋转盘反应器 (SDR) 中进行，其设计与下图 1 所示相同。这个 SDR 装配有一个 11cm 的盘。

[0078] 在实例 1-3 中遵循的一般反应规程如下：

[0079] 在氮气保护下将浓度为按重量计 4％的 Perbunan ® T3429 注入到本身也有氮气保护的 SDR 容器中。

[0080] 将 SDR 加热到 100℃（容器温度和盘温度）。

[0081] 盘旋转速度 (rpm) 被设定为 1000。

[0082] 在通入氮气之后，将含有催化剂和助催化剂的催化剂溶液注入到盘上。

[0083] 将氢气压力加大到如下表 1 所示的水平并且维持时间也在下表 1 中所示。

[0084] 按照下表 1 所示调节盘温度。

[0085] 以 2mL/s 的溶液循环速度开始循环过程。

[0086] 当反应结束时撤去 H_2 压力，并将溶液从容器中排出。

[0087] 使用 MCB 清洗 SDR。

[0088] 表 1：反应参数

[0089]

实例	氢气压力（巴）	催化剂用量	盘温度（℃）	时间 (min)
1	10	0.36	135	240
2	3.5	0.36	135	240
3	9.8	0.60	150	240

[0090] 在实例 1-3 中所获得 HNBR 的分子量 M_w、M_n、多分散度 PDI 以及粘度在下表 2 中列出。

[0091] 使用 Brookfield 粘度技术测量溶液的粘度。

[0092] 购自 Brookfield Engineering(www.brookfieldengineering.com) 的

Brookfield 粘度计装置的型号为 LVDV-II+Pro。该 Brookfield 粘度计配有 LV 转轴，在对表 2 中所示的数据进行测量的过程中使用了 LV-2(S62) 转轴。表 2 中所列出的实例在粘度测试前被稀释到总固体含量为 4%。在测量过程中该 Brookfield 粘度计的转速被设定为 60rpm 并且溶液温度被保持在 22℃ +/-1℃ . 。

[0093] 表 2 :结果

[0094]

实例	M_n(g/mol)	M_w	PDI	溶液粘度 (cP)	RDB[1] [%]
Perbunan® T 3429	72000	235000	3.27	19.0	---
1	69000	143000	2.09	90.5	6.0
2	62000	139000	2.23	40.5	25.4
3	81000	161000	1.99	91.0	0.9

[0095] [1] “RDB”表示以起始原料Perbunan® T3429 中 C ＝ C 双键的原始数量为基础计算的剩余 C ＝ C 双键的百分数

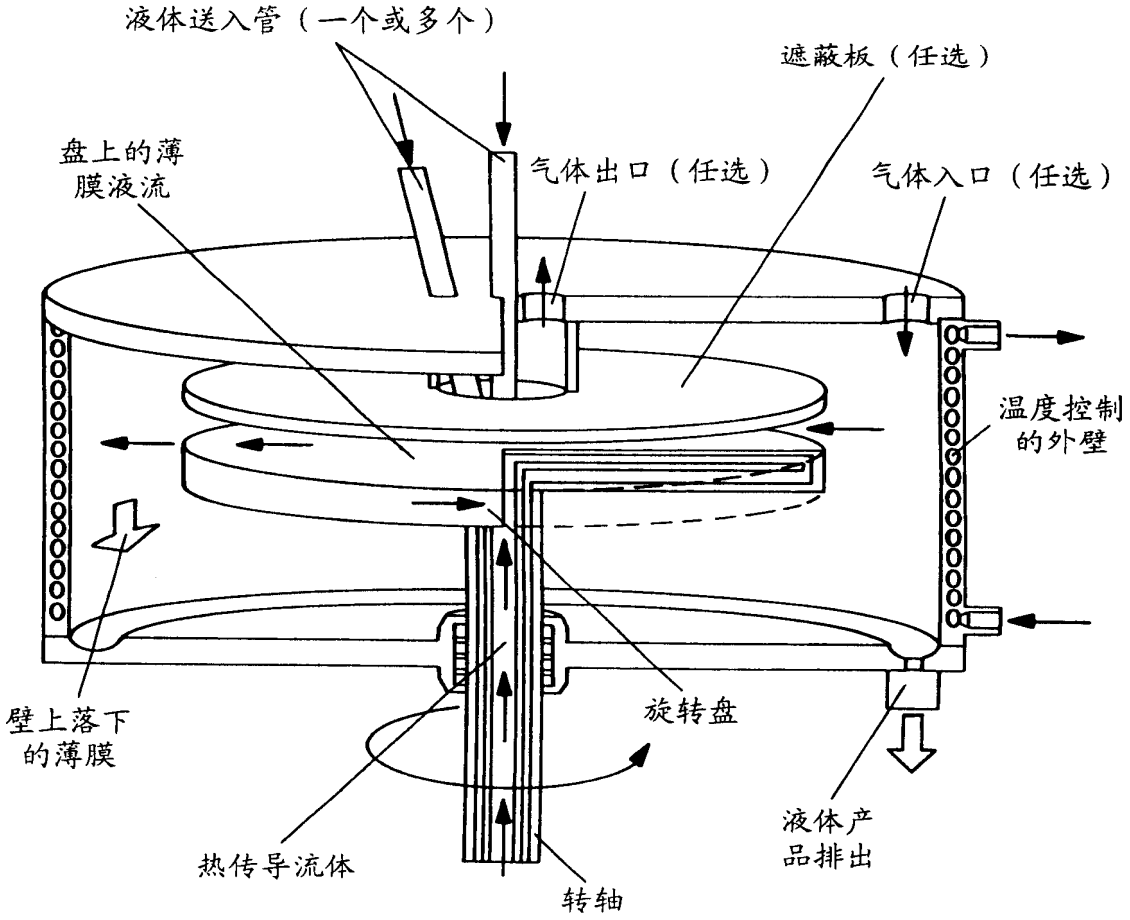

液体送入管（一个或多个）
遮蔽板（任选）
盘上的薄膜液流
气体出口（任选）
气体入口（任选）
温度控制的外壁
壁上落下的薄膜
旋转盘
液体产品排出
热传导流体
转轴

图 1