

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022年3月24日 (24.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/057848 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08F 236/12 (2006.01) *C08F 8/04* (2006.01) ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/118659 (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- (22) 国际申请日: 2021年9月16日 (16.09.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010975532.2 2020年9月16日 (16.09.2020) CN
- (71) 申请人: 赞南科技(上海)有限公司(ZANNAN SCITECH CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市闵行区光中路133弄99号, Shanghai 201104 (CN) 本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- (72) 发明人: 詹正云(ZHAN, Zheng-Yun James); 中国上海市闵行区光中路133弄99号, Shanghai 201104 (CN)。
- (74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司(SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路435号, Shanghai 200233 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: LIQUID HYDROGENATED NITRILE-BUTADIENE RUBBER, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 液体氢化丁腈橡胶及其制备方法和应用

(57) Abstract: Disclosed are a liquid hydrogenated nitrile-butadiene rubber, a preparation method therefor and the use thereof. In the liquid hydrogenated nitrile-butadiene rubber, the content of acrylonitrile is 15-50%; the hydrogenation saturation is 75-99.5%; the weight-average molecular weight (Mw) is 3,000-60,000; the molecular weight polydispersity index (PDI) is 2.0-8.0; and the glass transition temperature (Tg) is lower than -28°C. The liquid hydrogenated nitrile-butadiene rubber is low in molecular weight and wide in molecular weight distribution, simultaneously has an excellent fluidity during processing and excellent mechanical properties after curing, and has a unique application value in the field of special rubbers; and the preparation method therefor is simple and feasible in terms of the process.

(57) 摘要: 本发明公开了一种液体氢化丁腈橡胶及其制备方法和应用。该液体氢化丁腈橡胶中: 丙烯腈含量为15%~50%; 加氢饱和度为75%~99.5%; 重均分子量(Mw)为3,000~60,000; 分子量分布指数(PDI)为2.0~8.0; 玻璃化转变温度(Tg)低于-28°C。该液体氢化丁腈橡胶分子量较低、分子量分布较宽, 同时具有加工时优异的流动性和固化后优异的力学性能, 在特种橡胶领域具有独特的应用价值; 并且其制备方法工艺简单可行。

WO 2022/057848 A1

说明书

液体氢化丁腈橡胶及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种液体氢化丁腈橡胶及其制备方法和应用。

背景技术

氢化丁腈橡胶（HNBR）以其优异的性能在航空航天、石油、汽车以及能源等发挥着巨大的作用。液体氢化丁腈橡胶是 HNBR 的特殊品级产品之一，它可与补强填充剂、硫化促进剂等橡胶助剂配合，经过硫化可获得具有良好弹性、流动性更好、更易加工的硫化胶。另外，它在特种胶粘剂、密封剂以及异形复杂弹性制品方面具有及其重要的用途，尤其是它可能作为电磁屏蔽涂层、耐油涂层、电池耐腐蚀涂层密封配件、阻尼降噪涂层等特殊复合材料的基体材料而备受关注。

据文献资料报道，制备液体氢化丁腈橡胶（LHNBR）的技术路线有两条：其一是对液体丁腈橡胶（LNBR）进行溶液催化加氢来制备，其二是对固体丁腈橡胶进行溶解、复分解降解、溶液催化加氢等工序来制备。专利 CN104231118A 公开了一种氢化端羟基液体丁腈橡胶及其制备方法，以水合肼-硼酸-过氧化氢组成催化加氢体系，通过液体非均相反应对液体端羟基丁腈橡胶进行加氢，得到了无凝胶且加氢度超过 90%的氢化端羟基液体丁腈橡胶。CN102481562A 公开了一种液体氢化丁腈橡胶的制备方法，制备时，先采用氯苯溶剂将丁腈橡胶溶解，加入一定量的 1-己烯，22℃下搅拌 2hr 随后加入复分解催化剂“1,3-双-(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑亚甲基)-(三环己基磷)-(苯基亚甲基)二氯化钨”(第二代格鲁布斯催化剂)，22℃下搅拌 2hr,完成丁腈橡胶的复分解降解反应；然后加入氢化反应催化剂“三-(三苯基磷)-氯化铑”(威尔金森氏催化剂)，在 138℃下搅拌加氢反应 4hr；由此得到分子量（Mw）在 10000~50000、分子量分布指数（PDI）小于 2.0 的液体氢化丁腈橡胶。因为使用威尔金森氏催化剂等一些氢化还原催化剂在进行丁腈橡胶的氢化反应时仅对 NBR 中的碳碳双键进行加氢反应，所以其氢化反应结果是不可能改变相应液体氢化丁腈橡胶的分子量分布指数（PDI）。

显然现有液体氢化丁腈橡胶的制备技术还是有些不足之处，产品性能和应用所需的多样性仍有更多更好提升的空间。诸如 CN102481562A 所公开的方法，整个制备过程经历了复分解降解和加氢两个工艺步骤，两个步骤分别采用了二种不同金属、不同用途的催化剂，最终所得产品的分子量分布比较窄 ($PDI < 2.0$)，可能难于兼顾加工时的流动性和固化后的力学性能（如：弹性和强度等），假如分子量较高时，虽然固化后的力学性能较好，但流动性就比较差，不但制备过程时净化、干燥比较困难，而且在用于制作胶粘剂、密封剂以及浇注成型异形复杂弹性制品时很不理想。

发明内容

本发明为了解决现有技术难于兼顾液体氢化丁腈橡胶加工时的流动性和固化后的力学性能的缺陷，从而提供了一种液体氢化丁腈橡胶及其制备方法和应用。本发明的液体氢化丁腈橡胶分子量较低、分子量分布较宽，同时具有加工时优异的流动性和固化后优异的力学性能；并且本发明的制备方法工艺简单可行。

为了实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

技术方案之一：

一种液体氢化丁腈橡胶，其中：

丙烯腈含量为 15%~50%；

加氢饱和度为 75%~99.5%；

重均分子量 (M_w) 为 3,000~60,000；

分子量分布指数 (PDI) 为 2.0~8.0；

玻璃化转变温度 (T_g) 低于 -28°C 。

本发明中，所述液体氢化丁腈橡胶的丙烯腈含量较佳地为 17%~45%，例如 25%、33% 或 43%。

本发明中，所述液体氢化丁腈橡胶的加氢饱和度较佳地为 80%~99%，更佳地为 90%~99%，例如 91%、92%、95% 或 96%。

本发明中，所述液体氢化丁腈橡胶的重均分子量较佳地为 5,000~50,000，更佳地为 8,000~20,000 或 24,000~46,000。

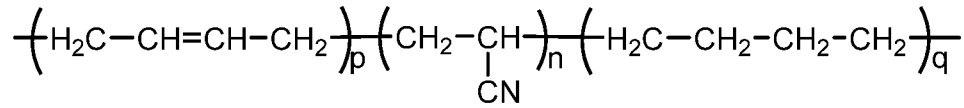
本发明中,所述液体氢化丁腈橡胶的分子量分布指数(PDI)较佳地为2.0~6.0。

本发明中,所述液体氢化丁腈橡胶的玻璃化转变温度(T_g)较佳地低于-35℃,更佳地低于-40℃。

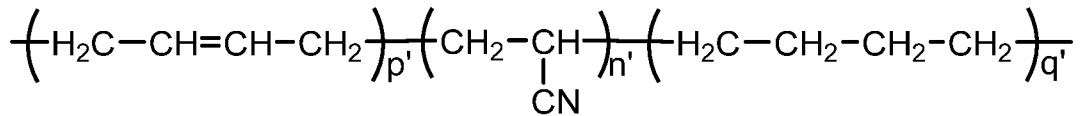
本发明中,所述液体氢化丁腈橡胶的外推玻璃化转变起始温度(T_{ig})可低于-30℃,较佳地低于-35℃,更佳地低于-45℃。

本发明中,所述液体氢化丁腈橡胶的外推玻璃化转变结束温度(T_{eg})可低于-25℃,较佳地低于30℃,更佳地低于-35℃。

本发明中,所述液体氢化丁腈橡胶较佳地为式IIIa或IIIb所示的液体氢化丁腈橡胶,



IIIa



IIIb

其中, $p = 1 \sim 150$; $p' = 1 \sim 150$; $q = 30 \sim 590$; $q' = 30 \sim 590$; $n = 20 \sim 500$; $n' = 20 \sim 500$ 。

本发明中,较佳地,所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为17%~45%;

加氢饱和度为80%~99%;

重均分子量(M_w)为5,000~50,000;

分子量分布指数(PDI)为2.0~6.0;

玻璃化转变温度(T_g)低于-28℃。

本发明中,较佳地,所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为33%;

加氢饱和度为99%;

重均分子量(M_w)为8,000~20,000;

分子量分布指数(PDI)为2.5~3.5;

玻璃化转变温度 (T_g) 低于-35℃。

本发明中, 较佳地, 所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为 25%~43%;

加氢饱和度为 91%~99%;

重均分子量 (M_w) 为 24,000~46,000;

分子量分布指数 (PDI) 为 2.1~5.6;

玻璃化转变温度 (T_g) 低于-29℃。

在本发明一较佳的实施方案中, 所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为 33%;

加氢饱和度为 92%;

重均分子量 (M_w) 为 37,000~38,000;

分子量分布指数 (PDI) 为 2.1;

玻璃化转变温度 (T_g) 为-31.2℃。

在本发明一较佳的实施方案中, 所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为 33%;

加氢饱和度为 96%;

重均分子量 (M_w) 为 44,000~45,000;

分子量分布指数 (PDI) 为 2.2;

玻璃化转变温度 (T_g) 为-2.5℃。

在本发明一较佳的实施方案中, 所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为 33%;

加氢饱和度为 99%;

重均分子量 (M_w) 为 45,000~46,000;

分子量分布指数 (PDI) 为 2.2;

玻璃化转变温度 (T_g) 为-29.8℃。

在本发明一较佳的实施方案中, 所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为 33%;

加氢饱和度为 99%;

重均分子量 (Mw) 为 24,000~25,000;

分子量分布指数 (PDI) 为 2.4;

玻璃化转变温度 (Tg) 为-30.9℃。

在本发明一较佳的实施方案中, 所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为 33%;

加氢饱和度为 99%;

重均分子量 (Mw) 为 8,000~10,000;

分子量分布指数 (PDI) 为 2.7;

玻璃化转变温度 (Tg) 为-42.8℃。

在本发明一较佳的实施方案中, 所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为 33%;

加氢饱和度为 99%;

重均分子量 (Mw) 为 16,000~17,000;

分子量分布指数 (PDI) 为 3.3;

玻璃化转变温度 (Tg) 为-38.8℃。

在本发明一较佳的实施方案中, 所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为 43%;

加氢饱和度为 91%;

重均分子量 (Mw) 为 33,000~34,000;

分子量分布指数 (PDI) 为 4.3;

玻璃化转变温度 (Tg) 为-30.2℃。

在本发明一较佳的实施方案中, 所述液体氢化丁腈橡胶中:

丙烯腈含量为 25%;

加氢饱和度为 95%;

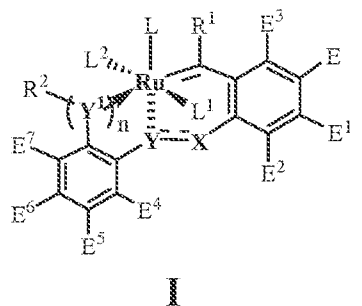
重均分子量 (Mw) 为 33,000~34,000;

分子量分布指数 (PDI) 为 5.6;

玻璃化转变温度 (T_g) 为 -32.9°C。

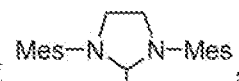
技术方案之二:

一种液体氢化丁腈橡胶的制备方法, 其包括以下步骤: 在惰性气体保护下, 在有机溶剂中, 在催化剂的作用下, 使丁腈橡胶依次经降解反应和氢化还原反应, 或使丁腈橡胶经氢化还原反应, 得液体氢化丁腈橡胶; 其中, 所述催化剂包括通式 I 所示的詹氏催化剂 (Zhan Catalysts) 中的一种或多种:



本发明中, 所述通式 I 在 CN200910175790.6、US12684410 和 WO2011079439A1 中皆有记载, 在通式 I 中各个取代基的定义参见 CN200910175790.6、US12684410 和 WO2011079439A1。

在通式 I 中: L 为一种给电子的络合物配体; 例如 L 可以为 -PCy₃ 或



L¹ 和 L² 独立地为卤素;

n = 0 或 1;

n = 1 时, Y¹ 独立地为氮、氧、硫、CH₂、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环芳基、羰基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基亚胺基或如式 R_cR_dN-所示的氨基; 其中, R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基; 或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环;

X 为氮、氧、硫、CH、CH₂ 或羰基;

Y 为氮、氧、CH、亚甲基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基、取代或未取代的 C₆-C₂₀

芳基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环芳基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基亚胺基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；X 表示的基团连接的母体为 Y，Y 表示的基团连接的母体为 X；“X=Y” 之间为单键或双键；

R¹ 为氢、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基；

R² 为氢、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷硫基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳氧基、醛基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；

E 为氢、卤素、硝基、腈基、亚砷基、砷基、醛基、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷硅基、C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、C₂-C₂₀ 杂环基、C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳氧基、连接 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基、连接 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳氧基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 杂环基氧基的羰基、氨基酰基、连接 C₁-C₂₀ 烷基氨基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氨基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氨基的羰基、脲基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基脲基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基脲基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基脲基、连接 C₁-C₂₀ 烷基氨基的磺酰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氨基的磺酰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氨基的磺酰基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基磺酰基、取

代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基磺酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基磺酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；

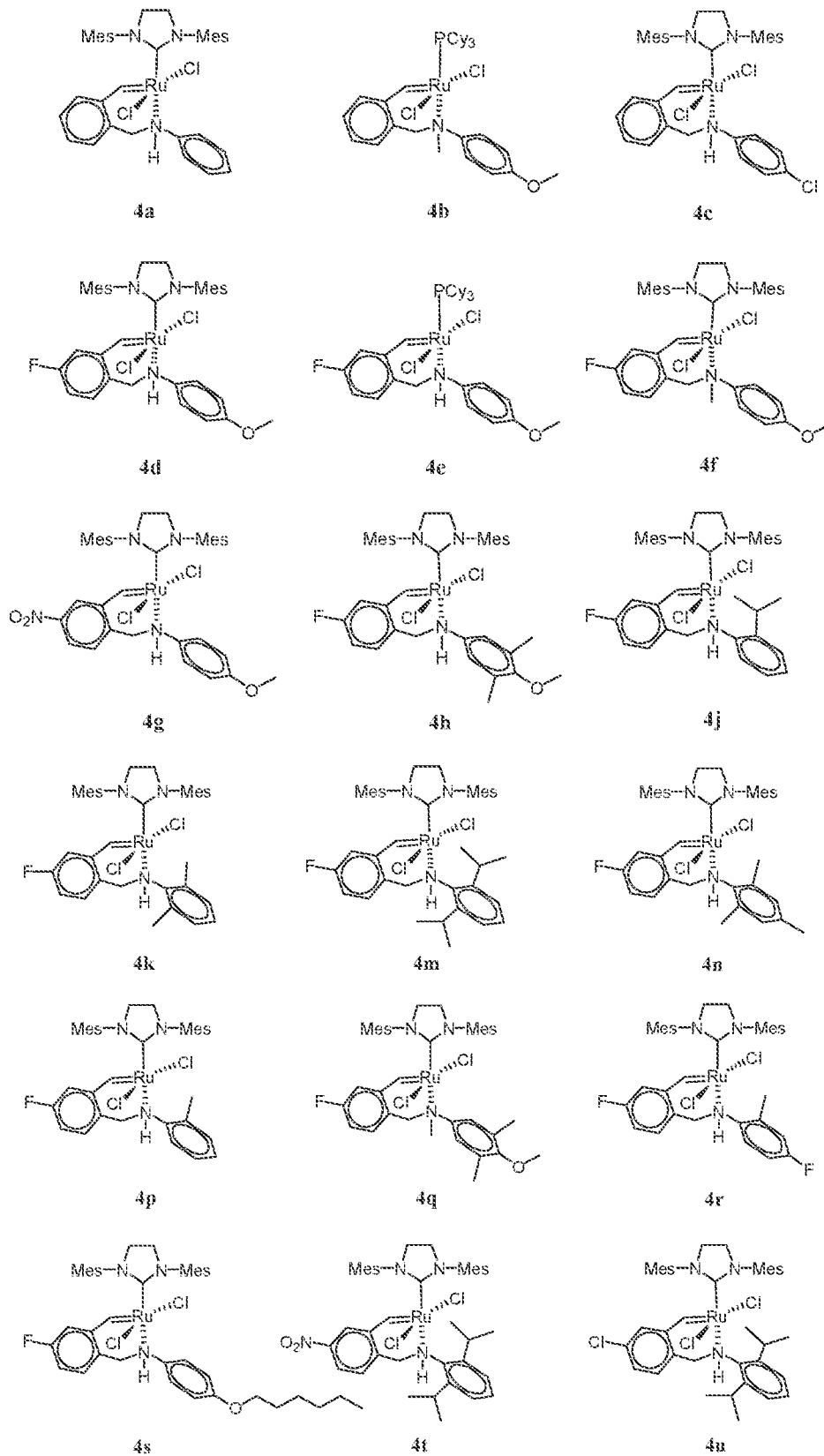
E¹ 为氢、卤素、硝基、腈基、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷硅基、C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的氨基、氨基酰基、连接 C₁-C₂₀ 烷基氨基的羰基、C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳氧基、亚砷基、砷基、醛基、连接 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基、连接 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氧基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氧基的羰基、脲基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基脲基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基脲基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基脲基；

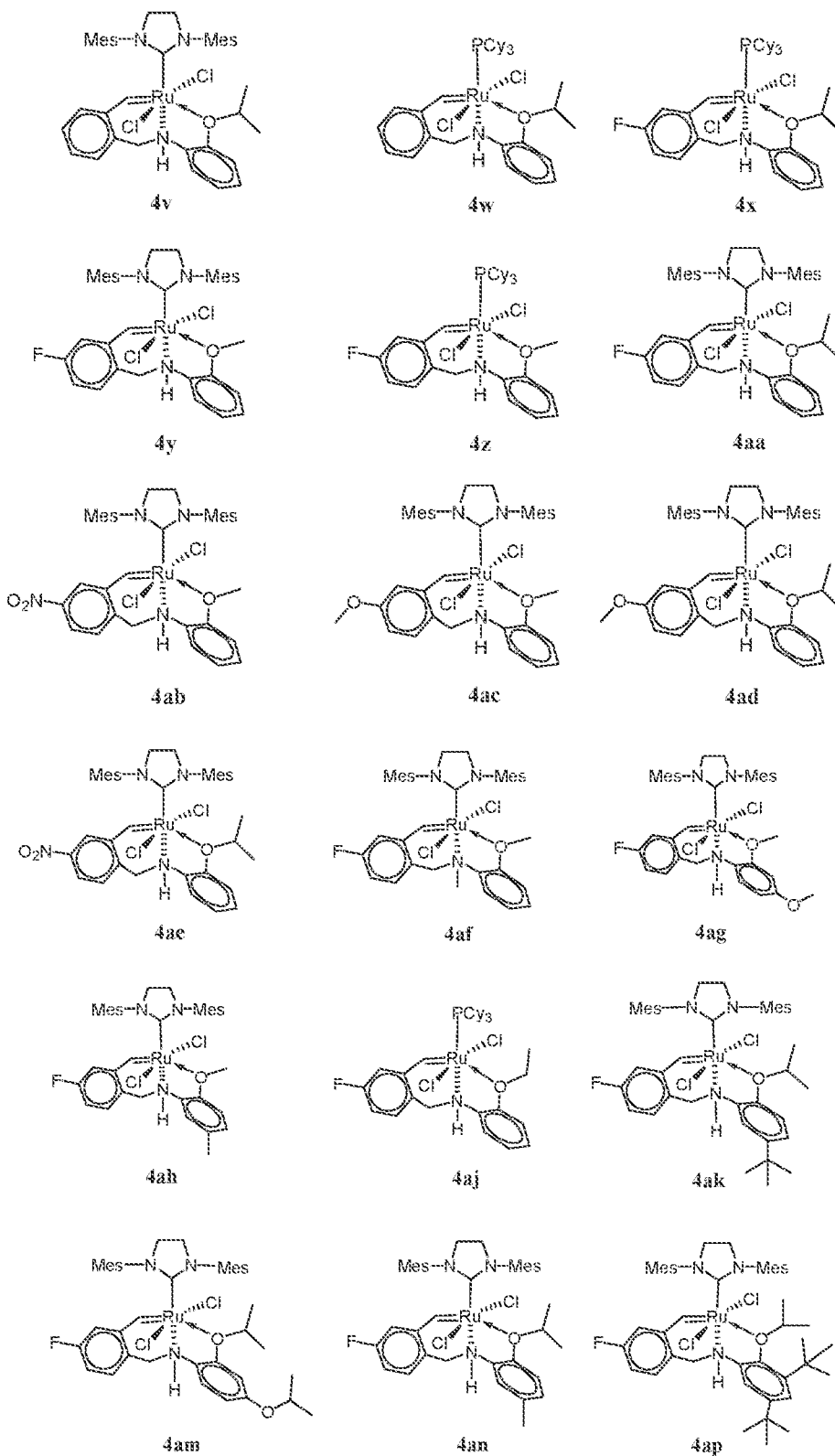
E² 为氢、卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷硅基、C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、氨基酰基、连接 C₁-C₂₀ 烷基氨基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氨基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氨基的羰基、C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳氧基、C₂-C₂₀ 杂环芳基、醛基、连接 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基、连接 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氧基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氧基的羰基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基磺酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基磺酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基磺酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；

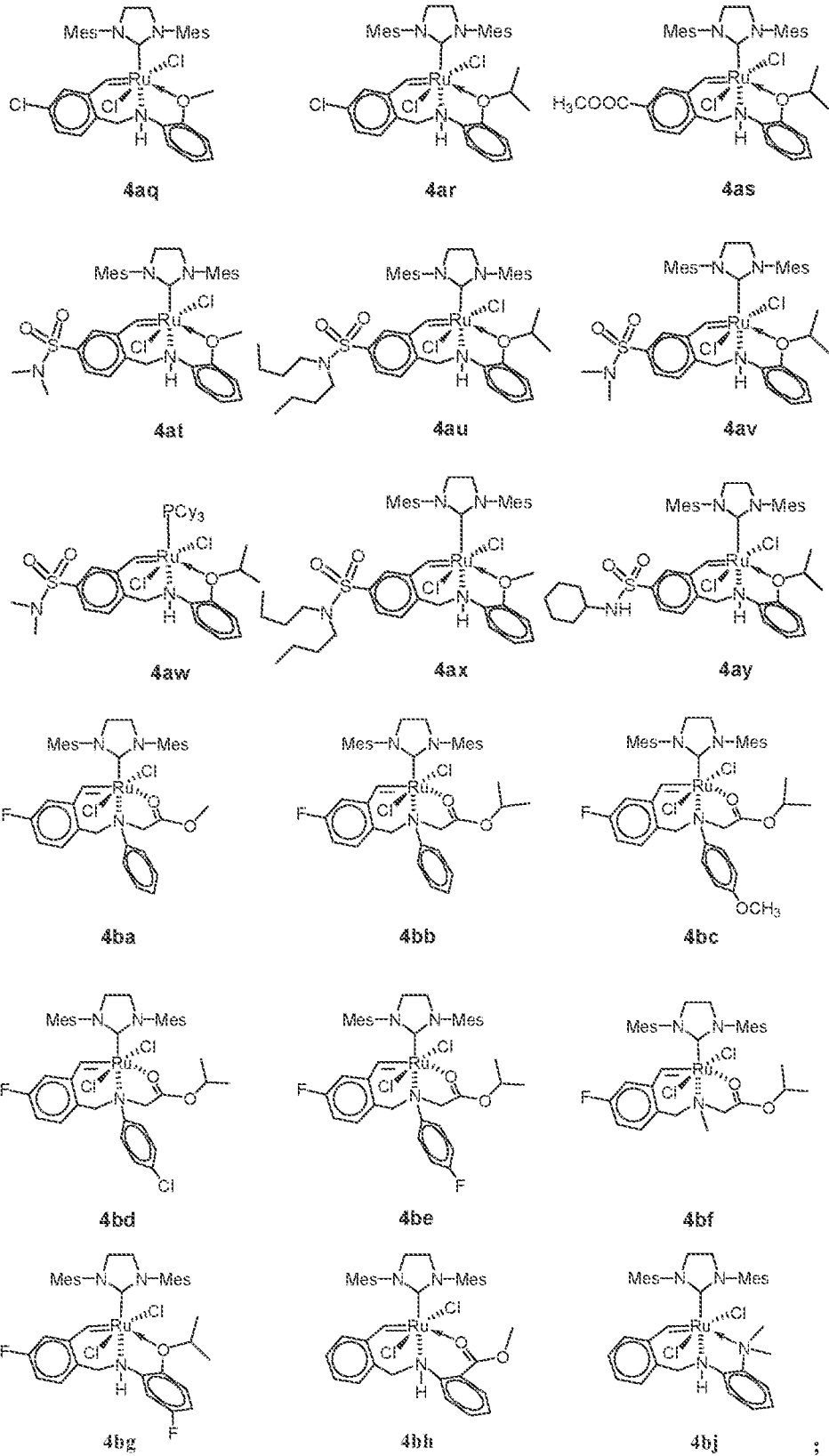
E³ 为氢、卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、C₆-C₂₀ 芳氧基、C₆-C₂₀ 芳基、C₂-C₂₀ 杂环芳基、连接 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 杂环基氧基的羰基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基磺酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基磺酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基磺酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；

E^4 、 E^5 、 E^6 和 E^7 独立地为氢、卤素、硝基、腈基、亚砷基、砷基、醛基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_1 - C_{20} 烷硅基、 C_1 - C_{20} 烷硅氧基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 杂环基、取代或未取代的氨基、氨基酰基、连接取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C_2 - C_{20} 杂环基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基的羰基、连接取代或未取代的 C_2 - C_{20} 杂环基的羰基、连接取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基的羰基、连接取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳氧基的羰基、连接取代或未取代的 C_6 - C_{20} 杂环基氧基的羰基、脲基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基脲基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基脲基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 杂环基脲基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳氧基或如式 R_cR_dN -所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 杂环基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基甲酰基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基甲酰基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基磺酰基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基磺酰基或取代或未取代的 C_2 - C_{20} 杂环基磺酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环。

本发明中，所述的通式 I 较佳地包括下述化合物中的一种或多种：







所述的通式 I 较佳地为式 4aa、4ab、4f 或 4v，更佳地为式 4aa 或 4v。

本发明中，所述丁腈橡胶指由丁二烯和丙烯腈共聚得到的橡胶。

本发明中，所述丁腈橡胶的丙烯腈含量可为 15%~50%，较佳地为 17%~45%，例如

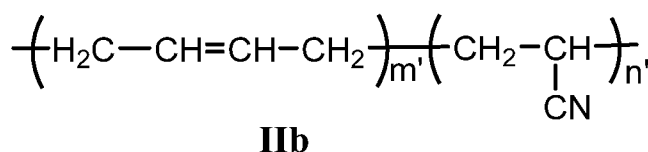
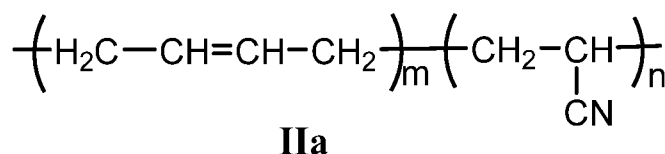
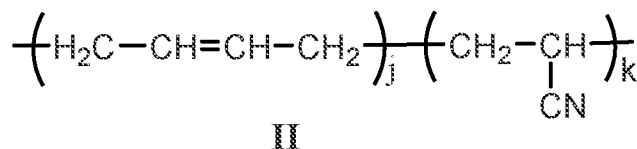
25%、33%或 43%。

本发明中，较佳地，所述丁腈橡胶的重均分子量为 3,000~60,000。此时，所述丁腈橡胶可为液体丁腈橡胶，适用于使丁腈橡胶直接经氢化还原反应的情况。

本发明中，较佳地，所述丁腈橡胶的门尼粘度为 30~60。此时，所述丁腈橡胶可为固体丁腈橡胶，适用于使丁腈橡胶依次经降解反应和氢化还原反应的情况。

本发明中，所述丁腈橡胶的分子量分布指数（PDI）可为 2.0~8.0。

本发明中，较佳地，所述丁腈橡胶的结构如下列式 II、IIa 或 IIb 所示：



其中，

式 II 的丁腈橡胶表示固体丁腈橡胶，其中 $j = 100-6,000$ ，例如可以为 200-6000，或者为 300-6000，或者为 400-6000，或者为 500-6000，或者 600-6,000，或者 800-6,000，或者 1,200-6,000，或者 2,000-6,000； $k = 50-5000$ ，例如可以为 300-5000，或者为 500-5000，或者为 800-5000，或者为 1000-5000，或者为 2000-5000；

式 IIa 的丁腈橡胶表示通过工业化工艺合成并且可以在市场上购买得到的液体丁腈橡胶，其可以进一步进行氢化而制得液体氢化丁腈橡胶，在式 IIa 中 $m = 30-600$ ，例如可以为 30-500，或者为 30-400，或者可以为 30-300，或者为 30-200，或者为 30-100，或者 50-80； $n = 20-500$ ，例如可以为 20-450，或者为 20-400，或者可以为 30-300，或者为 40-200，或者为 50-100，或者 60-80；

式 IIb 的丁腈橡胶表示通过对式 II 的固体丁腈橡胶进行降解而获得的液体丁腈橡胶，

其也可以进一步进行氢化而制得液体氢化丁腈橡胶，在式 IIb 中 $m' = 30-600$ ，例如可以为 30-500，或者为 30-400，或者可以为 30-300，或者为 30-200，或者为 30-100，或者 50-80； $n' = 20-500$ ，例如可以为 20-450，或者为 20-400，或者可以为 30-300，或者为 40-200，或者为 50-100，或者 60-80。

根据本发明的一个实施方式， $j > m'$ ； $k > n'$ 。

本发明中，丁腈橡胶 IIa 和丁腈橡胶 IIb 可为液体丁腈橡胶，丁腈橡胶 II 可为固体丁腈橡胶。

本发明中，所述詹氏催化剂的用量可根据本领域常规的方法进行选择，较佳地为 0.005%-0.1%，更佳地为 0.01%~0.05%，所述百分比为所述詹氏催化剂占所述丁腈橡胶的质量百分比。

本发明中，所述降解反应的温度较佳地为 60~100℃，更佳地为 80℃。所述降解反应的时间可根据本领域常规的方法进行选择，较佳地为 0.5~10h，更佳地为 1~6h，更佳地为 2~3h。

本发明中，所述氢化还原反应中氢气的用量可为本领域此类反应的常规用量，较佳地为使反应体系的压力达到 2~15MPa，更佳地达到 6~10MPa，例如 8MPa。

本发明中，所述氢化还原反应的温度可为此类反应的常规温度，较佳地为 80~200℃，更佳地为 100~180℃，进一步更佳地为 130~160℃，例如 150℃。所述氢化还原反应的时间可根据本领域常规的方法进行选择，可为 2~6h。

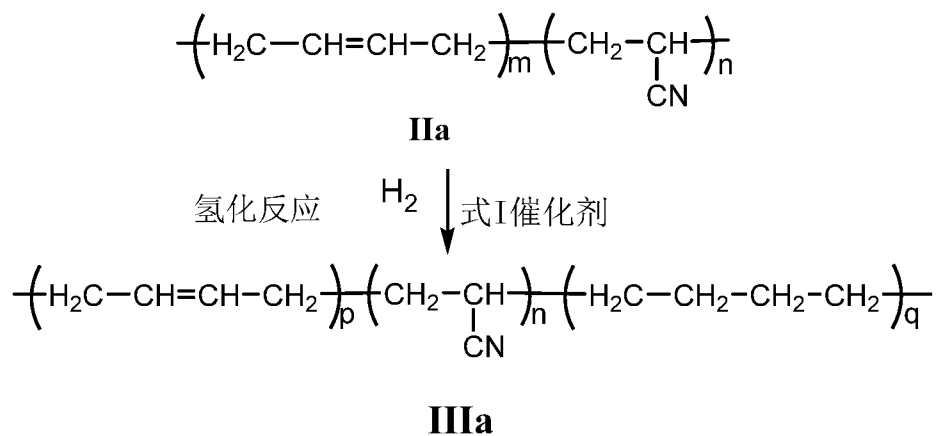
本发明中，所述有机溶剂可为本领域此类反应的常用溶剂，例如可为三氯甲烷、二氯乙烷、丙酮和氯苯中的一种或多种；较佳地为氯苯、二氯乙烷和三氯甲烷中的一种或多种；更佳地为氯苯或二氯乙烷；最佳地为氯苯。所述有机溶剂的用量可根据本领域常规方法进行选择，较佳地为 100~300g 丁腈橡胶/1L 有机溶剂，例如 120g、160g、200g 或 240g 丁腈橡胶/1L 有机溶剂。

本发明中，所述惰性气体可为本领域此类反应的常用惰性气体，例如氩气 (Ar) 或氮气。

本发明中，所述氢化还原反应完成后较佳地进行后处理。所述后处理可采用本领域常规方法进行，一般负压除去有机溶剂即可。所述后处理的温度可为 100~150℃，较佳

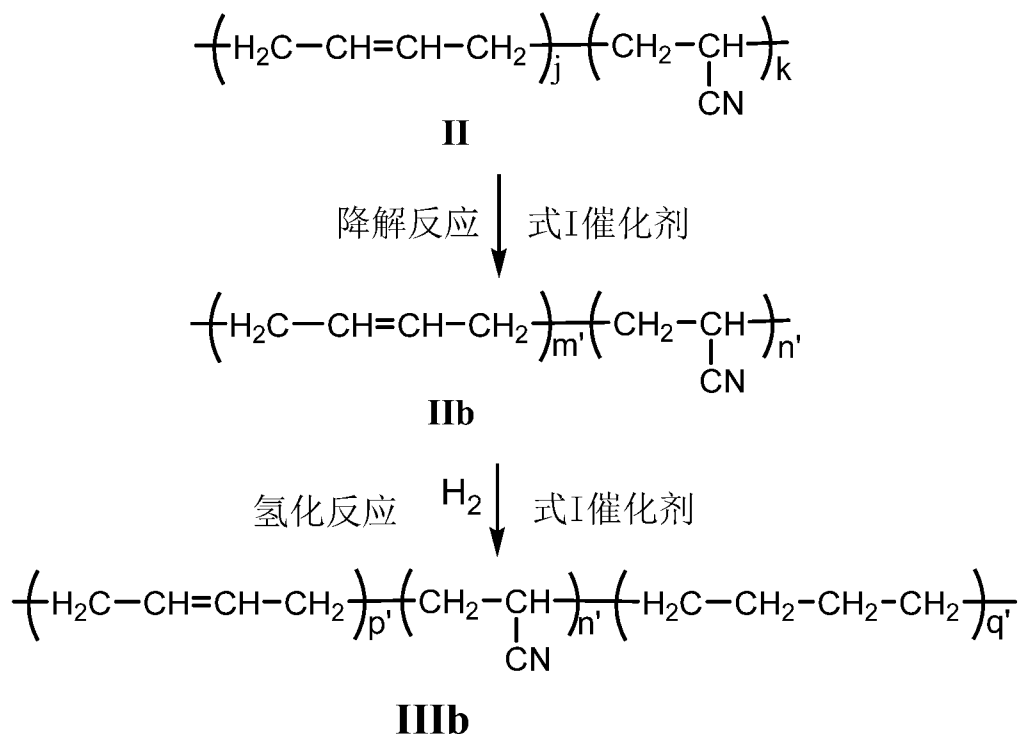
地为 130~140℃。

在本发明一较佳的实施方案中，所述液体氢化丁腈橡胶的制备方法的反应流程如路线-1 所示，在惰性气体保护下，在有机溶剂中，通入氢气，在通入氢气的同时或之后加入所述詹氏催化剂，使丁腈橡胶 IIa 进行氢化还原反应，得到液体氢化丁腈橡胶 IIIa；其中，m、n、p 和 q 的定义如前所述。



路线-1

在本发明另一较佳的实施方案中，所述液体氢化丁腈橡胶的制备方法的反应流程如路线-2 所示，在惰性气体保护下，在有机溶剂中，加入所述詹氏催化剂，使丁腈橡胶 II 进行降解反应得丁腈橡胶 IIb；再通入氢气，使丁腈橡胶 IIb 进行氢化还原反应，得到液体氢化丁腈橡胶 IIIb；其中，j、k、m'、n'、p'和 q'的定义如前所述。



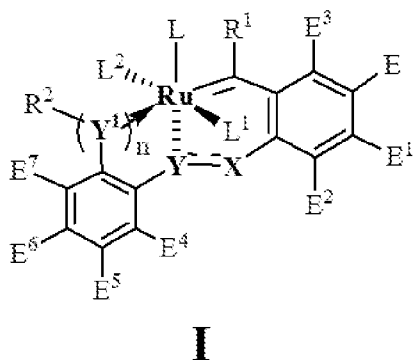
路线-2

技术方案之三：

一种液体氢化丁腈橡胶，其根据所述液体氢化丁腈橡胶的制备方法制得。

技术方案之四：

一种丁腈橡胶的降解方法，其包括以下步骤：在惰性气体保护下，在有机溶剂中，在通式 I 所示的詹氏催化剂的作用下，使丁腈橡胶经降解反应；



其中，所述詹氏催化剂的种类和用量均如前所述。

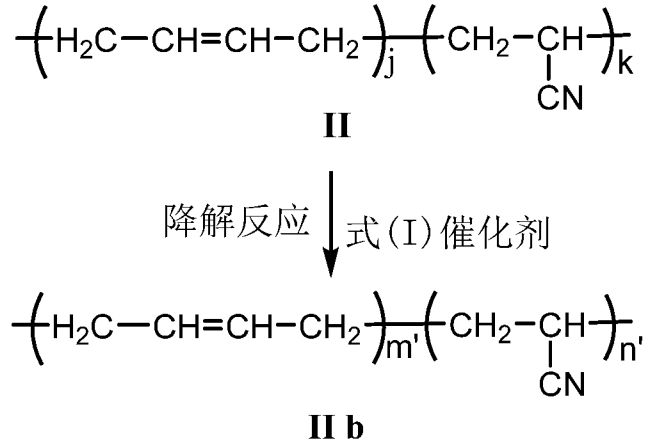
其中，所述丁腈橡胶如前所述。

其中，所述降解反应的温度和时间均如前所述。

其中，所述有机溶剂的种类和用量均如前所述。

其中，所述惰性气体均如前所述。

在本发明一较佳的实施方案中，所述丁腈橡胶的降解方法的反应流程如路线-3 所示，在惰性气体保护下，在有机溶剂中，加入所述詹氏催化剂，使丁腈橡胶 II 进行降解反应得丁腈橡胶 IIb；其中，j、k、m'和 n'的定义如前所述。



路线-3

技术方案之五：

一种胶料，其包含所述液体氢化丁腈橡胶、填料和硫化剂。

本发明中，所述填料可为本领域常规，较佳地为炭黑和/或白炭黑。所述炭黑较佳地为炭黑 N220、炭黑 N-330、炭黑 N550 或炭黑 N774。所述白炭黑较佳地为沉淀白炭黑、气相白炭黑或碱性白炭黑。所述沉淀白炭黑是指沉淀水&二氧化硅。所述气相白炭黑是指气相二氧化硅。所述碱性白炭黑较佳地为碱性白炭黑 AS-70。所述碱性白炭黑 AS-70 为硅酸铝钠类和二氧化硅的混合物，其中二氧化硅的质量分数为 0.8%。

本发明中，所述硫化剂可为本领域常规，较佳地为 1,4-双（叔丁基过氧异丙基）苯（商品名 F-40）。

本发明中，所述胶料还可包括除所述硫化剂之外的本领域常规的其他橡胶配合剂，例如助硫化剂、硬脂酸、氧化镁、促进剂和防老剂中的一种或多种。

其中，所述助硫化剂较佳地为 N,N'-间苯撑双马来酰亚胺（商品名 PDM）。

所述促进剂较佳地为 2-巯基苯并咪唑锌盐（MBZ）。

所述防老剂较佳地为 4, 4'-双(二甲基苄基)二苯胺(防老剂 445)。

在本发明一较佳的实施方案中,按质量份数计,所述胶料包括:液体氢化丁腈橡胶 100 份,炭黑 N-330 50 份,白炭黑 AS-70 10 份,1,4-双(叔丁基过氧异丙基)苯(F-40) 14 份,N,N'-间苯撑双马来酰亚胺(PDM) 0.5 份,硬脂酸 0.5 份,氧化镁 6 份,2-巯基苯并咪唑锌盐(MBZ) 0.5 重量份和 4, 4'-双(二甲基苄基)二苯胺(防老剂 445) 1.0 重量份

本发明中,所述胶料可采用本领域常规的方法制备得到,一般包括将各组份混炼即可。所述混炼可采用本领域常规的方法在密炼机中进行。所述混炼较佳地为分段混炼。

技术方案之六:

一种硫化胶,其由所述胶料经硫化制得。

本发明中,所述硫化可采用本领域常规的方法进行。所述硫化较佳地包括:采用电热平板硫化机,在 180℃×8 分钟条件下对所述胶料进行一段硫化;再将一段硫化制得的产物在 150℃×4 小时条件下进行二段硫化后,冷却至常温,即得硫化胶。

本发明中,所述硫化胶的邵氏硬度可为 60 以上,较佳地为 80 以上。所述硫化胶的断裂强度可为 4~8MPa。所述硫化胶的断裂伸长率可为 160 以上,较佳地为 190 以上。所述硫化胶的 100%定伸强度可为 3~4MPa。

技术方案之七:

一种所述液体氢化丁腈橡胶、所述胶料或所述硫化胶在工业制品中的应用。

其中,所述工业制品较佳地包括密封剂、粘结剂、涂层、灌封材料或弹性制品。所述涂层较佳地为电磁屏蔽涂层、耐油涂层、电池耐腐蚀涂层或阻尼降噪涂层。所述粘结剂较佳地为固体推进剂粘结剂或烧蚀材料粘结剂。所述弹性制品尤其是异形复杂弹性制品。

术语定义

丙烯腈含量(ACN%):是指丁腈橡胶或氢化丁腈橡胶中聚丙烯腈片段的质量百分比含量。

加氢饱和度(Hydrogenation Degree):聚合物中的烯烃双键的加氢程度,表示方法碘值法。

分子量分布指数(PDI): 聚合物中重均分子量和数均分子量之比称为多分散性指数, 即分子量分布指数(PDI)。

门尼粘度: 本发明所述门尼粘度均为门尼粘度[ML(1+4)100°C], 是衡量橡胶平均分子量及可塑性的一个指标。

玻璃化转变温度(T_g): 是指由高弹态转变为玻璃态或玻璃台装变为高弹态的温度。玻璃化转变是非晶态高分子材料固有的性质, 是高分子运动形式转变的宏观体现, 它直接影响材料的使用性能和工艺性能, 玻璃化转变温度(T_g)位于外推玻璃化转变起始温度(T_{ig})与外推玻璃化转变结束温度(T_{eg})之间。

在符合本领域常识的基础上, 上述各优选条件, 可任意组合, 即得本发明各较佳实例。

本发明所用试剂和原料均市售可得。

本发明的积极进步效果在于:

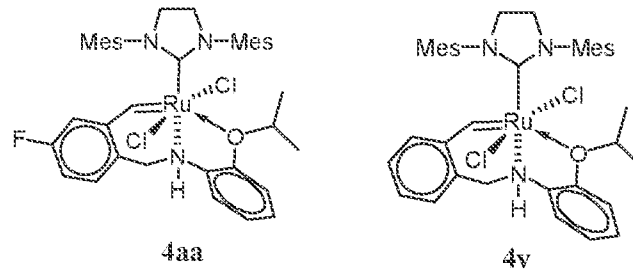
1、本发明采用“詹氏催化剂”, 通过独特的催化降解反应和/或氢化还原反应技术, 制备得到了一种低分子量(M_w 3,000~60,000)、分子量分布较宽(PDI= 2.0~8.0)的液体氢化丁腈橡胶, 其同时具有加工时优异的流动性和硫化后优异的物理性能, 在特种橡胶领域具有独特的应用价值。

2、本发明中的制备技术所提供的方法简化了现有技术的制备工艺方法, 采用同一金属催化剂体系, 可实现降解和氢化还原在同一工序中一次完成, 有效简便地制备各种用途的液体氢化丁腈橡胶, 拓宽了液体氢化丁腈橡胶的应用领域, 具有明显的技术优势。

具体实施方式

下面通过实施例的方式进一步说明本发明, 但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之内。下列实施例中未注明具体条件的实验方法, 按照常规方法和条件, 或按照商品说明书选择。

以下实施例中使用的詹氏催化剂为通式 I 中的化合物 4aa 或 4v, 在本公司已授权专利 CN200910175790.6 中有记载, 具体结构式如下:



以下实施例中所涉及的原料丁腈橡胶和产品液体氢化丁腈橡胶生胶以及胶料有关的特性参数均按照如下方法测试表达：

(1) 丙烯腈含量：按照标准 SH/T 1157.2-2015 《生橡胶丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合丙烯腈含量的测定第 2 部分：凯氏定氮法》所规定的方法测试，核磁氢谱测试评价作为辅助验证方法。

(2) 加氢饱和度：按照标准 SH/T 1763 《腈类橡胶氢化丁腈橡胶(HNBR)中残留不饱和度的测定碘值法》所规定的方法测试。

(3) 玻璃化转变温度 (T_g)：采用 DSC8500 型差示扫描量热仪、按照标准 GB/T 29611-2013 《生橡胶玻璃化转变温度的测定差示扫描量热法(DSC)》所规定的方法测试。

(4) 分子量及分子量分布指数 (PDI)：采用 ECS000113 型常温凝胶渗透色谱仪 (Z-1601)、按照标准 GB/T21863-2008 《凝胶凝胶渗透色谱法 (GPC) 用四氢呋喃做淋洗液》所规定的方法测试；

实施例 1

在氮气置换条件下，往 1L 不锈钢反应釜中加入 100g 的丁腈橡胶[丙烯腈质量含量 33%，门尼黏度 ML (1+4) 100℃为 35]和 500mL 的无水氯苯，于 60℃氮封条件下完全溶解后加入“詹氏催化剂”(4v)，用量为丁腈橡胶的 0.03%，使丁腈橡胶在 80℃下进行降解反应，反应 1.5 小时得到液体丁腈橡胶降解物；然后通入氢气至压力达到 8MPa 后升温至 150℃，反应 4 小时，得到液体氢化丁腈橡胶溶液。将氢化反应产物的溶液在 130℃下负压除去氯苯溶剂后，得到液体氢化丁腈橡胶生胶，产品收率>98%。

所得液体氢化丁腈橡胶生胶的特性参数为：分子量 (M_w) 为 37950，分子量分布指数为 2.1，丙烯腈含量为 33%，加氢度为 92% (碘值：24)，玻璃化转变温度 (T_g) 为 -31.2℃ (T_{ig} : -31.7℃; T_{eg} : -26.9℃)。

实施例 2

在氮气置换条件下，往 1L 不锈钢反应釜中加入 100g 的丁腈橡胶[丙烯腈质量含量 33%，门尼黏度 ML (1+4) 100℃为 35]和 500mL 的无水氯苯，于 60℃氮封条件下完全溶解后加入“詹氏催化剂”(4v)，用量为丁腈橡胶的 0.04%，使丁腈橡胶在 80℃下进行降解反应，反应 1 小时得到液体丁腈橡胶；然后通入氢气至压力达到 8MPa 后升温至 150℃，反应 5 小时，得到液体氢化丁腈橡胶溶液。将氢化反应产物的溶液在 130℃下负压除去氯苯溶剂后，得到的液体氢化丁腈橡胶生胶，产品收率>98%。

所得液体氢化丁腈橡胶生胶的特性参数为：分子量 (Mw) 为 44960，分子量分布指数为 2.2，丙烯腈含量为 33%，加氢度为 96% (碘值：14)，玻璃化转变温度 (Tg) 为 -32.5℃ (Tig: -36.1℃; Teg: -28.8℃)。

实施例 3

在氮气置换条件下，往 1L 不锈钢反应釜中加入 100g 的丁腈橡胶[丙烯腈质量含量 33%，门尼黏度 ML (1+4) 100℃为 35]和 500mL 的无水氯苯，于 60℃氮封条件下完全溶解后加入詹氏催化剂 (4v)，用量为丁腈橡胶的 0.05%，使丁腈橡胶在 80℃下进行降解反应，反应 1 小时得到液体丁腈橡胶；然后通入氢气至压力达到 8MPa 后升温至 150℃，反应 6 小时，得到高氢化度的液体氢化丁腈橡胶溶液。将氢化反应产物的溶液在 130℃下负压除去氯苯溶剂后，得到的液体氢化丁腈橡胶生胶，产品收率>98%。

所得液体氢化丁腈橡胶生胶特性参数为：分子量 (Mw) 为 45140，分子量分布指数为 2.2，结合丙烯腈含量为 33%，加氢度为 99% (碘值：8)，玻璃化转变温度 (Tg) 为 -29.8℃ (Tig: -33.5℃; Teg: -26.2℃)。

实施例 4

在氮气置换条件下，往 1L 不锈钢反应釜中加入 100g 的丁腈橡胶[丙烯腈质量含量 33%，门尼黏度 ML (1+4) 100℃为 35]和 500mL 的无水氯苯，于 60℃氮封条件下完全溶解后加入詹氏催化剂 (4v)，用量为丁腈橡胶的 0.06%，使丁腈橡胶在 80℃下进行降解反应，反应 2 小时得到液体丁腈橡胶；然后通入氢气至压力达到 8MPa 后升温至 150℃，反应 6 小时，得到高氢化度的液体氢化丁腈橡胶溶液。将氢化反应产物的溶液在 130℃下负压除去氯苯溶剂后，得到的液体氢化丁腈橡胶生胶，产品收率>98%。

所得液体氢化丁腈橡胶生胶的特性参数为：分子量 (Mw) 为 24350 万，分子量分布

指数为 2.4, 丙烯腈含量为 33%, 加氢度为 99% (碘值: 8), 玻璃化转变温度 (T_g) 为 -30.9°C (T_{ig} : -31.5°C ; T_{eg} : -27.2°C)。

实施例 5

在氮气置换条件下, 往 1L 不锈钢反应釜中加入 100g 的丁腈橡胶[丙烯腈质量含量 33%, 门尼黏度 ML (1+4) 100°C 为 35]和 500mL 的无水氯苯, 于 60°C 氮封条件下完全溶解后加入詹氏催化剂 (4v), 用量为丁腈橡胶的 0.06%, 使丁腈橡胶在 80°C 下进行降解反应, 反应 2.5 小时得到液体丁腈橡胶; 然后通入氢气至压力达到 8MPa 后升温至 150°C , 反应 6 小时后得到高氢化度的液体氢化丁腈橡胶溶液。将氢化反应产物的溶液在 130°C 下负压除去氯苯溶剂后, 得到的液体氢化丁腈橡胶生胶, 产品收率 >98%。

所得液体氢化丁腈橡胶生胶的特性参数为: 分子量 (M_w) 为 8210, 分子量分布指数为 2.7, 丙烯腈含量为 33%, 加氢度为 99% (碘值: 8), 玻璃化转变温度 (T_g) 为 -42.8°C (T_{ig} : -49.8°C ; T_{eg} : -36.2°C)。

实施例 6

在氮气置换条件下, 往 1L 不锈钢反应釜中加入 100g 的液体丁腈橡胶[丙烯腈质量含量 33%, 分子量 (M_w) 为 15780, 分子量分布指数为 3.2]和 500mL 的无水氯苯, 于 60°C 氮封条件下加入詹氏催化剂 (4aa), 用量为丁腈橡胶的 0.03%, 然后通入氢气至压力达到 8MPa 后升温至 150°C , 反应 4 小时后得到高氢化度的液体氢化丁腈橡胶溶液。将氢化反应产物的溶液在 130°C 下负压除去氯苯溶剂后, 得到的液体氢化丁腈橡胶生胶, 产品收率 >98%。

所得液体氢化丁腈橡胶生胶的特性参数为: 分子量 (M_w) 为 16250, 分子量分布指数为 3.3, 丙烯腈含量为 33%, 加氢度为 99% (碘值: 7), 玻璃化转变温度 (T_g) 为 -38.8°C (T_{ig} : -44.5°C ; T_{eg} : -33.9°C)。

实施例 7

在氮气置换条件下, 往 1L 不锈钢反应釜中加入 100g 的液体丁腈橡胶[丙烯腈质量含量 43%, 分子量 (M_w) 为 32660, 分子量分布指数为 4.3]和 500mL 的无水氯苯, 于 60°C 氮封条件下加入詹氏催化剂 (4aa), 用量为丁腈橡胶的 0.02%, 然后通入氢气至压力达到 8MPa 后升温至 150°C , 反应 3 小时后得到高氢化度的液体氢化丁腈橡胶溶液。将氢化反

应产物的溶液在 130℃下负压除去氯苯溶剂后，得到的液体氢化丁腈橡胶生胶，产品收率>98%。

所得液体氢化丁腈橡胶生胶的特性参数为：分子量（Mw）为 33420，分子量分布指数为 4.3，丙烯腈含量为 43%，加氢度为 91%（碘值：25），玻璃化转变温度（Tg）为-30.2℃（Tig: -34.7℃；Teg: -26.9℃）。

实施例 8

在氮气置换条件下，往 1L 不锈钢反应釜中加入 100g 的液体丁腈橡胶[丙烯腈质量含量 25%，分子量（Mw）为 32770，分子量分布指数为 5.5]和 500mL 的无水氯苯，于 60℃氮封条件下加入詹氏催化剂（4aa），用量为丁腈橡胶的 0.03%，然后通入氢气至压力达到 8MPa 后升温至 150℃，反应 4 小时后得到高氢化度的液体氢化丁腈橡胶溶液。将氢化反应产物的溶液在 130℃下负压除去氯苯溶剂后，得到的液体氢化丁腈橡胶生胶，产品收率>98%。

所得液体氢化丁腈橡胶生胶的特性参数为：分子量（Mw）为 33950，分子量分布指数为 5.6，丙烯腈含量为 25%，加氢度为 95%（碘值：13），玻璃化转变温度（Tg）为-32.9℃（Tig : -36.6℃；Teg: -29.4℃）。

实施例 9

1、硫化胶的制备

按质量份数计，所述胶料包括：液体氢化丁腈橡胶（由实施例 3 所得生胶）100 份，F-40 14 份，PDM 0.5 份，硬脂酸 0.5 份，氧化镁 6 份，炭黑 N-330 50 份，白炭黑 AS-70 10 份，MBZ 0.5 重量份和防老剂 445 1.0 重量份。

按照以下工序步骤制备胶料和硫化胶：

（1）混炼：先将所述胶料的各组分投入捏合机中，在 30~60℃下混炼 8-10min 后强制排胶；然后，将一段混炼得到的胶料在开炼机或三辊磨上进行薄通或研磨 3-5 遍，卸料后停放 12 小时，即得所需胶料。

（2）硫化：采用电热平板硫化机，在 180℃×8 分钟条件下对上述胶料进行一段硫化；再将一段硫化制得的试样在 150℃×4 小时条件下进行二段硫化后，冷却至常温，即得硫化胶。

2、硫化胶性能测试

按照按 GB/T 531.1—2008 用 GSD-719K 型橡胶硬度仪测试邵尔 A 型硬度（邵氏硬度）；分别按照 GB/T 528—2009、GB/T 529-2008 和 GB/T 532-2008 测试标准，在 AI-7000-LU 型电子拉力试验机上测试拉伸性能和断裂性能。性能测试结果如表 1 所示。

表 1 硫化胶性能

邵氏硬度	82
断裂强度, MPa	7.6
断裂伸长率, %	199
100%定伸强度, MPa	3.1

实施例 10

采用由实施例 4 所得的液体氢化丁腈橡胶生胶，其他制备步骤和条件均与实施例 9 相同，制得硫化胶，其性能测试结果如表 2 所示。

表 2 硫化胶性能

邵氏硬度	67
断裂强度, MPa	4.8
断裂伸长率, %	163
100%定伸强度, MPa	3.5

权利要求书

1. 一种液体氢化丁腈橡胶，其中：

丙烯腈含量为 15%~50%；

加氢饱和度为 75%~99.5%；

重均分子量为 3,000~60,000；

分子量分布指数为 2.0~8.0；

玻璃化转变温度低于-28℃。

2. 根据权利要求 1 所述的液体氢化丁腈橡胶，其特征在于，

所述液体氢化丁腈橡胶的丙烯腈含量为 17%~45%，例如 25%、33%或 43%；

和/或，所述液体氢化丁腈橡胶的加氢饱和度为 80%~99%，较佳地为 90%~99%，例如 91%、92%、95%或 96%；

和/或，所述液体氢化丁腈橡胶的重均分子量为 5,000~50,000，较佳地为 8,000~20,000 或 24,000~46,000；

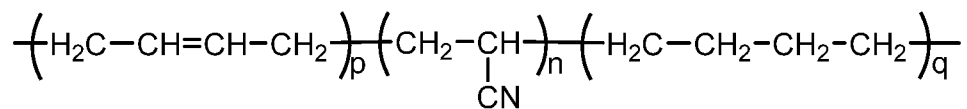
和/或，所述液体氢化丁腈橡胶的分子量分布指数为 2.0~6.0；

和/或，所述液体氢化丁腈橡胶的玻璃化转变温度低于-35℃，较佳地低于-40℃；

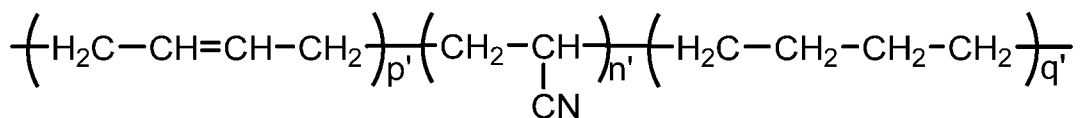
和/或，所述液体氢化丁腈橡胶的外推玻璃化转变起始温度低于-30℃，较佳地低于-35℃，更佳地低于-45℃；

和/或，所述液体氢化丁腈橡胶的外推玻璃化转变结束温度低于-25℃，较佳地低于 30℃，更佳地低于-35℃；

较佳地，所述液体氢化丁腈橡胶为式 IIIa 或 IIIb 所示的液体氢化丁腈橡胶，



IIIa



IIIb

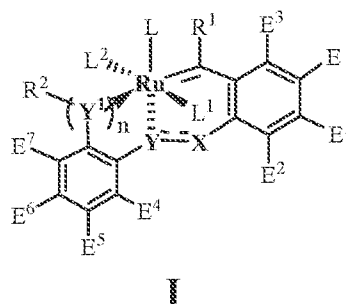
其中, $p = 1\sim 150$; $p' = 1\sim 150$; $q = 30\sim 590$; $q' = 30\sim 590$; $n = 20\sim 500$; $n' = 20\sim 500$;

较佳地, 所述液体氢化丁腈橡胶中: 丙烯腈含量为 17%~45%; 加氢饱和度为 80%~99%; 重均分子量为 5,000~50,000; 分子量分布指数为 2.0~6.0; 玻璃化转变温度低于 -28°C ;

较佳地, 所述液体氢化丁腈橡胶中: 丙烯腈含量为 33%; 加氢饱和度为 99%; 重均分子量为 8,000~20,000; 分子量分布指数为 2.5~3.5; 玻璃化转变温度低于 -35°C ;

较佳地, 所述液体氢化丁腈橡胶中: 丙烯腈含量为 25%~43%; 加氢饱和度为 91%~99%; 重均分子量为 24,000~46,000; 分子量分布指数为 2.1~5.6; 玻璃化转变温度低于 -29°C 。

3. 一种液体氢化丁腈橡胶的制备方法, 其包括以下步骤: 在惰性气体保护下, 在有机溶剂中, 在催化剂的作用下, 使丁腈橡胶依次经降解反应和氢化还原反应, 或使丁腈橡胶经氢化还原反应, 得液体氢化丁腈橡胶; 其中, 所述催化剂包括通式 I 所示的詹氏催化剂中的一种或多种:



在通式 I 中: L 为一种给电子的络合物配体;

L^1 和 L^2 独立地为卤素;

$n = 0$ 或 1;

$n = 1$ 时, Y^1 独立地为氮、氧、硫、 CH_2 、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳氧基、取代或未取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂环芳基、羰基、连接取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基的羰基、连接取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基亚胺基或如式 $\text{R}_c\text{R}_d\text{N}$ -所示的氨基; 其中, R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、取代或未取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂环基、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基甲酰基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基甲酰基或取代或未取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂环基甲酰基; 或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环;

X 为氮、氧、硫、CH、 CH_2 或羰基;

Y 为氮、氧、CH、亚甲基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环芳基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基亚胺基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；X 表示的基团连接的母体为 Y，Y 表示的基团连接的母体为 X；“X=Y” 之间为单键或双键；

R¹ 为氢、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基；

R² 为氢、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷硫基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳氧基、醛基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；

E 为氢、卤素、硝基、腈基、亚砷基、砷基、醛基、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷硅基、C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、C₂-C₂₀ 杂环基、C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳氧基、连接 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基、连接 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳氧基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 杂环基氧基的羰基、氨基酰基、连接 C₁-C₂₀ 烷基氨基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氨基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氨基的羰基、脲基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基脲基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基脲基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基脲基、连接 C₁-C₂₀ 烷基氨基的磺酰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氨基的磺酰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氨基的磺酰基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基

甲酰基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基磺酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基磺酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基磺酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；

E¹ 为氢、卤素、硝基、腈基、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷硅基、C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的氨基、氨基酰基、连接 C₁-C₂₀ 烷基氨基的羰基、C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳氧基、亚磺基、磺基、醛基、连接 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基、连接 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氧基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氧基的羰基、脲基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基脲基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基脲基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基脲基；

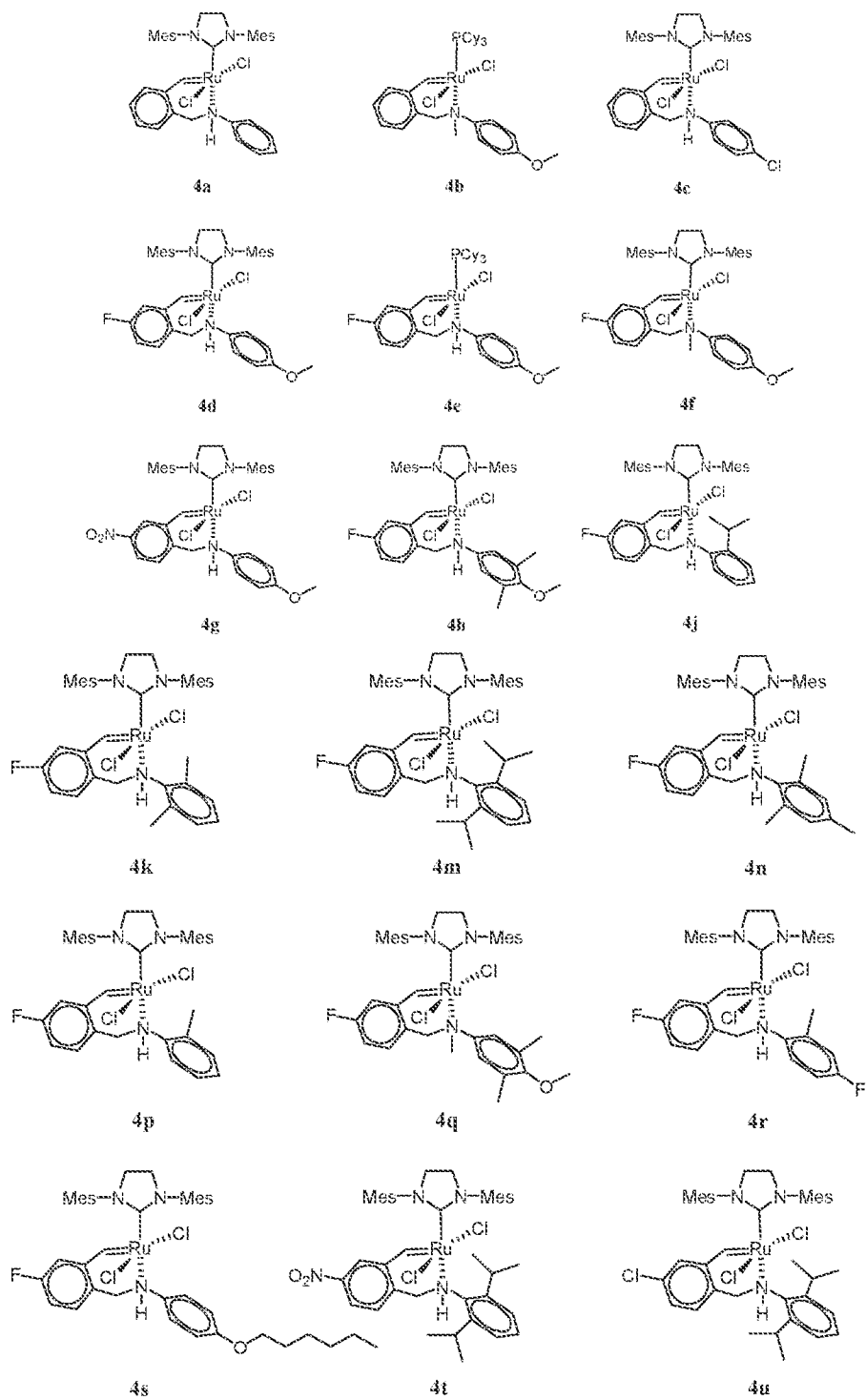
E² 为氢、卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷硅基、C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、氨基酰基、连接 C₁-C₂₀ 烷基氨基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氨基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氨基的羰基、C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳氧基、C₂-C₂₀ 杂环芳基、醛基、连接 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基、连接 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基氧基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氧基的羰基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基磺酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基磺酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基磺酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；

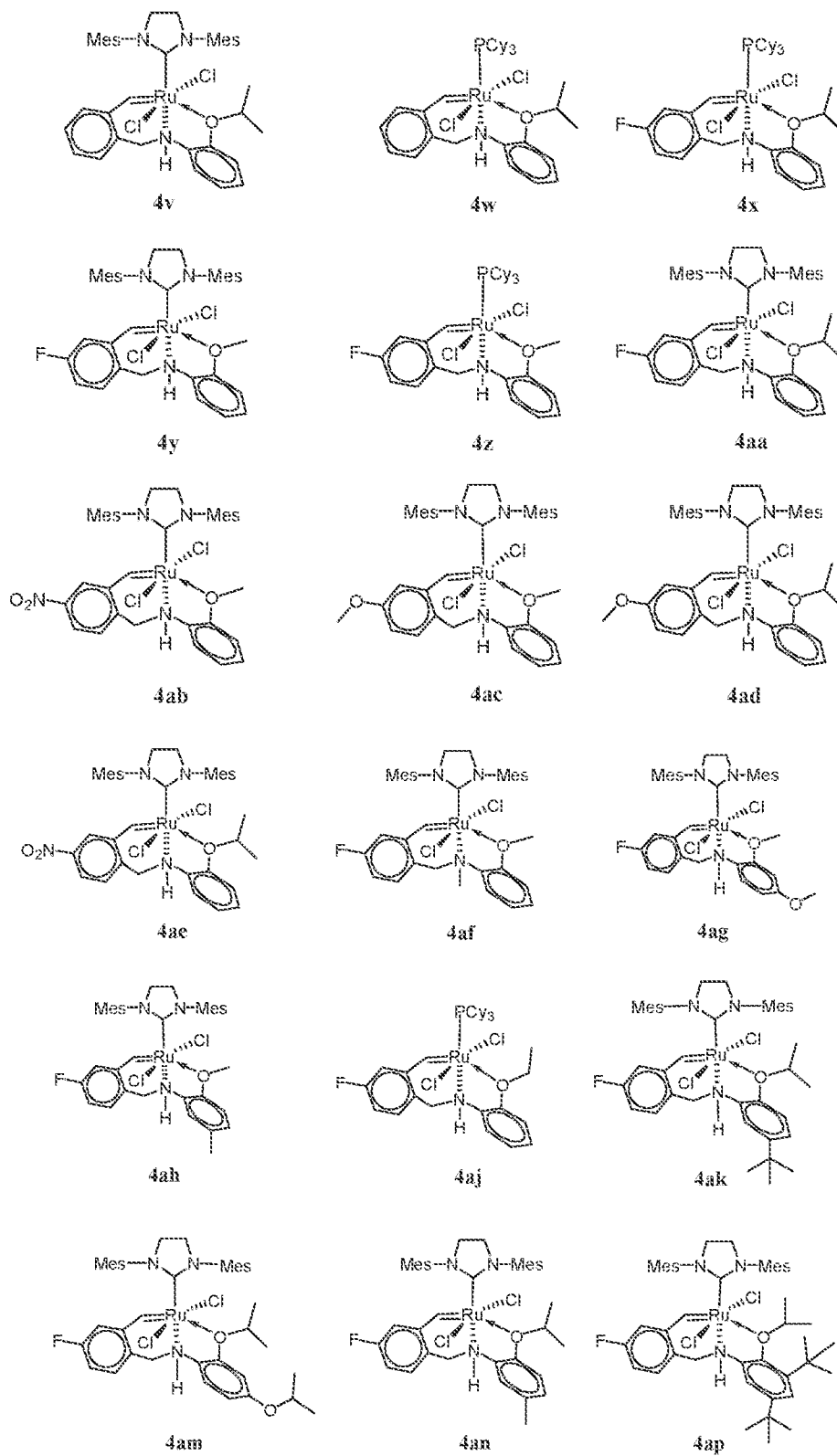
E³ 为氢、卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷基硅氧基、C₆-C₂₀ 芳氧基、C₆-C₂₀ 芳基、C₂-C₂₀ 杂环芳基、连接 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 杂环基氧基的羰基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基磺酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基磺酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环

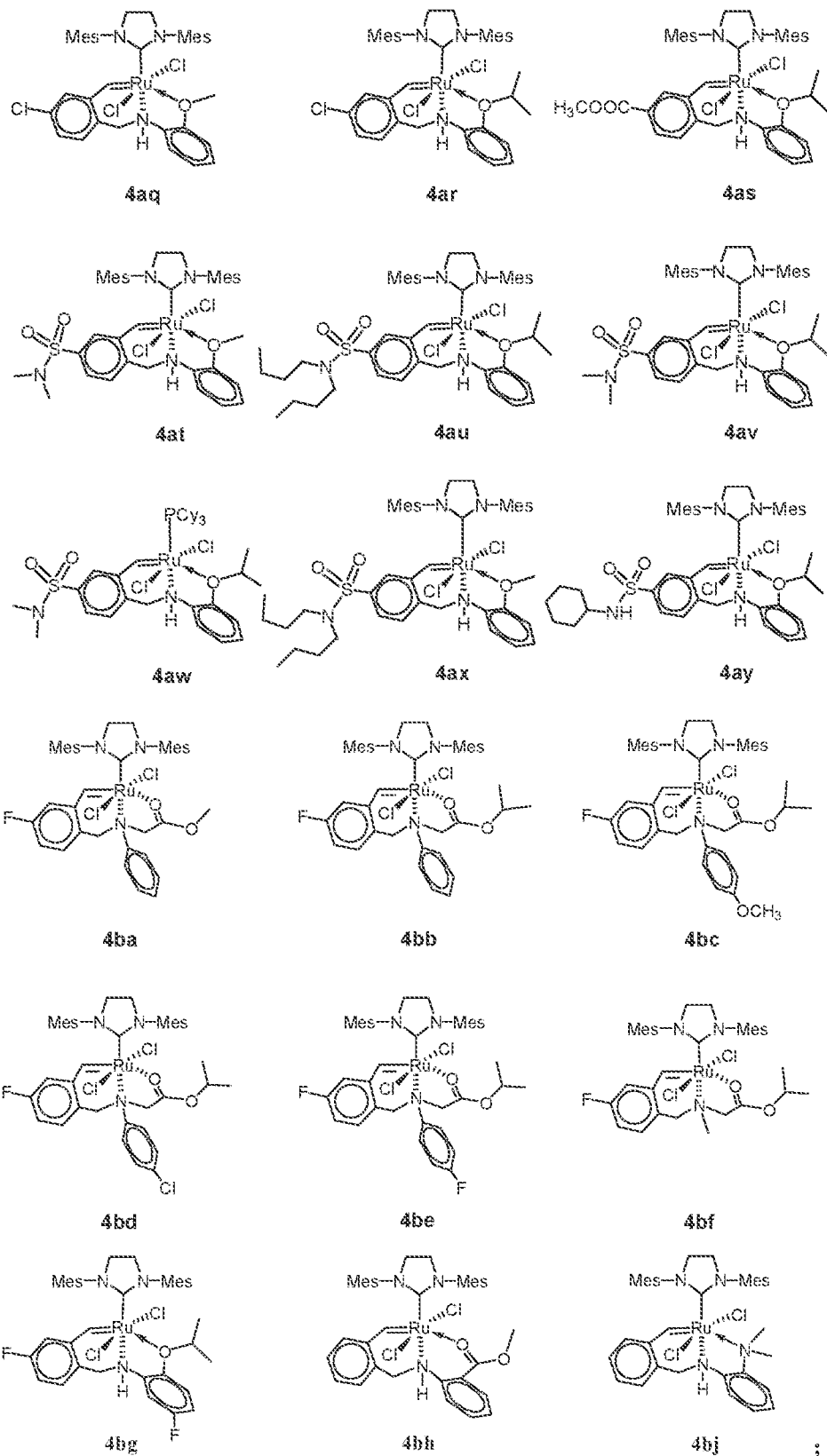
基磺酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环；

E⁴、E⁵、E⁶ 和 E⁷ 独立地为氢、卤素、硝基、腈基、亚磺基、磺基、醛基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷硅基、C₁-C₂₀ 烷硅氧基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的氨基、氨基酰基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基、连接取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基的羰基、连接取代或未取代的 C₆-C₂₀ 杂环基氧基的羰基、脲基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基脲基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基脲基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基脲基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳氧基或如式 R_cR_dN-所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基磺酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基磺酰基或取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基磺酰基；或者 R_c、R_d 和 N 原子连接成环。

4. 根据权利要求 3 所述的液体氢化丁腈橡胶的制备方法，其特征在于，所述的通式 I 包括下述化合物中的一种或多种：







所述的通式 I 较佳地为式 4aa、4ab、4f 或 4v，更佳地为式 4aa 或 4v；

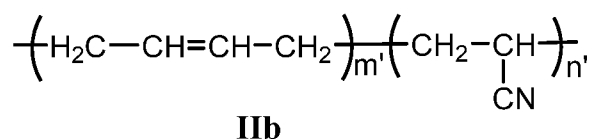
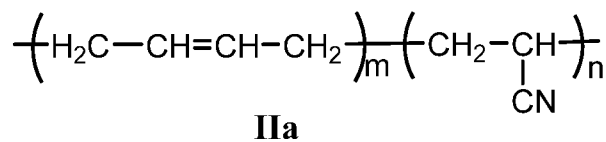
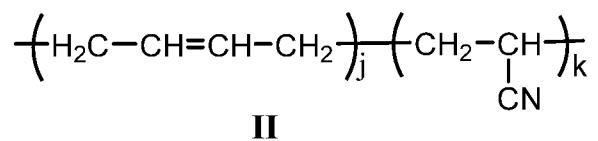
和/或，所述丁腈橡胶的丙烯腈含量为 15%~50%，较佳地为 17%~45%，例如 25%、33%或 43%；

和/或，所述丁腈橡胶的重均分子量为 3,000~60,000；

和/或，较佳地，所述丁腈橡胶的门尼粘度为 30~60；

和/或，所述丁腈橡胶的分子量分布指数为 2.0~8.0；

较佳地，所述丁腈橡胶的结构如下列式 II、IIa 或 IIb 所示：



其中，

$j = 100-6,000$ ； $k = 50-5000$ ；

$m = 30-600$ ； $n = 20-500$ ；

$m' = 30-600$ ； $n' = 20-500$ ；

和/或，所述詹氏催化剂的用量为 0.005%~0.1%，较佳地为 0.01%~0.05%，百分比为所述詹氏催化剂占所述丁腈橡胶的质量百分比；

和/或，所述降解反应的温度为 60~100℃，较佳地为 80℃；所述降解反应的时间为 0.5~10h，较佳地为 1~6h，更佳地为 2~3h；

和/或，所述氢化还原反应中氢气的用量为使反应体系的压力达到 2~15MPa，较佳地达到 6~10Mpa，例如 8MPa；

和/或，所述氢化还原反应的温度为 80~200℃，较佳地为 100~180℃，更佳地为 130~160℃，例如 150℃；所述氢化还原反应的时间为 2~6h；

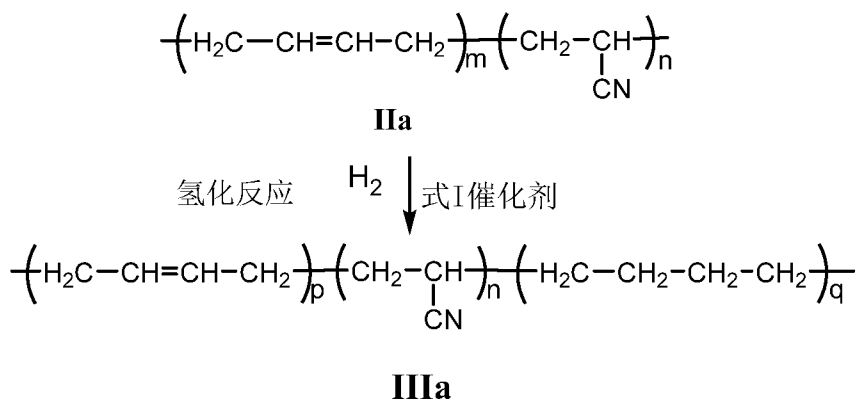
和/或，所述有机溶剂为三氯甲烷、二氯乙烷、丙酮和氯苯中的一种或多种；较佳地为氯苯、二氯乙烷和三氯甲烷中的一种或多种；更佳地为氯苯或二氯乙烷；最佳地为氯

苯；所述有机溶剂的用量较佳地为 100~300g 丁腈橡胶/1L 有机溶剂，例如 120g、160g、200g 或 240g 丁腈橡胶/1L 有机溶剂；

和/或，所述惰性气体为氩气或氮气；

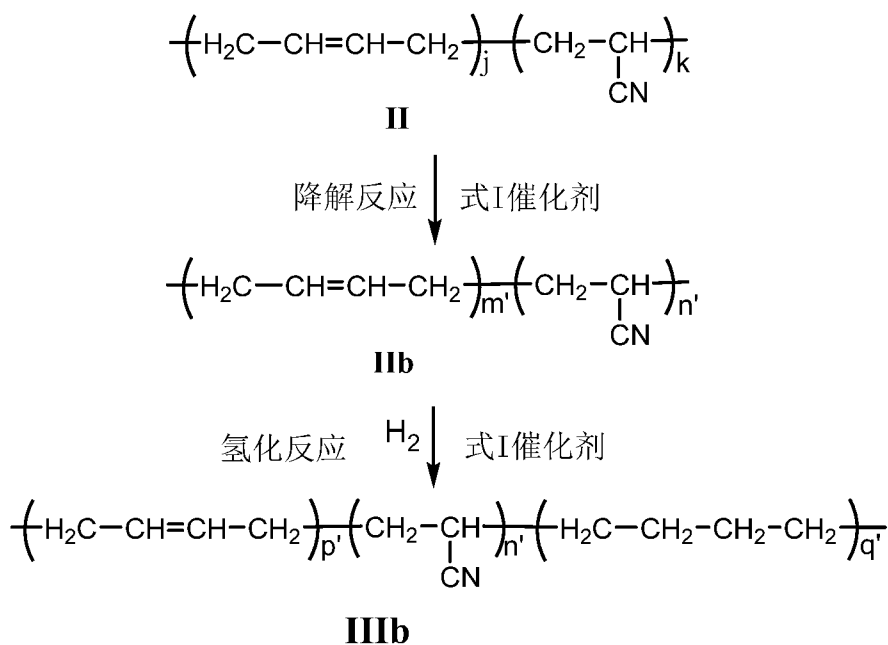
和/或，所述氢化还原反应完成后进行后处理；所述后处理包括负压除去有机溶剂；所述后处理的温度较佳地为 100~150℃，更佳地为 130~140℃。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的液体氢化丁腈橡胶的制备方法，其特征在于，所述液体氢化丁腈橡胶的制备方法的反应流程如路线-1 所示，在惰性气体保护下，在有机溶剂中，通入氢气，在通入氢气的同时或之后加入所述詹氏催化剂，使丁腈橡胶 IIa 进行氢化还原反应，得到液体氢化丁腈橡胶 IIIa；其中，m、n、p 和 q 的定义如权利要求 2 或 4 所述；



路线-1

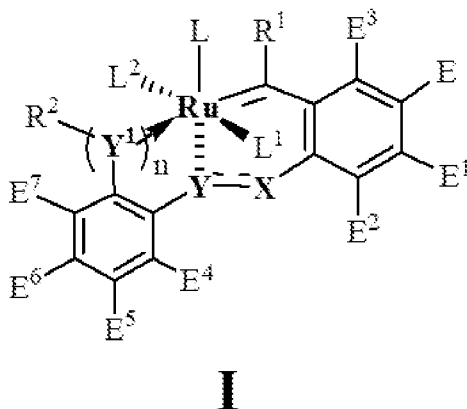
和/或，所述液体氢化丁腈橡胶的制备方法的反应流程如路线-2 所示，在惰性气体保护下，在有机溶剂中，加入所述詹氏催化剂，使丁腈橡胶 II 进行降解反应得丁腈橡胶 IIb；再通入氢气，使丁腈橡胶 IIb 进行氢化还原反应，得到液体氢化丁腈橡胶 IIIb；其中，j、k、m'、n'、p'和 q'的定义如权利要求 2 或 4 所述；



路线-2。

6. 一种液体氢化丁腈橡胶，其根据权利要求 3~5 中任一项所述的液体氢化丁腈橡胶的制备方法制得。

7. 一种丁腈橡胶的降解方法，其包括以下步骤：在惰性气体保护下，在有机溶剂中，在通式 I 所示的詹氏催化剂的作用下，使丁腈橡胶经降解反应，得丁腈橡胶降解物；



较佳地，所述詹氏催化剂及其用量如权利要求 4 所述；

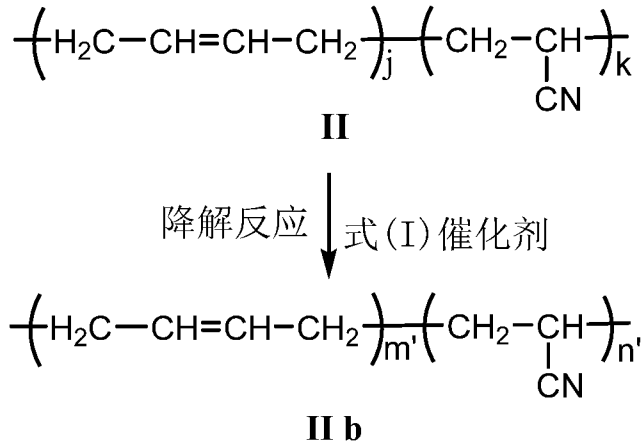
较佳地，所述丁腈橡胶如权利要求 4 所述；

较佳地，所述降解反应的温度和时间如权利要求 4 所述；

较佳地，所述有机溶剂及其用量如权利要求 4 所述；

较佳地，所述惰性气体如权利要求 4 所述；

较佳地，所述丁腈橡胶的降解方法的反应流程如路线-3 所示，



路线-3。

8. 一种胶料，其包含权利要求 1、2 和 5 中任一项所述液体氢化丁腈橡胶、填料和硫化剂；

所述填料较佳地为炭黑和/或白炭黑；所述炭黑较佳地为炭黑 N220、炭黑 N-330、炭黑 N550 或炭黑 N774；所述白炭黑较佳地为沉淀白炭黑、气相白炭黑或碱性白炭黑；所述碱性白炭黑较佳地为碱性白炭黑 AS-70；

所述硫化剂较佳地为 1,4-双（叔丁基过氧异丙基）苯；

所述胶料较佳地还包括除所述硫化剂之外其他橡胶配合剂，例如助硫化剂、硬脂酸、氧化镁、促进剂和防老剂中的一种或多种；其中，所述助硫化剂较佳地为 N,N'-间苯撑双马来酰亚胺；所述促进剂较佳地为 2-巯基苯并咪唑锌盐；所述防老剂较佳地为 4, 4'-双(二甲基苄基)二苯胺；

较佳地，按质量份数计，所述胶料包括：液体氢化丁腈橡胶 100 份，炭黑 N-330 50 份，白炭黑 AS-70 10 份，1,4-双（叔丁基过氧异丙基）苯 14 份，N,N'-间苯撑双马来酰亚胺 0.5 份，硬脂酸 0.5 份，氧化镁 6 份，2-巯基苯并咪唑锌盐 0.5 重量份和 4, 4'-双(二甲基苄基)二苯胺 1.0 重量份。

9. 一种硫化胶，其由权利要求 8 所述的胶料经硫化制得。

10. 一种权利要求 1、2 和 5 中任一项所述的液体氢化丁腈橡胶、权利要求 8 所述胶料或权利要求 9 所述硫化胶在工业制品中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/118659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08F 236/12(2006.01)i; C08F 8/04(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F; C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DWPI; SIPOABS; CNABS; CNKI; Elsevier: 丁腈橡胶, NBR, HNBR, 丙烯腈, 丁二烯, nitrile rubber, acrylonitrile, butadiene		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102481562 A (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) 30 May 2012 (2012-05-30) embodiments 1-60	1-10
X	CN 105294939 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 03 February 2016 (2016-02-03) embodiments 1-6	1-10
X	CN 1514852 A (BAYER AG) 21 July 2004 (2004-07-21) claims 1-7 and description page 3 line 16 to description page 8 line 29	1-10
X	CN 1865304 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 22 November 2006 (2006-11-22) Embodiment 3	1-10
X	CN 1865305 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 22 November 2006 (2006-11-22) embodiments 1-6	1-10
X	EP 2072534 A1 (LANXESS INC) 24 June 2009 (2009-06-24) embodiments 1-31	1-10
X	EP 3008077 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) 20 April 2016 (2016-04-20) embodiments 3-15	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 December 2021		Date of mailing of the international search report 17 December 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/118659

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102481562	A	30 May 2012	KR	101405744	B1	10 June 2014
				BR	112012004400	A2	22 March 2016
				WO	2011023771	A1	03 March 2011
				EP	2473279	B1	02 April 2014
				JP	2013503226	A	31 January 2013
				TW	201121997	A	01 July 2011
				US	2013029069	A1	31 January 2013
				KR	20120061946	A	13 June 2012
				EP	2473279	A1	11 July 2012
				SG	178464	A1	27 April 2012
				CA	2771242	A1	03 March 2011
				JP	5536890	B2	02 July 2014
CN	105294939	A	03 February 2016	CN	105294939	B	03 August 2018
CN	1514852	A	21 July 2004	DE	60219011	T3	21 July 2011
				US	7772328	B2	10 August 2010
				CA	2350280	A1	12 December 2002
				EP	1401950	A1	31 March 2004
				BR	0210349	A	20 July 2004
				US	7919563	B2	05 April 2011
				CN	1318493	C	30 May 2007
				US	2010240848	A1	23 September 2010
				KR	20040027517	A	01 April 2004
				US	6780939	B2	24 August 2004
				JP	2004300444	A	28 October 2004
				JP	4468063	B2	26 May 2010
				TW	I250167	B	01 March 2006
				MX	PA03011205	A	26 February 2004
				US	2008090970	A1	17 April 2008
				DE	60219011	D1	03 May 2007
				JP	2004529256	A	24 September 2004
				US	2004236029	A1	25 November 2004
				BR	0210349	B1	01 October 2013
				US	7951875	B2	31 May 2011
				EP	1754720	A2	21 February 2007
				EP	1754720	A3	27 February 2008
				KR	100825592	B1	25 April 2008
				EP	1401950	B1	21 March 2007
				JP	4753535	B2	24 August 2011
				EP	1401950	B2	29 December 2010
				HK	1068362	A1	29 April 2005
				RU	2004100531	A	20 June 2005
				US	2010240838	A1	23 September 2010
				DE	60219011	T2	06 December 2007
				US	2003088035	A1	08 May 2003
				WO	02100941	A1	19 December 2002
CN	1865304	A	22 November 2006	None			
CN	1865305	A	22 November 2006	CN	100376611	C	26 March 2008
EP	2072534	A1	24 June 2009	CN	101463102	A	24 June 2009
				TW	I432468	B	01 April 2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/118659

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		TW 200942556 A	16 October 2009
		US 2009270562 A1	29 October 2009
		EP 2075262 A1	01 July 2009
		KR 20090065448 A	22 June 2009
		CA 2645576 A1	17 June 2009
		JP 2009144159 A	02 July 2009
		US 7897695 B2	01 March 2011
		JP 5393129 B2	22 January 2014
		BR PI0805394 A2	22 February 2012
		CN 101463102 B	19 June 2013
		EP 2072534 B1	29 January 2014
EP	3008077 A1	20 April 2016	JP 6174794 B2
			02 August 2017
			US 2016122376 A1
			05 May 2016
			WO 2014198022 A1
			18 December 2014
			EP 3008077 B1
			09 August 2017
			WO 2014198658 A1
			18 December 2014
			JP 2016527194 A
			08 September 2016
			TW 201512207 A
			01 April 2015
			TW I614257 B
			11 February 2018
			US 9802972 B2
			31 October 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/118659

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08F 236/12(2006.01)i; C08F 8/04(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08F; C08L</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>DWPI; SIPOABS; CNABS; CNKI; Elsevier: 丁腈橡胶, NBR, HNBR, 丙烯腈, 丁二烯, nitrile rubber, acrylonitrile, butadiene</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 102481562 A (朗盛德国有限责任公司) 2012年5月30日 (2012 - 05 - 30) 实例1-60</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105294939 A (北京化工大学) 2016年2月3日 (2016 - 02 - 03) 实施例1-6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1514852 A (拜尔公司) 2004年7月21日 (2004 - 07 - 21) 权利要求1-7和说明书第3页第16行到说明书第8页第29行</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1865304 A (中国石油天然气股份有限公司) 2006年11月22日 (2006 - 11 - 22) 实施例3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1865305 A (中国石油天然气股份有限公司) 2006年11月22日 (2006 - 11 - 22) 实施例1-6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 2072534 A1 (LANXESS INC) 2009年6月24日 (2009 - 06 - 24) 实施例1-31</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 3008077 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) 2016年4月20日 (2016 - 04 - 20) 实施例3-15</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 102481562 A (朗盛德国有限责任公司) 2012年5月30日 (2012 - 05 - 30) 实例1-60	1-10	X	CN 105294939 A (北京化工大学) 2016年2月3日 (2016 - 02 - 03) 实施例1-6	1-10	X	CN 1514852 A (拜尔公司) 2004年7月21日 (2004 - 07 - 21) 权利要求1-7和说明书第3页第16行到说明书第8页第29行	1-10	X	CN 1865304 A (中国石油天然气股份有限公司) 2006年11月22日 (2006 - 11 - 22) 实施例3	1-10	X	CN 1865305 A (中国石油天然气股份有限公司) 2006年11月22日 (2006 - 11 - 22) 实施例1-6	1-10	X	EP 2072534 A1 (LANXESS INC) 2009年6月24日 (2009 - 06 - 24) 实施例1-31	1-10	X	EP 3008077 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) 2016年4月20日 (2016 - 04 - 20) 实施例3-15	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 102481562 A (朗盛德国有限责任公司) 2012年5月30日 (2012 - 05 - 30) 实例1-60	1-10																								
X	CN 105294939 A (北京化工大学) 2016年2月3日 (2016 - 02 - 03) 实施例1-6	1-10																								
X	CN 1514852 A (拜尔公司) 2004年7月21日 (2004 - 07 - 21) 权利要求1-7和说明书第3页第16行到说明书第8页第29行	1-10																								
X	CN 1865304 A (中国石油天然气股份有限公司) 2006年11月22日 (2006 - 11 - 22) 实施例3	1-10																								
X	CN 1865305 A (中国石油天然气股份有限公司) 2006年11月22日 (2006 - 11 - 22) 实施例1-6	1-10																								
X	EP 2072534 A1 (LANXESS INC) 2009年6月24日 (2009 - 06 - 24) 实施例1-31	1-10																								
X	EP 3008077 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) 2016年4月20日 (2016 - 04 - 20) 实施例3-15	1-10																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年12月10日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年12月17日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>皋锋</p> <p>电话号码 62084462</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/118659

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102481562	A	2012年5月30日	KR	101405744	B1	2014年6月10日
				BR	112012004400	A2	2016年3月22日
				WO	2011023771	A1	2011年3月3日
				EP	2473279	B1	2014年4月2日
				JP	2013503226	A	2013年1月31日
				TW	201121997	A	2011年7月1日
				US	2013029069	A1	2013年1月31日
				KR	20120061946	A	2012年6月13日
				EP	2473279	A1	2012年7月11日
				SG	178464	A1	2012年4月27日
				CA	2771242	A1	2011年3月3日
				JP	5536890	B2	2014年7月2日
CN	105294939	A	2016年2月3日	CN	105294939	B	2018年8月3日
CN	1514852	A	2004年7月21日	DE	60219011	T3	2011年7月21日
				US	7772328	B2	2010年8月10日
				CA	2350280	A1	2002年12月12日
				EP	1401950	A1	2004年3月31日
				BR	0210349	A	2004年7月20日
				US	7919563	B2	2011年4月5日
				CN	1318493	C	2007年5月30日
				US	2010240848	A1	2010年9月23日
				KR	20040027517	A	2004年4月1日
				US	6780939	B2	2004年8月24日
				JP	2004300444	A	2004年10月28日
				JP	4468063	B2	2010年5月26日
				TW	1250167	B	2006年3月1日
				MX	PA03011205	A	2004年2月26日
				US	2008090970	A1	2008年4月17日
				DE	60219011	D1	2007年5月3日
				JP	2004529256	A	2004年9月24日
				US	2004236029	A1	2004年11月25日
				BR	0210349	B1	2013年10月1日
				US	7951875	B2	2011年5月31日
				EP	1754720	A2	2007年2月21日
				EP	1754720	A3	2008年2月27日
				KR	100825592	B1	2008年4月25日
				EP	1401950	B1	2007年3月21日
				JP	4753535	B2	2011年8月24日
				EP	1401950	B2	2010年12月29日
				HK	1068362	A1	2005年4月29日
				RU	2004100531	A	2005年6月20日
				US	2010240838	A1	2010年9月23日
				DE	60219011	T2	2007年12月6日
				US	2003088035	A1	2003年5月8日
				WO	02100941	A1	2002年12月19日
CN	1865304	A	2006年11月22日	无			
CN	1865305	A	2006年11月22日	CN	100376611	C	2008年3月26日
EP	2072534	A1	2009年6月24日	CN	101463102	A	2009年6月24日
				TW	I432468	B	2014年4月1日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/118659

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
		TW 200942556 A	2009年10月16日
		US 2009270562 A1	2009年10月29日
		EP 2075262 A1	2009年7月1日
		KR 20090065448 A	2009年6月22日
		CA 2645576 A1	2009年6月17日
		JP 2009144159 A	2009年7月2日
		US 7897695 B2	2011年3月1日
		JP 5393129 B2	2014年1月22日
		BR PI0805394 A2	2012年2月22日
		CN 101463102 B	2013年6月19日
		EP 2072534 B1	2014年1月29日
EP 3008077 A1	2016年4月20日	JP 6174794 B2	2017年8月2日
		US 2016122376 A1	2016年5月5日
		WO 2014198022 A1	2014年12月18日
		EP 3008077 B1	2017年8月9日
		WO 2014198658 A1	2014年12月18日
		JP 2016527194 A	2016年9月8日
		TW 201512207 A	2015年4月1日
		TW 1614257 B	2018年2月11日
		US 9802972 B2	2017年10月31日