



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102603928 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210022901. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 01. 11

C08C 19/08 (2006. 01)

C08C 19/02 (2006. 01)

(66) 本国优先权数据

201110005405. 0 2011. 01. 11 CN

(71) 申请人 赞南科技(上海)有限公司

地址 201108 上海市闵行区金都路 4299 号 1 幢 301 室

(72) 发明人 詹正云

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 薛琦 徐颖

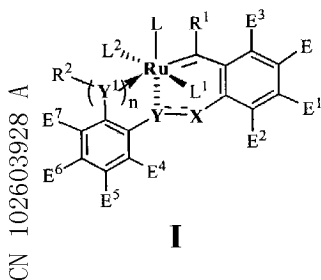
权利要求书 12 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54) 发明名称

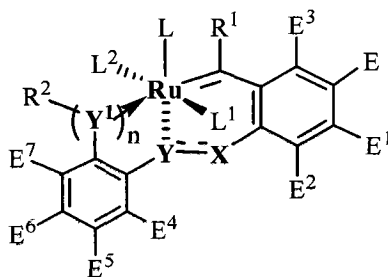
氢化丁腈橡胶制备方法及丁二烯类橡胶的降解和氢化方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氢化丁二烯类特种橡胶的制备方法,其包括下述步骤:在通式 I 所示的詹氏催化剂的作用下,使丁二烯类橡胶经降解反应以及氢化还原反应得氢化丁二烯类特种橡胶。本发明还提供了一种丁二烯类橡胶的降解反应,其同样为在如通式 I 所示的詹氏催化剂的作用下进行。本发明的制备方法克服了现有的各类催化剂不能同时适用于制备低门尼粘度和高门尼粘度的氢化丁二烯类特种橡胶的缺陷,从而提供了一种门尼粘度可控范围较宽(5-130)的高性能氢化丁二烯类特种橡胶的制备方法。本发明使用的催化剂既是橡胶降解的催化剂也是氢化还原的催化剂,避免了现有技术中需要分别两次添加不同催化活性的催化剂的工艺,方法简单、操作简便。



1. 一种丁二烯类橡胶的降解方法,其特征在于:其包括下述步骤:在通式 I 所示的詹氏催化剂的作用下,使丁二烯类橡胶经降解反应,得丁二烯类橡胶降解物;



I

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、 RCOO^- 或 ArO^- 阴离子;R 为 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 取代或未取代的烷基;Ar 为 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 取代或未取代的芳基;

$n = 0$ 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 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、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、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 $\text{R}_c\text{R}_d\text{N}^-$ 所示的基团;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 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;

R^1 为氢、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳氧基或取代或未取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂环基;

R^2 为氢、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷硫基、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基硅氧基、取代或未取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂环基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳氧基、醛基、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 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基的羰基、连接取代或未取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂环基的羰基或如式 $\text{R}_c\text{R}_d\text{N}^-$ 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 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 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;

E 为氢、卤素、硝基、腈基、亚砷基、砷基、醛基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷硫基、

C_1-C_{20} 烷基硅基、 C_1-C_{20} 烷基硅氧基、 C_2-C_{20} 杂环基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、连接 C_1-C_{20} 烷基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基的羰基、连接 C_2-C_{20} 杂环基的羰基、连接 C_1-C_{20} 烷氧基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳氧基的羰基、连接 C_6-C_{20} 杂环基氧基的羰基、氨基酰基、连接 C_1-C_{20} 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{20} 杂环基氨基的羰基、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、连接 C_1-C_{20} 烷基氨基的磺酰基、连接 C_6-C_{20} 芳基氨基的磺酰基、连接 C_2-C_{20} 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 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；

E^1 为氢、卤素、硝基、腈基、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷硫基、 C_1-C_{20} 烷基硅基、 C_1-C_{20} 烷基硅氧基、 C_2-C_{20} 杂环基、取代或未取代的氨基、氨基酰基、连接 C_1-C_{20} 烷基氨基的羰基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、亚砷基、砷基、醛基、连接 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 C_1-C_{20} 烷氧基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基氧基的羰基、连接 C_2-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} 芳基脲基或取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环基脲基；

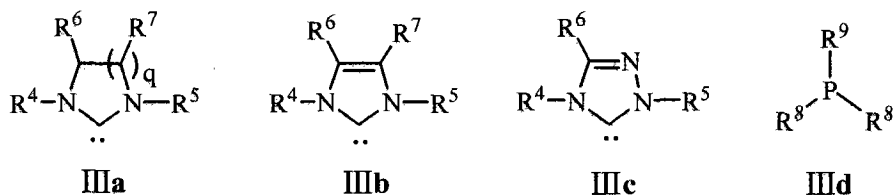
E^2 为氢、卤素、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷硫基、 C_1-C_{20} 烷基硅基、 C_1-C_{20} 烷基硅氧基、氨基酰基、连接 C_1-C_{20} 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{20} 杂环基氨基的羰基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、 C_2-C_{20} 杂环芳基、醛基、连接 C_1-C_{20} 烷基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基的羰基、连接 C_2-C_{20} 杂环基的羰基、连接 C_1-C_{20} 烷氧基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基氧基的羰基、连接 C_2-C_{20} 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 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；

E^3 为氢、卤素、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷硫基、 C_1-C_{20} 烷基硅氧基、 C_6-C_{20} 芳氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_2-C_{20} 杂环芳基、连接 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；

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} 烷基硅基、 C_1-C_{20} 烷基硅氧基、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。

2. 如权利要求 1 所述的丁二烯类橡胶的降解方法，其特征在于：在通式 I 中，所述的 L 为式 IIIa、IIIb、IIIc 或 IIId：



其中， $q = 1, 2$ 或 3 ； R^4 和 R^5 独立地为 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_1-C_{20} 杂环基、醛基、连接 C_1-C_{20} 烷基的羰基、甲酰胺基、 C_1-C_{20} 烷基甲酰胺基、脲基、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基脲基、磺酰胺基或 C_1-C_{20} 烷基磺酰胺基；

R^6 和 R^7 独立地为氢、 C_1-C_{20} 烷基、 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} 烷基硅氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、 C_2-C_{20} 杂环基、亚砷基、砷基、醛基、连接 C_1-C_{20} 烷基的羰基、连接 C_1-C_{20} 烷氧基的羰基、甲酰胺基、 C_1-C_{20} 烷基甲酰胺基、脲基、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基脲基、磺酰胺基、 C_1-C_{20} 烷基磺酰胺基、卤素、硝基或腈基；

R^8 和 R^9 独立地为取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基或 C_2-C_{20} 杂环基。

3. 如权利要求 2 所述的丁二烯类橡胶的降解方法，其特征在于：在所述的式 IIIa 中， $q = 1$ 或 2 ， R^4 和 R^5 均为所述芳基； R^6 和 R^7 均为氢。

4. 如权利要求 2 所述的丁二烯类橡胶的降解方法，其特征在于：所述 L 的结构式为式 IIIa，其中 $q = 1$ ， R^4 和 R^5 均为 $2, 4, 6-$ 三甲苯基， R^6 和 R^7 均为氢；或所述的 L 的结构式为式 IIId，其中 R^8 和 R^9 均为环己基。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的丁二烯类橡胶的降解方法，其特征在于：在所述通式 I 中，

$n = 0$ 或 1 ；

L^1 和 L^2 均为氯离子；

L 为 IIIa 或 IIId；其中， q 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 同权利要求 2 ~ 4 任一项所述；

$n = 1$ 时， Y^1 为氮、氧、硫、 CH_2 、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳氧基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环芳基、羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基亚胺基或如式 R_cR_dN- 所示的胺基；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} 芳基甲酰基或取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环基甲酰基；或者 Rc、Rd 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 C_1-C_{15} 烷氧基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳氧基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环芳基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 亚胺基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中，Rc 和 Rd 独立地为氢、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基甲酰基或取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基；或者 Rc、Rd 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；

R^1 为氢、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳氧基或取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基；

R^2 为氢、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷硫基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷硅氧基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、醛基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中，Rc 和 Rd 独立地为氢、甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基甲酰基或取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基；或者 Rc、Rd 和 N 原子连接成环；

E 为氢、卤素、硝基、腈基、亚砷基、砷基、醛基、 C_1-C_{15} 烷基、 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、 C_2-C_{15} 杂环基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、连接 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接 C_6-C_{15} 芳基的羰基、连接 C_2-C_{15} 杂环基的羰基、连接 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、氨基酰基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{15} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{15} 杂环基氨基的羰基、脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基脲基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中，Rc 和 Rd 独立地为氢、芳基、 C_2-C_{20} 杂环基、 C_1-C_{20} 烷基、甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、 C_6-C_{15} 芳基甲酰基、 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基磺酰基、 C_6-C_{20} 芳基磺酰基或 C_2-C_{20} 杂环基磺酰基；或者 Rc、Rd 和 N 原子连接成环；

E^1 为氢、卤素、硝基、砷基、 C_1-C_{15} 烷基、 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、 C_2-C_{15} 杂环基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、醛基、连接 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、氨基酰基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基、脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、连接 C_1-C_{15} 氨基的磺酰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中，Rc 和 Rd 独立地为氢、芳基、 C_2-C_{20} 杂环基、 C_1-C_{20} 烷基、甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、 C_6-C_{15} 芳基甲酰基、 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基磺酰基、 C_6-C_{20} 芳基磺酰基或 C_2-C_{20} 杂环基磺酰基；或者 Rc、Rd 和 N 原子连接成环；

E^2 为氢、卤素、 C_1-C_{15} 烷基、 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、 C_2-C_{15} 杂环芳基、醛基、连接 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、氨基酰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中，Rc 和 Rd 独立地为氢、 C_6-C_{15} 芳基、 C_2-C_{15} 杂环基、 C_1-C_{15} 烷基、甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、 C_6-C_{15} 芳基甲酰基或 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基；或者 Rc、Rd 和 N 原子连接成环；

E^3 为氢、卤素、 C_1-C_{15} 烷基、 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、 C_2-C_{15} 杂环芳基、连接 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、氨基酰基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、 C_6-C_{15} 芳基、 C_2-C_{15} 杂环基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基甲酰基或取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基甲酰基；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_{15} 烷基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基、氨基酰基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{15} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{15} 杂环基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基磺酰胺基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 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_{15} 杂环基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、 C_6-C_{15} 芳基甲酰基、 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基磺酰基或取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基磺酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环。

6. 如权利要求 5 所述的丁二烯类橡胶的降解方法，其特征在于：在所述通式 I 中，

$n = 1$ 时， Y^1 为氧、氮、羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基的羰基、氨基或取代或未取代的 C_1-C_8 氨基；

X 为氮、氧、次甲基、亚甲基或羰基；

Y 为氮、氧、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或未取代的 C_1-C_8 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 C_6-C_{12} 芳基、取代或未取代的 C_2-C_{12} 杂环基或取代或未取代的 C_1-C_8 烷基；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；

R^1 为氢或取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基；

R^2 为甲基、异丙基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基或取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基；

E 为氢、卤素、硝基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、连接 C_1-C_8 烷基的羰基、连接 C_1-C_8 烷氧基的羰基、连接 C_1-C_8 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{12} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{12} 杂环基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷基胺基的磺酰基；或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、 C_1-C_8 烷基、甲酰基、 C_1-C_8 烷基甲酰基、 C_6-C_{12} 芳基甲酰基、 C_2-C_{12} 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基磺酰基或取代或未取代的 C_2-C_{12} 杂环基磺酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环；

E^1 为氢、卤素、硝基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、连接 C_1-C_8 烷基氨基的羰基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、连接 C_1-C_8 烷氧基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、 C_6-C_{12} 芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、 C_1-C_8 烷基、甲酰基、 C_1-C_8 烷基甲酰基、 C_6-C_{12} 芳基甲酰基、 C_2-C_{12} 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基磺酰基或取代或未取代的 C_2-C_{12} 杂环基磺酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环；

E^2 为氢、卤素、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_2-C_{12} 杂环芳基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、 C_6-C_{12} 芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、 C_1-C_8 烷基、甲酰基、 C_1-C_8 烷基甲酰基、 C_6-C_{12} 芳基甲酰基或 C_2-C_{12} 杂环基甲酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环；

E^3 为氢、卤素、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、连接 C_1-C_8 烷氧基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、 C_6-C_{12} 芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基甲酰基或取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基甲酰基；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、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基氨基、甲酰胺基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基甲酰胺基、连接 C_1-C_8 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{12} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{12} 杂环基氨基的羰基、连接 C_1-C_8 烷氧基的羰基、磺酰胺基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 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_{12} 芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、 C_1-C_8 烷基、甲酰基、 C_1-C_8 烷基甲酰基、 C_6-C_{12} 芳基甲酰基、 C_2-C_{12} 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基磺酰基或取代或未取代的 C_2-C_{12} 杂环基磺酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环。

7. 如权利要求 6 所述的丁二烯类橡胶的降解方法，其特征在于：在所述通式 I 中，

L 为 IIIa，其中 $q = 1$ ， R^4 和 R^5 均为 2,4,6-三甲苯基， R^6 和 R^7 均为氢；或 L 为式 III d，其中 R^8 和 R^9 均为环己基或三环己基磷； L^1 和 L^2 均为氯；

$n = 0$ 或 1；

其中 $n = 1$ ， Y^1 为氧、羰基或 C_1-C_4 烷基氨基；

X 为羰基、 CH_2 、 CH 或苯甲基； Y 为氮、 NH 、 C_1-C_4 烷基氨基、 C_6-C_9 芳基氨基或 C_1-C_4 烷氧基； X 与 Y 为单键或双键；

R^1 为氢；

R^2 为 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基；

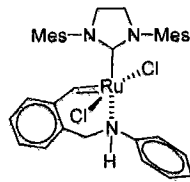
E 为卤素、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、 C_1-C_8 烷基氨基磺酰基或 C_6-C_{12} 芳基氨基磺酰基；

E^1 和 E^2 独立地为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基； E^3 为氢；

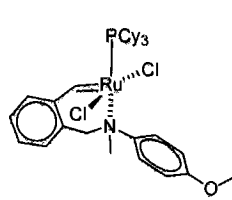
E^4 、 E^5 和 E^7 独立地为氢、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基；

E^6 为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_6 烷氧基。

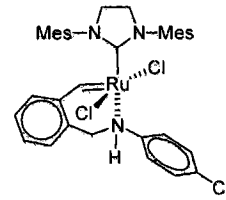
8. 如权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的丁二烯类橡胶的降解方法，其特征在于：所述的通式 I 选自下述化合物中的一种，较佳地为式 4ab 或式 4aa：



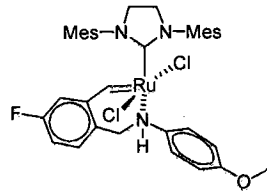
4a



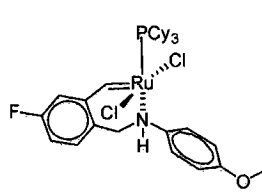
4b



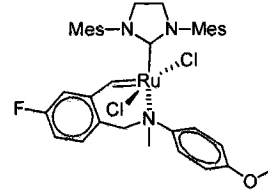
4c



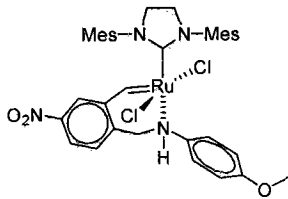
4d



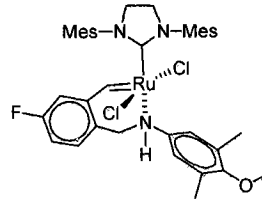
4e



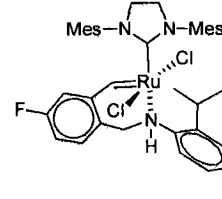
4f



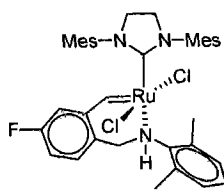
4g



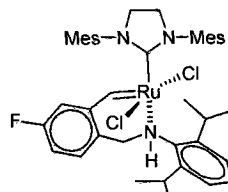
4h



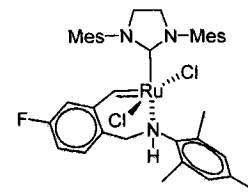
4j



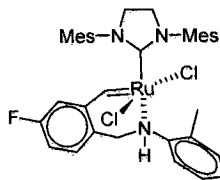
4k



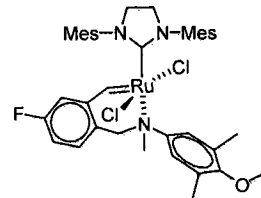
4m



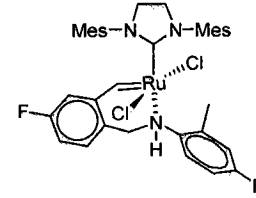
4n



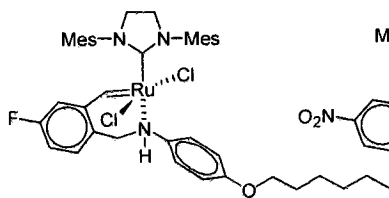
4p



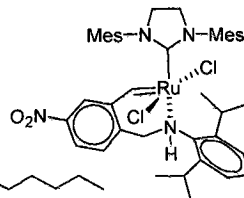
4q



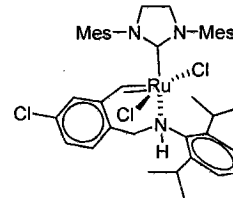
4r



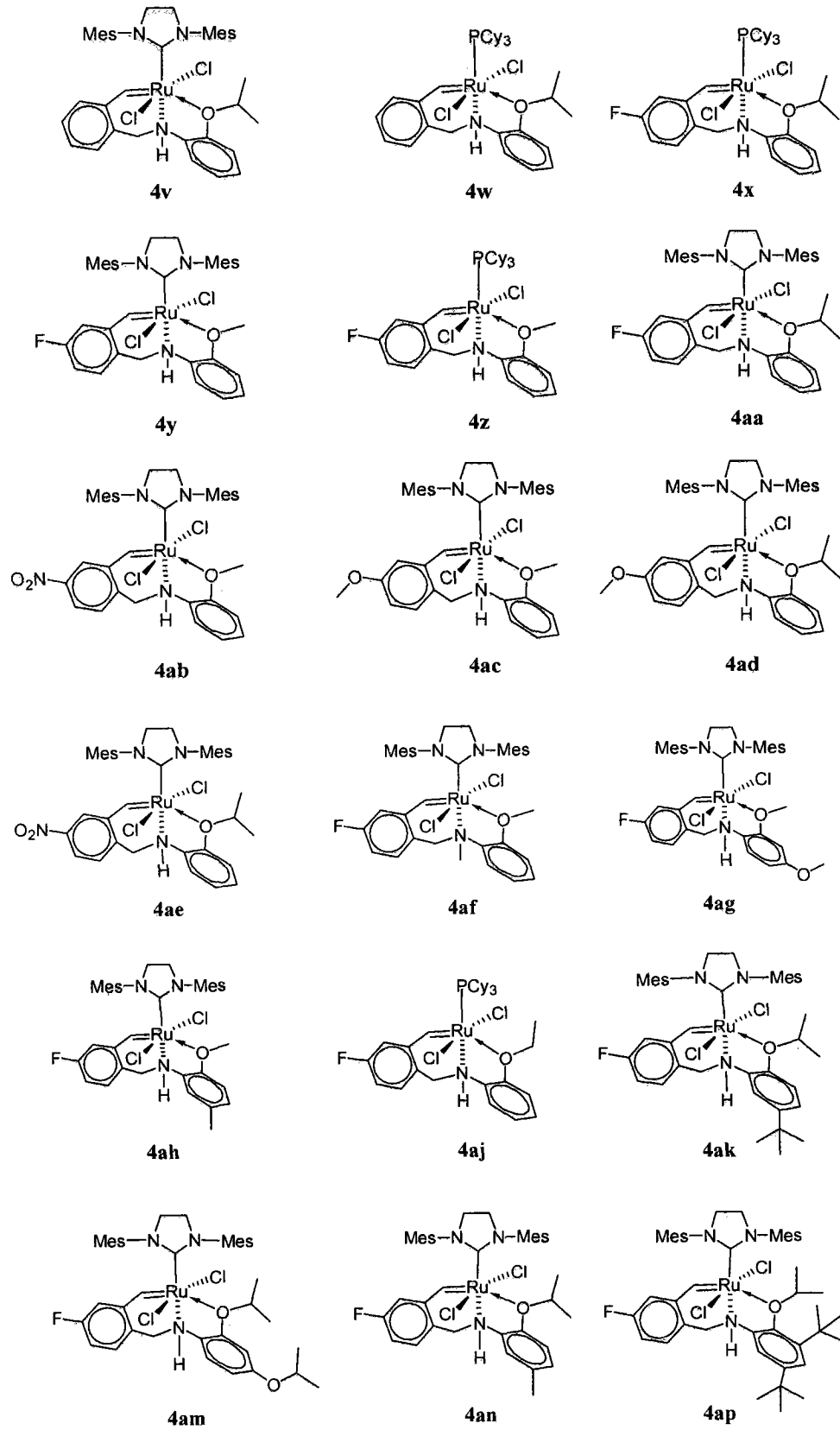
4s

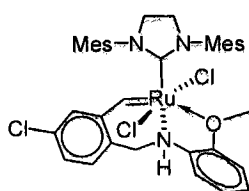


4t

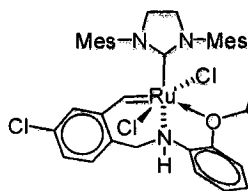


4u

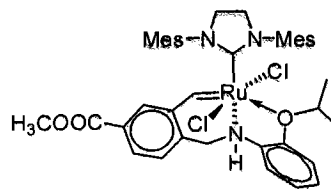




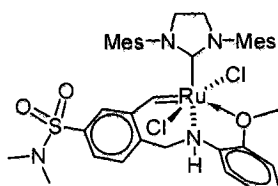
4aq



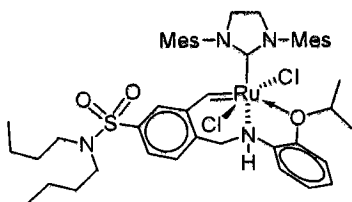
4ar



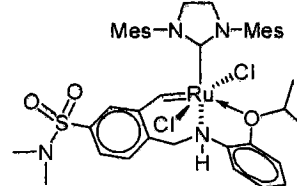
4as



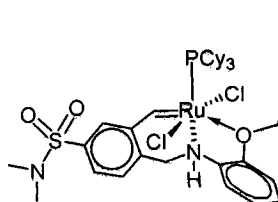
4at



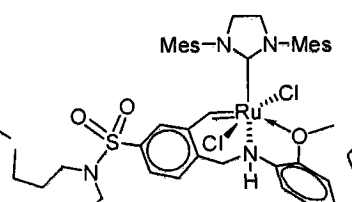
4au



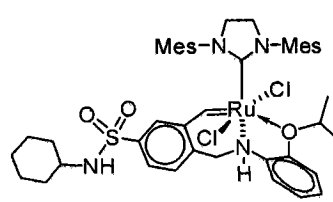
4av



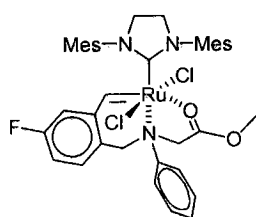
4aw



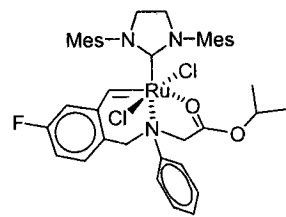
4ax



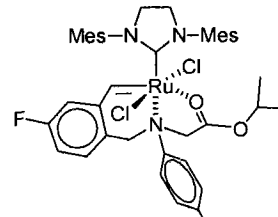
4ay



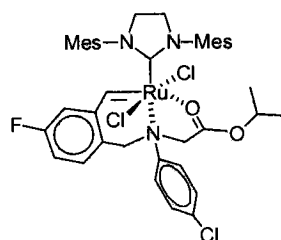
4ba



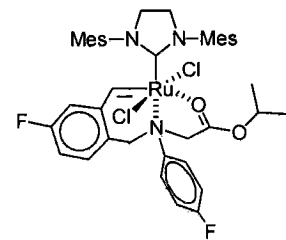
4bb



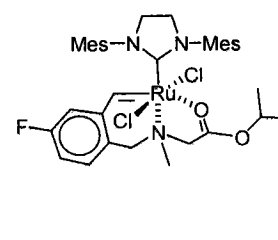
4bc



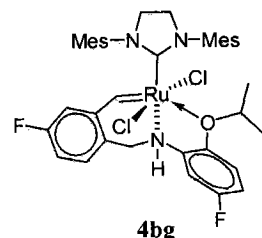
4bd



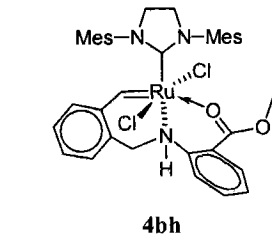
4be



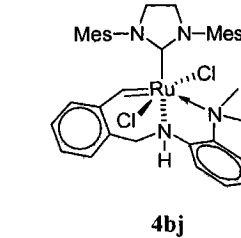
4bf



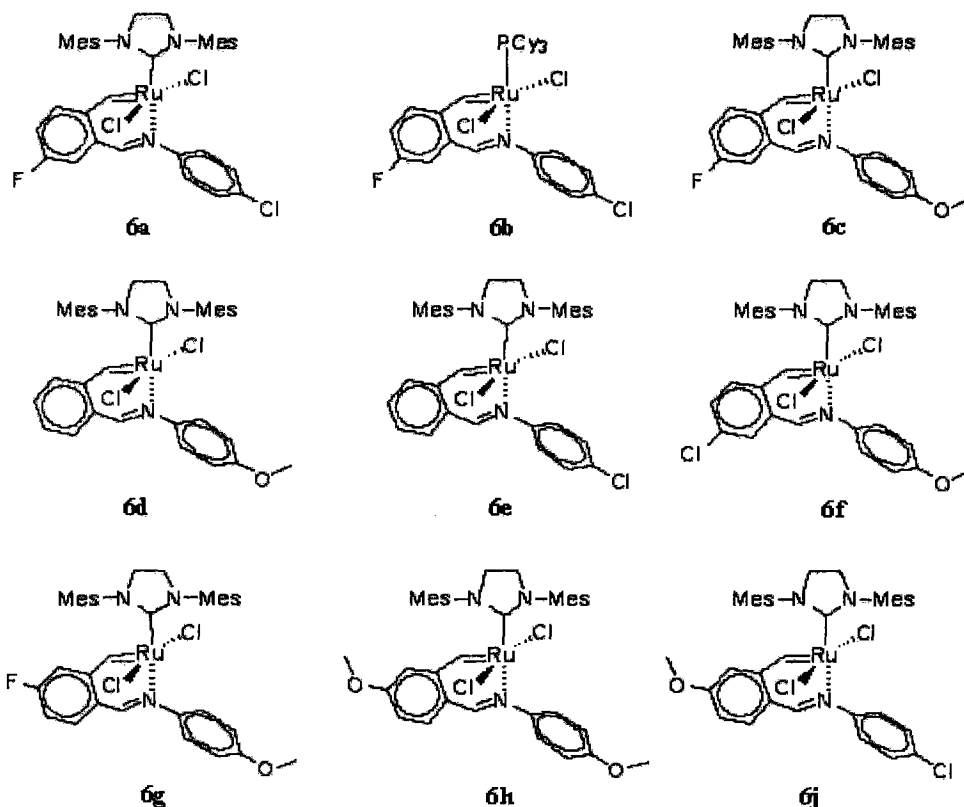
4bg



4bh

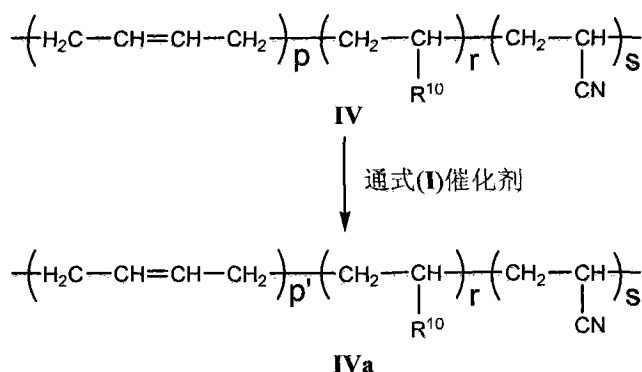


4bj



9. 如权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的丁二烯类橡胶的降解方法,其特征在于:所述的丁二烯类橡胶为丁腈橡胶、丁苯橡胶或丁基橡胶。

10. 如权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的丁二烯类橡胶的降解方法,其特征在于:所述的丁二烯类橡胶的降解方法按下述操作进行:在惰性气体保护下,在有机溶剂中,在所述詹氏催化剂的作用下,将丁二烯类橡胶进行降解反应得丁二烯类橡胶降解物;其中,所述丁二烯类橡胶较佳地为式 IV 所示的丁二烯类橡胶,所述的丁二烯类橡胶降解物较佳地为式 IVa 所示的丁二烯类橡胶降解物;



其中, R¹⁰ 为乙烯基、C₁-C₄ 烷基或 C₆-C₁₂ 芳基; p > p'; p = 600-15,000; p' = 500-12,000; r = 0-5000; s = 0-7500。

11. 如权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的丁二烯类橡胶的降解方法,其特征在于:所述通式 I 中詹氏催化剂的用量为所述丁二烯类橡胶质量的 0.005% - 0.1%,较佳地为 0.03% - 0.07% 或 0.007% - 0.05%。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的丁二烯类橡胶的降解方法,其特征在于:所述有机溶剂为三氯甲烷、二氯乙烷、苯、氯苯、二氯甲烷、甲苯和二甲苯中的一种或多种;较佳地为甲苯、

氯苯或三氯甲烷；所述有机溶剂的用量为 1000L 有机溶剂/50-200kg 丁二烯类橡胶，较佳地为 1000L 有机溶剂/80-120kg 丁二烯类橡胶。

13. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的丁二烯类橡胶的降解方法，其特征在于：所述降解反应的反应温度为 20-150℃，较佳地为 50-140℃；所述降解反应的反应时间为 0.5-10 小时，较佳地为 1-6 小时。

14. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的丁二烯类橡胶的降解方法，其特征在于：所述降解反应的反应温度为 30-130℃，较佳地为 40-120℃；所述降解反应的反应时间为 0.5-10 小时，较佳地为 1-6 小时。

15. 一种氢化丁二烯类橡胶的制备方法，其特征在于：其包括下述步骤：在通式 I 中詹氏催化剂的作用下，使丁二烯类橡胶经降解反应以及氢化还原反应得氢化丁二烯类橡胶；其中，所述的通式 I 中詹氏催化剂同权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的詹氏催化剂；所述的丁二烯类橡胶较佳地同权利要求 9 或 10 所述的丁二烯类橡胶。

16. 如权利要求 15 所述的氢化丁二烯类橡胶的制备方法，其特征在于：所述氢化丁二烯类橡胶的具体制备操作采用下述方案一或方案二进行：

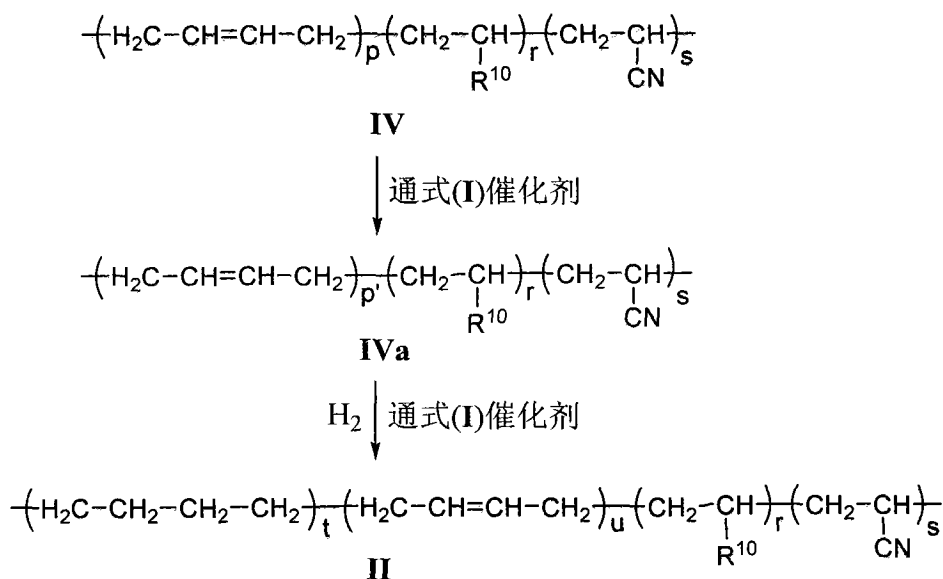
方案一：其包括下述步骤：

在惰性气体保护下，在有机溶剂中，加入通式 I 中所述詹氏催化剂，将所述丁二烯类橡胶进行降解反应得丁二烯类橡胶降解物；再通入氢气，使所述丁二烯类橡胶降解物发生氢化还原反应，得氢化丁二烯类橡胶；

方案二：其包括下述步骤：

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者之后加入通式 I 中所述詹氏催化剂，使所述丁二烯类橡胶经降解反应得丁二烯类橡胶降解物的同时使所述丁二烯类橡胶降解物发生氢化还原反应得氢化丁二烯类橡胶。

17. 如权利要求 16 所述的氢化丁二烯类橡胶的制备方法，其特征在于：所述丁二烯类橡胶为式 IV 所示的丁二烯类橡胶；所述丁二烯类橡胶降解物为式 IVa 所示的丁二烯类橡胶降解物；所述氢化丁二烯类橡胶为式 II 所示的氢化丁二烯类橡胶；



其中， R^{10} 为乙烯基、 C_1 - C_4 烷基或 C_6 - C_{12} 芳基； $p > p'$ ， $p' \geq (t+u)$ ； $p = 600-15,000$ ； $p' = 500-12,000$ ； $r = 0-5000$ ； $s = 0-7500$ ； $t = 400-10,000$ ； $u = 10-100$ 。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的氢化丁二烯类橡胶的制备方法,其特征在于:方案一中,所述降解反应的温度为 20-150℃,较佳地为 30-130℃,更佳地为 40-120℃,最佳地为 50-90℃;所述氢化还原反应的温度为 20-175℃,较佳地为 20-150℃,更佳地为 30-150℃,最佳地为 130-145℃;方案二中,所述反应的温度为 20-175℃,较佳地为 20-150℃,更佳地为 130-145℃。

19. 如权利要求 16 或 17 所述的氢化丁二烯类橡胶的制备方法,其特征在于:方案一中,所述降解反应的温度为 20-150℃,较佳地为 30-130℃,更佳地为 40-120℃,最佳地为 50-90℃;所述氢化还原反应的温度为 20-175℃,较佳地为 30-175℃,更佳地为 60-165℃,最佳地为 130-155℃;方案二中,所述反应的温度为 20-175℃,较佳地为 30-175℃,更佳地为 130-155℃。

20. 如权利要求 15 ~ 19 中任一项所述的氢化丁二烯类橡胶的制备方法,其特征在于:所述通式 I 中詹氏催化剂的用量为所述丁二烯类橡胶质量的 0.005% -0.1%,较佳地为 0.03% -0.07% 或 0.007% -0.05%。

21. 如权利要求 16 ~ 20 中任一项所述的氢化丁二烯类橡胶的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂为三氯甲烷、二氯乙烷、苯、氯苯、二氯甲烷、甲苯和二甲苯中的一种或多种;较佳地为甲苯、氯苯或三氯甲烷;所述有机溶剂的用量为 1000L 有机溶剂/50-200kg 丁二烯类橡胶,较佳地为 1000L 有机溶剂/80-120kg 丁二烯类橡胶。

22. 如权利要求 15 ~ 21 中任一项所述的氢化丁二烯类橡胶的制备方法,其特征在于:所述氢气的用量为使反应体系的压力达到 2.0-15MPa,较佳地为 4-9MPa,更佳地为 5-8MPa。

23. 如权利要求 15 ~ 22 中任一项所述的氢化丁二烯类橡胶的制备方法,其特征在于:所述氢化丁二烯类橡胶的制备方法在小分子烯烃的存在下进行,该小分子烯烃为 C₂-C₁₅ 的烯烃;优选为乙烯、丙烯、3-氟-1-丙烯、3-氯-1-丙烯、3-羟基-1-丙烯、苯乙烯、1-己烯、1-辛烯或环辛烯。

氢化丁腈橡胶制备方法及其二烯类橡胶的降解和氢化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一类氢化丁二烯类橡胶的制备方法,本发明还涉及丁二烯类橡胶的降解和氢化方法。

背景技术

[0002] 氢化丁腈橡胶 (HNBR) 是一种含 15-55% 丙烯腈单元 (侧链为腈基“CN”) 的氢化丁二烯类橡胶,是丁腈橡胶 (NBR, 含有 15-55% 丙烯腈单元和 45-85% 丁二烯单元共聚而成) 通过其中不饱和碳碳双键的选择性催化加氢而制备的一类特种橡胶,具有很好的耐油性、耐热性、耐臭氧性和耐化学性,并且具有很好的稳定性、更高的耐磨性和更好的机械加工性能等优点。目前,采用 HNBR 加工生产的制品在机动车、石油开采加工、电气、机械工程和造船等领域得到广泛的应用,其中包括但不限于汽车同步带、V 带和多楔带、隔振器、管道密封件、密封圈、耐热管、电缆护套、支撑垫、机械工程配件 (轮子、辘子)、油田钻井保护箱和无纺布纤维用的粘合剂等。

[0003] 至今为止,全球 HNBR 的主要生产厂商只有日本的 Zeon 和德国的 Lanxess 二家,HNBR 产品的门尼粘度一般为 55 到 105,分子量为 200,000 到 500,000,含“C=C”剩余双键 (RDB) 含量为 1 至 18% (根据 IR 光谱和 ¹HNMR 氢谱测定,即氢化度为 82-99%)。

[0004] 过去 30 多年以来,由 NBR 在溶液中通过加氢法制备 HNBR 时,通常以贵金属钯、铑等为催化剂,用氢气在高压 (5-15MPa) 和高温 (70-150℃) 条件下进行催化加氢反应。由于 NBR 分子链上的丙烯腈含量决定了它的耐油性能,所以氢化还原时只对 NBR 中烯烃单元的碳碳双键进行选择性的加氢还原,并不氢化还原 NBR 侧链的腈基 (C≡N)。目前这种加氢法主要选用均相配位催化剂和非均相载体催化剂。非均相载体催化剂是以碳为载体的 Pd/C 催化剂,这种催化剂的选择性高,氢化率最高达 95.6%,但搅拌时炭黑易凝聚成块而存在于 HNBR 中,对其硫化特性会产生不良影响。瑞翁选用了固载的 Pd/SiO₂ 催化剂,已实现了工业化。均相配位催化剂目前常见的有三种:钯催化剂、铑催化剂和钌催化剂。但 2006 年以前主要用钯催化剂和铑催化剂进行均相或非均相加氢的方法,只能得到门尼粘度较高 (55-130) 的 HNBR,不能得到门尼粘度较低 (5-55) 而分子结构不变的 HNBR。其原因主要有二方面:(1)NBR 本身生产的分子量大小 (门尼粘度高低) 范围的限制决定了 HNBR 产品的门尼粘度范围不可能太低;(2) 从 NBR 加氢还原得到 HNBR 时,门尼粘度升高,其比率通常为大约为 2,具体数值取决于 NBR 的加氢程度 (氢化度) 和原料分子量及其腈基 (C≡N) 含量等因素。

[0005] 原则上,具有较低分子量和较低门尼粘度的 HNBR 具有更好的可加工性。门尼粘度较高的 HNBR 在应用加工时有一定的难度和局限性,并且在耐低温性能方面也有局限性。为此,使用过渡金属催化的烯烃易位复分解反应作为一种新的合成方法得到了高度的重视,尤其是 1990 年以来发明的 W 和 Ru 催化剂,更尤其是以 Grubbs 为代表的稳定性较好的 Ru 催化剂 (Grubbs 第二代催化剂),可以使 NBR 中不饱和“C=C”双键“断裂”而降解成分子量分布更窄、链长更“均匀化”的 NBR 产物,并且使其多分散性减小,还可以提高硫化橡胶的物理性能和提供更好的加工特性。

[0006] 2007 年以后,德国 Lanxess 采用美国的 Grubbs 催化剂和 Hoveyda 类型的钌催化剂,可以由 NBR 进行催化降解和加氢制备门尼粘度较低 (5-35) 的 NBR 和 HNBR (有关文献:: WO2002100941、WO2005080456、PCT/CA02/00965、CN1511855A 和 CN1514852A),其缺点是 Grubbs 催化剂和 Hoveyda 类型的钌催化剂降解活性较高,一步法同时高压加氢还原只能得到门尼粘度较低 (5-35) 的 HNBR,无法用 Grubbs 催化剂和 Hoveyda 类型的钌催化剂通过一步法制备门尼粘度在正常范围内 (50-100) 的 HNBR,必须另加其它铑 (Rh) 或钯 (P) 催化剂进行加氢还原反应才能得到高门尼粘度和高氢化度的 HNBR。

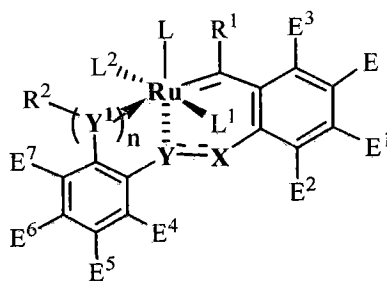
发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题在于克服了现有的各类催化剂不能同时适用于制备低门尼粘度和高门尼粘度的氢化丁腈橡胶的缺陷,如以 Grubbs 为代表的 Ru 催化剂不能制备中高档门尼粘度 (ML1+4 ;100℃) 为 55-110 的氢化丁腈橡胶,钯、铑等催化剂不能制备低门尼粘度 (ML1+4 ;100℃) 为 5-55 的氢化丁二烯类橡胶的局限性,从而提供了一种门尼粘度可控范围较宽 (ML1+4 ;100℃) 为 5-130 的高性能氢化丁二烯类橡胶的制备方法。本发明的制备方法通过控制反应条件可以得到分子量分布较窄,而且门尼粘度在较宽范围内可以按需要进行控制的多用途氢化丁二烯类特种橡胶产品。

[0008] 本发明通过下述技术方案解决上述技术问题:

[0009] 本发明的目的之一在于提供了一种丁二烯类橡胶的降解方法,其包括下述步骤:在通式 I 所示的詹氏催化剂 (Zhan Catalysts) 的作用下,使丁二烯类橡胶经降解反应,得丁二烯类橡胶降解物;该通式 I 在 CN200910175790.6、US12684410 和 PCT/CN2009/076226 中皆有记载;

[0010]



I

[0011] 在通式 I 中:L 为一种给电子的络合物配体;

[0012] L^1 和 L^2 独立地为卤素、 $RCOO^-$ 或 ArO^- 阴离子;R 为 C_1-C_6 取代或未取代的烷基;Ar 为 C_6-C_{10} 取代或未取代的芳基;

[0013] $n = 0$ 或 1 ;

[0014] $n = 1$ 时, Y^1 独立地为氮、氧、硫、 CH_2 、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、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、取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环芳基、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_1-C_{20} 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或未取代的 C_1-C_{20} 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 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} 芳基甲酰基或取代或未取代

的 C_2-C_{20} 杂环基甲酰基 ; 或者 Rc、Rd 和 N 原子连接成环 ;

[0015] X 为氮、氧、硫、CH、 CH_2 或羰基 ;

[0016] Y 为氮、氧、CH、亚甲基、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷氧基、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、取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环芳基、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_1-C_{20} 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基亚胺基或如式 R_cR_dN- 所示的基团 ; 其中, Rc 和 Rd 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} 芳基甲酰基或取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环基甲酰基 ; 或者 Rc、Rd 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 ;

[0017] R^1 为氢、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、取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳氧基或取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环基 ;

[0018] R^2 为氢、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、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷硫基、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基硅氧基、取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环基、取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、醛基、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} 杂环基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团 ; 其中, Rc 和 Rd 独立地为氢、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} 芳基甲酰基或取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环基甲酰基 ; 或者 Rc、Rd 和 N 原子连接成环 ;

[0019] E 为氢、卤素、硝基、腈基、亚砷基、砷基、醛基、 C_1-C_{20} 烷基、 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} 烷基硅氧基、 C_2-C_{20} 杂环基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、连接 C_1-C_{20} 烷基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基的羰基、连接 C_2-C_{20} 杂环基的羰基、连接 C_1-C_{20} 烷氧基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳氧基的羰基、连接 C_6-C_{20} 杂环基氧基的羰基、氨基酰基、连接 C_1-C_{20} 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{20} 杂环基氨基的羰基、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、连接 C_1-C_{20} 烷基氨基的磺酰基、连接 C_6-C_{20} 芳基氨基的磺酰基、连接 C_2-C_{20} 杂环基氨基的磺酰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团 ; 其中, Rc 和 Rd 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 Rc、Rd 和 N 原子连接成环 ;

[0020] E^1 为氢、卤素、硝基、腈基、 C_1-C_{20} 烷基、 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} 烷基硅氧基、 C_2-C_{20} 杂环基、取代或未取代的氨基、氨基酰基、连接 C_1-C_{20} 烷基氨基的羰基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、亚砷基、砷基、醛基、连接 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 C_1-C_{20} 烷氧基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基氧基的羰基、连接 C_2-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} 芳基脲基或取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环基脲基 ;

[0021] E^2 为氢、卤素、 C_1-C_{20} 烷基、 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} 烷基硅氧基、氨基酰基、连接 C_1-C_{20} 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{20} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{20} 杂环

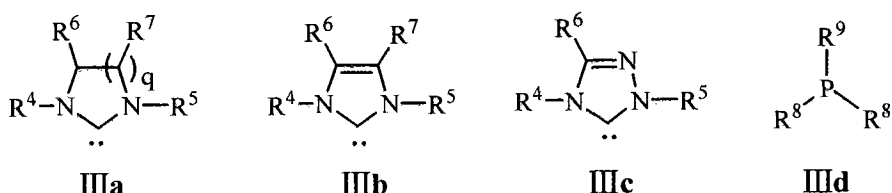
基氨基的羰基、C₆-C₂₀ 芳基、C₆-C₂₀ 芳氧基、C₂-C₂₀ 杂环芳基、醛基、连接 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基的羰基、连接 C₁-C₂₀ 烷氧基的羰基、连接 C₆-C₂₀ 芳氧基的羰基、连接 C₂-C₂₀ 杂环基氧基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中，R_c 和 R_d 独立地为氢、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基甲酰基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基甲酰基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 杂环基甲酰基、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；

[0022] 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；

[0023] E⁴、E⁵、E⁶ 和 E⁷ 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 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。

[0024] 本发明中，通式 I 中所述的 L 较佳地为式 IIIa、IIIb、IIIc 或 IIId：

[0025]



[0026] 其中，q = 1、2 或 3；R⁴ 和 R⁵ 独立地为 C₁-C₂₀ 烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 杂环基、醛基、连接 C₁-C₂₀ 烷基的羰基、甲酰胺基、C₁-C₂₀ 烷基甲酰胺基、脲基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基脲基、磺酰胺基或 C₁-C₂₀ 烷基磺酰胺基；

[0027] R⁶ 和 R⁷ 独立地为氢、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、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基、 C_2-C_{20} 杂环基、亚砷基、砷基、醛基、连接 C_1-C_{20} 烷基的羰基、连接 C_1-C_{20} 烷氧基的羰基、甲酰胺基、 C_1-C_{20} 烷基甲酰胺基、脲基、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基脲基、磺酰胺基、 C_1-C_{20} 烷基磺酰胺基、卤素、硝基或腈基；

[0028] R^8 和 R^9 独立地为取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基或 C_2-C_{20} 杂环基。

[0029] 较佳地，在所述的式 IIIa 中， $q = 1$ 或 2 ， R^4 和 R^5 均为所述芳基； R^6 和 R^7 均为氢。

[0030] 在本发明一更佳的实施方式中，所述 L 的结构式为式 IIIa，其中 $q = 1$ ， R^4 和 R^5 均为 $2,4,6$ -三甲苯基， R^6 和 R^7 均为氢；或所述的 L 的结构式为式 IIIId，其中 R^8 和 R^9 均为环己基。

[0031] 在本发明另一较佳的实施方式中，在所述通式 I 中，

[0032] $n = 0$ 或 1 ；

[0033] L^1 和 L^2 均为氯离子；

[0034] L 为 IIIa 或 IIIId；其中， q 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 同前述；

[0035] $n = 1$ 时， Y^1 为氮、氧、硫、 CH_2 、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳氧基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环芳基、羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基亚胺基或如式 R_cR_dN- 所示的胺基；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} 芳基甲酰基或取代或未取代的 C_2-C_{20} 杂环基甲酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环；

[0036] X 为氮、氧、硫、CH、 CH_2 或羰基；

[0037] Y 为氮、氧、CH、亚甲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳氧基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环芳基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 亚胺基；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_{15} 芳基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基甲酰基或取代或未取代的 C_2-C_{15} 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；

[0038] R^1 为氢、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳氧基或取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基；

[0039] R^2 为氢、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷硫基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷硅氧基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、醛基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基甲酰基或取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环；

[0040] E 为氢、卤素、硝基、腈基、亚砷基、砷基、醛基、 C_1-C_{15} 烷基、 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、 C_2-C_{15} 杂环基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、连接 C_1-C_{15}

烷基的羰基、连接 C_6-C_{15} 芳基的羰基、连接 C_2-C_{15} 杂环基的羰基、连接 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、氨基酰基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{15} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{15} 杂环基氨基的羰基、脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基脲基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、芳基、 C_2-C_{20} 杂环基、 C_1-C_{20} 烷基、甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、 C_6-C_{15} 芳基甲酰基、 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基磺酰基、 C_6-C_{20} 芳基磺酰基或的 C_2-C_{20} 杂环基磺酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环；

[0041] E^1 为氢、卤素、硝基、砜基、 C_1-C_{15} 烷基、 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、 C_2-C_{15} 杂环基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、醛基、连接 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、氨基酰基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基、脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、连接 C_1-C_{15} 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、芳基、 C_2-C_{20} 杂环基、 C_1-C_{20} 烷基、甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、 C_6-C_{15} 芳基甲酰基、 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基磺酰基、 C_6-C_{20} 芳基磺酰基或 C_2-C_{20} 杂环基磺酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环；

[0042] E^2 为氢、卤素、 C_1-C_{15} 烷基、 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、 C_2-C_{15} 杂环芳基、醛基、连接 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、氨基酰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、 C_6-C_{15} 芳基、 C_2-C_{15} 杂环基、 C_1-C_{15} 烷基、甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、 C_6-C_{15} 芳基甲酰基或 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环；

[0043] E^3 为氢、卤素、 C_1-C_{15} 烷基、 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_6-C_{15} 芳氧基、 C_2-C_{15} 杂环芳基、连接 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、氨基酰基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团；其中， R_c 和 R_d 独立地为氢、 C_6-C_{15} 芳基、 C_2-C_{15} 杂环基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基甲酰基或取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基甲酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环；

[0044] E^4 、 E^5 、 E^6 和 E^7 独立地为氢、卤素、硝基、腈基、亚砜基、砜基、醛基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基、 C_1-C_{15} 烷硫基、 C_1-C_{15} 烷硅基、 C_1-C_{15} 烷硅氧基、取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基、氨基酰基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{15} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{15} 杂环基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷氧基的羰基、脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基脲基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基磺酰胺基、连接 C_1-C_{15} 烷基氨基的磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 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_{15} 杂环基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基、甲酰基、 C_1-C_{15} 烷基甲酰基、 C_6-C_{15} 芳基甲酰基、 C_2-C_{15} 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_{15} 烷基磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{15} 芳基磺酰基或取代或未取代的 C_2-C_{15} 杂环基磺酰基；或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环。

[0045] 更佳的，在所述通式 I 中，

[0046] $n = 1$ 时， Y^1 为氧、氮、羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基的羰基、氨基或取代或未取代的 C_1-C_8 氨基；

[0047] X 为氮、氧、次甲基、亚甲基、羰基； Y 为氮、氧、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基的羰基、亚氨基、取代或

未取代的 C_1-C_8 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 C_6-C_{12} 芳基、取代或未取代的 C_2-C_{12} 杂环基或取代或未取代的 C_1-C_8 烷基 ; 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 ;

[0048] R^1 为氢或取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基 ;

[0049] R^2 为甲基、异丙基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基或取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基 ;

[0050] E 为氢、卤素、硝基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、连接 C_1-C_8 烷基的羰基、连接 C_1-C_8 烷氧基的羰基、连接 C_1-C_8 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{12} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{12} 杂环基氨基的羰基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷基胺基的磺酰基 ; 或如式 R_cR_dN- 所示的基团 ; 其中, R_c 和 R_d 独立地为氢、芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、 C_1-C_8 烷基、甲酰基、 C_1-C_8 烷基甲酰基、 C_6-C_{12} 芳基甲酰基、 C_2-C_{12} 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基磺酰基或取代或未取代的 C_2-C_{12} 杂环基磺酰基 ; 或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环 ;

[0051] E^1 为氢、卤素、硝基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、连接 C_1-C_8 烷基氨基的羰基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、连接 C_1-C_8 烷氧基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团 ; 其中, R_c 和 R_d 独立地为氢、 C_6-C_{12} 芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、 C_1-C_8 烷基、甲酰基、 C_1-C_8 烷基甲酰基、 C_6-C_{12} 芳基甲酰基、 C_2-C_{12} 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基磺酰基或取代或未取代的 C_2-C_{12} 杂环基磺酰基 ; 或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环 ;

[0052] E^2 为氢、卤素、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_2-C_{12} 杂环芳基、连接取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团 ; 其中, R_c 和 R_d 独立地为氢、 C_6-C_{12} 芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、 C_1-C_8 烷基、甲酰基、 C_1-C_8 烷基甲酰基、 C_6-C_{12} 芳基甲酰基或 C_2-C_{12} 杂环基甲酰基 ; 或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环 ;

[0053] E^3 为氢、卤素、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、连接 C_1-C_8 烷氧基的羰基或如式 R_cR_dN- 所示的基团 ; 其中, R_c 和 R_d 独立地为氢、 C_6-C_{12} 芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基、甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基甲酰基或取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基甲酰基 ; 或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环 ;

[0054] E^4 、 E^5 、 E^6 和 E^7 独立地为氢、卤素、硝基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷氧基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基氨基、甲酰胺基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基甲酰胺基、连接 C_1-C_8 烷基氨基的羰基、连接 C_6-C_{12} 芳基氨基的羰基、连接 C_2-C_{12} 杂环基氨基的羰基、连接 C_1-C_8 烷氧基的羰基、磺酰胺基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 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_{12} 芳基、 C_2-C_{12} 杂环基、 C_1-C_8 烷基、甲酰基、 C_1-C_8 烷基甲酰基、 C_6-C_{12} 芳基甲酰基、 C_2-C_{12} 杂环基甲酰基、取代或未取代的 C_1-C_8 烷基磺酰基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基磺酰基或取代或未取代的 C_2-C_{12} 杂环基磺酰基 ; 或者 R_c 、 R_d 和 N 原子连接成环。

[0055] 在本发明一较佳的实施方式中, 在所述通式 I 中,

[0056] L 为 IIIa, 其中 $q = 1$, R^4 和 R^5 均为 2, 4, 6- 三甲苯基, R^6 和 R^7 均为氢 ; 或 L 为式 IIIId, 其中 R^8 和 R^9 均为环己基或三环己基磷 ; L^1 和 L^2 均为氯 ;

[0057] $n = 0$ 或 1 ; 其中 $n = 1$, Y^1 为氧、羰基或 C_1-C_4 烷基氨基 ;

[0058] X 为羰基、 CH_2 、 CH 或苯甲基 ; Y 为氮、 NH 、 C_1-C_4 烷基氨基、 C_6-C_9 芳基氨基、 C_1-C_4 烷

氧基;X与Y为单键或双键;

[0059] R^1 为氢; R^2 为 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基;

[0060] E 为卤素、硝基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、 C_1-C_8 烷基氨基磺酰基或 C_6-C_{12} 芳基氨基磺酰基;

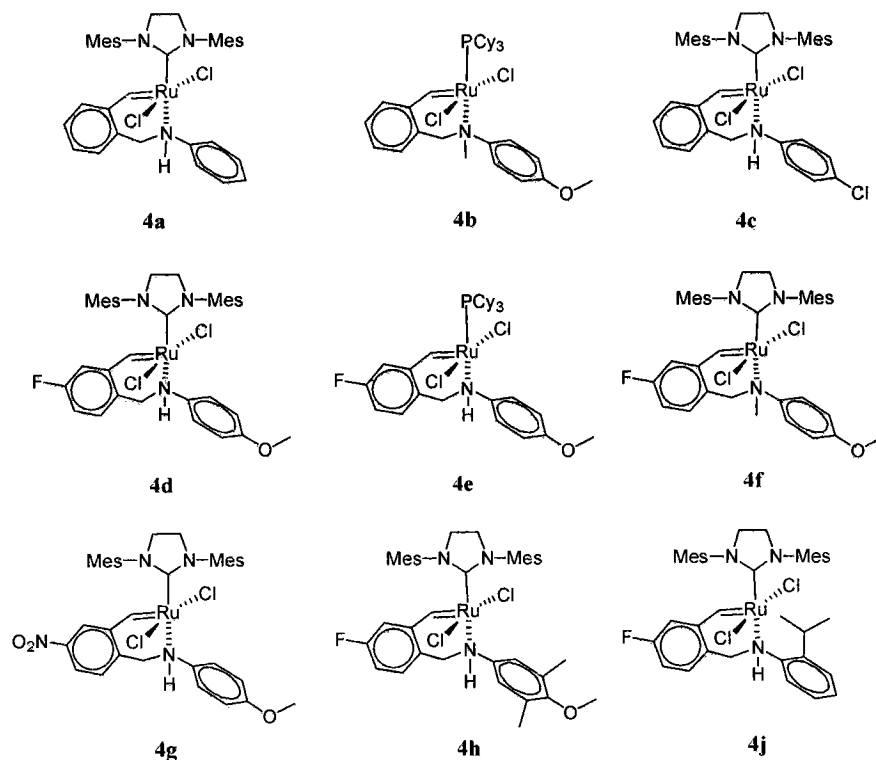
[0061] E^1 和 E^2 独立地为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基; E^3 为氢;

[0062] E^4 、 E^5 和 E^7 独立地为氢、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基;

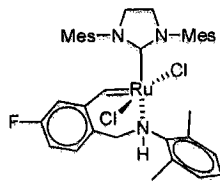
[0063] E^6 为氢、卤素、 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_6 烷氧基。

[0064] 在本发明一更佳的实施方式中,所述的通式 I 选自下述化合物中的一种:

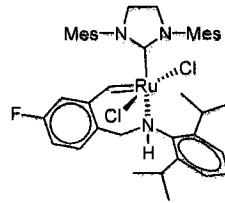
[0065]



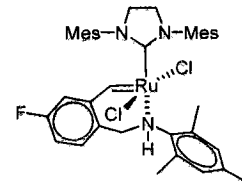
[0066]



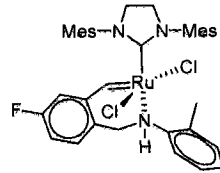
4k



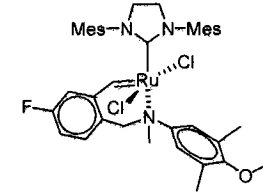
4m



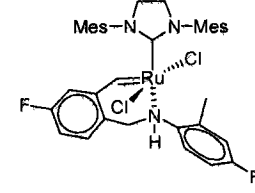
4n



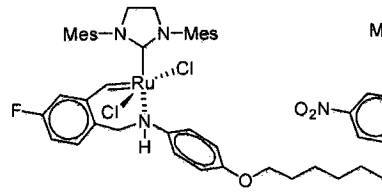
4p



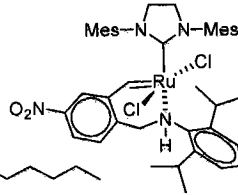
4q



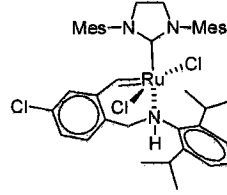
4r



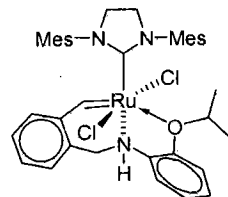
4s



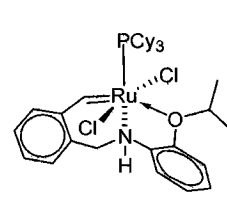
4t



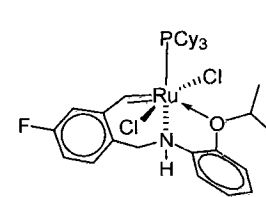
4u



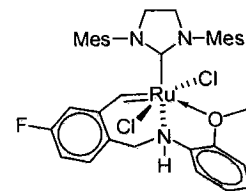
4v



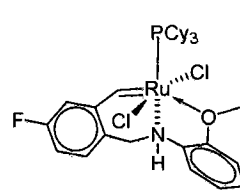
4w



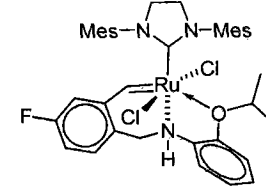
4x



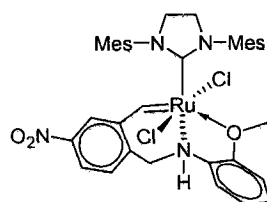
4y



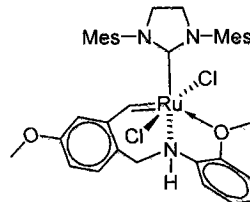
4z



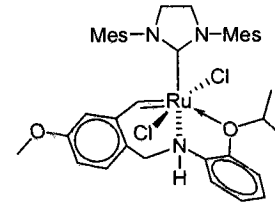
4aa



4ab

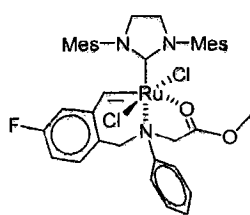


4ac

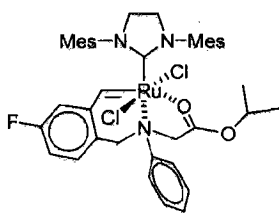


4ad

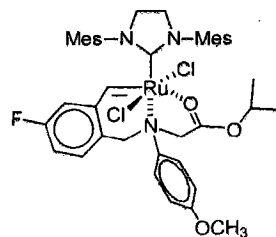
[0067]



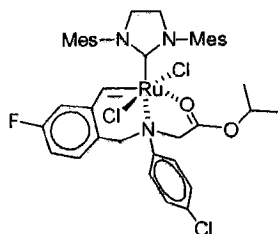
4ba



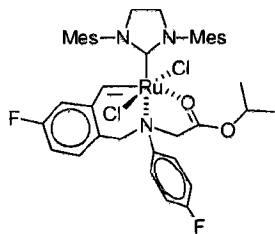
4bb



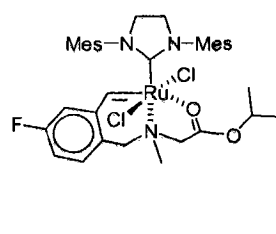
4bc



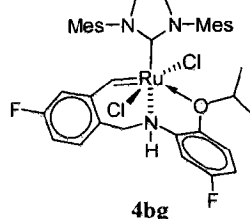
4bd



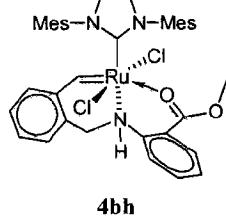
4be



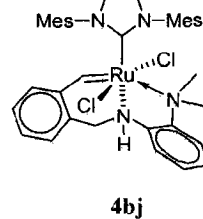
4bf



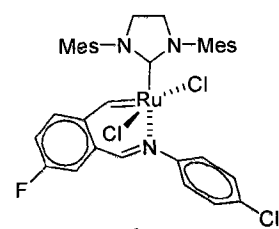
4bg



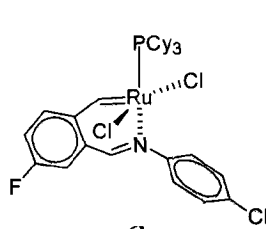
4bh



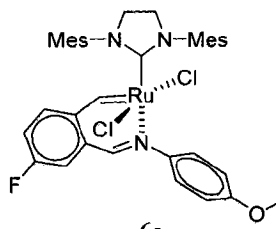
4bj



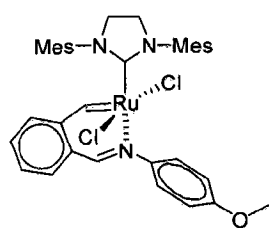
6a



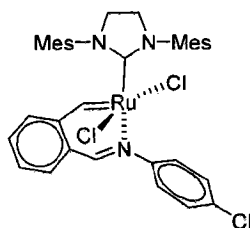
6b



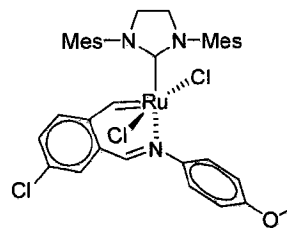
6c



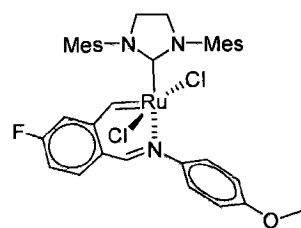
6d



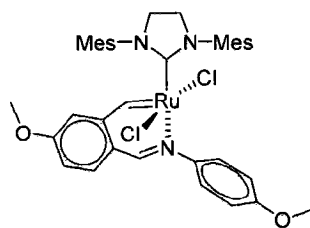
6e



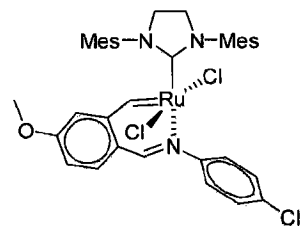
6f



6g



6h



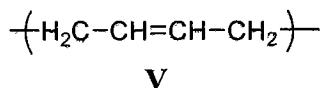
6j (Unstable)

[0069] 在本发明一最佳的实施方式中,所述的通式 I 为式 4ab 或式 4aa。

[0070] 其中,所述的丁二烯类橡胶指由丁二烯均聚或丁二烯与除丁二烯以外的其他单体

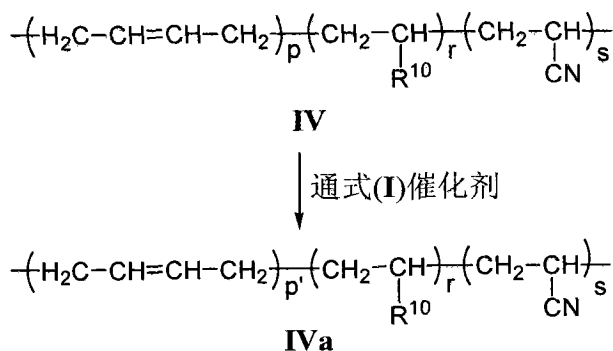
共聚得到的橡胶,只要该橡胶分子链中具有如式 V 所示的基团即可,较佳地为丁腈橡胶(简称 NBR)、丁苯橡胶或丁基橡胶。

[0071]



[0072] 在本发明一较佳的实施方式中,所述的丁二烯类橡胶的降解方法的具体操作步骤为: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,所述丁二烯类橡胶进行降解反应得丁二烯类橡胶降解物;其中,所述的丁二烯类橡胶较佳地为式 IV 所示的丁二烯类橡胶,所述的丁二烯类橡胶降解物较佳地为式 IVa 所述的丁二烯类橡胶降解物;

[0073]



[0074] 其中, R^{10} 为乙烯基、 C_1-C_4 烷基或 C_6-C_{12} 芳基; $p > p'$; $p = 600-15,000$; $p' = 500-12,000$; $r = 0-5000$; $s = 0-7500$ 。

[0075] 其中,所述的詹氏催化剂的用量可根据本领域常规方法进行选择,较佳地为所述丁二烯类橡胶质量的 0.005% -0.1%,更佳地为 0.03% -0.07% 或 0.007% -0.05%。本发明催化剂的用量明显低于现有技术中采用 Grubbs 催化剂或 Hoveyda 类型的钌催化剂时的催化剂用量。

[0076] 其中,所述的有机溶剂为丁二烯类橡胶降解反应的常用溶剂,较佳地为三氯甲烷、二氯乙烷、苯、氯苯、二氯甲烷、甲苯和二甲苯中的一种或多种;更佳地为甲苯、氯苯或三氯甲烷。所述的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 1000L 有机溶剂/50-200kg 丁二烯类橡胶,更佳地为 1000L 有机溶剂/80-120kg 丁二烯类橡胶。

[0077] 其中,所述降解反应的反应温度为此类反应的常规温度,较佳的温度为 20-150℃,更佳的温度为 50-140℃ 或 30-130℃,最佳的温度为 40-120℃。

[0078] 其中,所述降解反应的反应时间根据本领域常规方法进行选择,较佳地为 0.5-10 小时,更佳地为 1-6 小时。

[0079] 本发明的目的之二在于提供了一种氢化丁二烯类橡胶的制备方法,其包括下述步骤:在所述詹氏催化剂的作用下,使丁二烯类橡胶经降解反应以及氢化还原反应,得氢化丁二烯类橡胶;其中,所述丁二烯类橡胶或所述詹氏催化剂同前述。

[0080] 所述氢化丁二烯类橡胶门尼粘度的高低可以通过选用不同降解活性的詹氏催化剂及其用量进行控制。

[0081] 在本发明一较佳的实施方式中,所述氢化丁二烯类橡胶的具体制备操作采用下述方案一或方案二进行:

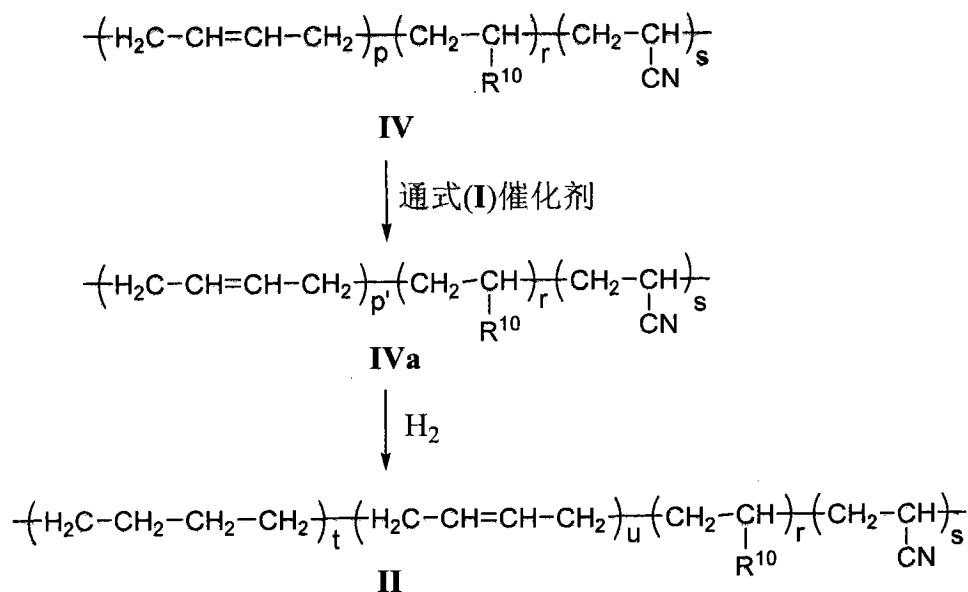
[0082] 方案一：采用分步法进行，其包括下述步骤：

[0083] 在惰性气体保护下，在有机溶剂中，加入所述詹氏催化剂，使所述丁二烯类橡胶进行降解反应得丁二烯类橡胶降解物；再通入氢气，使所述丁二烯类橡胶降解物发生氢化还原反应，得氢化丁二烯类橡胶；方案一主要适用于制备门尼粘度（ML1+4；100℃）低于 55 的氢化丁二烯类橡胶；在该方案中，可将所述丁二烯类橡胶降解物进行后处理之后再行氢化还原反应，或将未经后处理的降解物直接进行后续的氢化还原反应；

[0084] 方案二：采用一步法，其包括下述步骤：

[0085] 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者之后加入所述詹氏催化剂，使所述丁二烯类橡胶经降解反应得丁二烯类橡胶降解物的同时使所述丁二烯类降解物发生氢化还原反应得氢化丁二烯类橡胶；方案二适用于制备门尼粘度（ML1+4；100℃）高于 55 的中高档氢化丁二烯类橡胶；其中，所述丁二烯类橡胶较佳地为式 IV 所示的丁二烯类橡胶；所述丁二烯类橡胶降解物较佳地为式 IVa 所示的丁二烯类橡胶降解物；所述氢化丁二烯类橡胶较佳地为式 II 所示的氢化丁二烯类橡胶；

[0086]



[0087] 其中， R^{10} 为乙烯基、 C_1 - C_4 烷基或 C_6 - C_{12} 芳基； $p > p'$ ， $p' \geq (t+u)$ ； $p = 600-15,000$ ； $p' = 500-12,000$ ； $r = 0-5000$ ； $s = 0-7500$ ； $t = 400-10,000$ ； $u = 10-100$ 。

[0088] 较佳地，方案一中，所述降解反应的温度为本领域此类反应的常规温度，较佳地为 20-150℃，更佳地为 30-130℃，尤其更佳地为 40-120℃，最佳地为 50-90℃；所述氢化还原反应的温度为本领域此类反应的常规温度，较佳地为 20-175℃，更佳地为 20-150℃，尤其更佳地为 30-150℃，最佳地为 130-145℃；或更佳地为 30-175℃，尤其更佳地为 60-165℃，最佳地为 130-155℃。

[0089] 较佳地，方案二中，所述反应的温度较佳地为 20-175℃，更佳地为 20-150℃，最佳地为 130-145℃；或更佳地为 30-175℃，最佳地为 130-155℃。

[0090] 其中，所述詹氏催化剂的用量根据本领域常规方法进行选择，较佳地为所述丁二烯类橡胶质量的 0.005% -0.1%，更佳地为 0.03% -0.07% 或 0.007% -0.05%。

[0091] 其中，所述有机溶剂的种类同前述。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 1000L 有机溶剂 /50-200kg 丁二烯类橡胶, 更佳地为 1000L 有机溶剂 /80-120kg 丁二烯类橡胶。

[0092] 其中, 所述氢气的用量为本领域此类反应的常规用量, 较佳地使反应体系的压力达到 2.0-15MPa, 更佳地为 4-9MPa, 最佳地为 5-8MPa。

[0093] 本发明所述的氢化丁二烯类橡胶的制备方法可在没有其它小分子烯烃或有小分子烯烃的存在下进行。其中该小分子烯烃为 C_2-C_{15} 的烯烃; 优选为乙烯、丙烯、3-氟-1-丙烯、3-氯-1-丙烯、3-羟基-1-丙烯、苯乙烯、1-己烯、1-辛烯或环辛烯。

[0094] 其中, 所述氢化还原反应完成后较佳地进行后处理。本发明中所述的后处理可采用本领域常规方法进行, 较佳地为: 将反应液加到沉淀溶剂中沉淀过滤干燥处理即可。所述的沉淀溶剂可根据本领域常规方法进行选择, 较佳地为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、正己烷、环己烷或石油醚等, 更佳地为甲醇、乙醇、正己烷或石油醚。

[0095] 本发明中使用的原料和试剂除另有说明的以外均市售可得。

[0096] 本发明中, 上述优选条件可任意组合, 即得本发明各较佳实例。

[0097] 本发明的积极进步效果在于:

[0098] 1、本发明的氢化丁二烯类橡胶的制备新方法可以通过控制催化反应条件得到分子量高低可控和门尼粘度高低可控范围较宽 (ML1+4 ;100°C) 为 5-130 的氢化丁二烯类橡胶, 解决了目前用铑、钨和 Grubbs 钌催化剂等一步法制备方法的局限性, 且产率高达 95-100%。

[0099] 2、由本发明方法得到的氢化丁二烯类橡胶通过对由式 V 单元构成的长链的催化降解达到均匀化”, 使降解的丁二烯类橡胶及其加氢还原得到的强化产物的分子量分布较窄, 使其多分散性减小, 从而提高了硫化橡胶的物理性能并提供更好的加工特性。

[0100] 3、本发明的催化剂既能够作为橡胶降解的催化剂也能够作为氢化还原的催化剂, 避免了现有技术的氢化橡胶的制备方法中需要分别两次添加不同催化活性的催化剂的工艺, 方法简单、操作简便。

附图说明

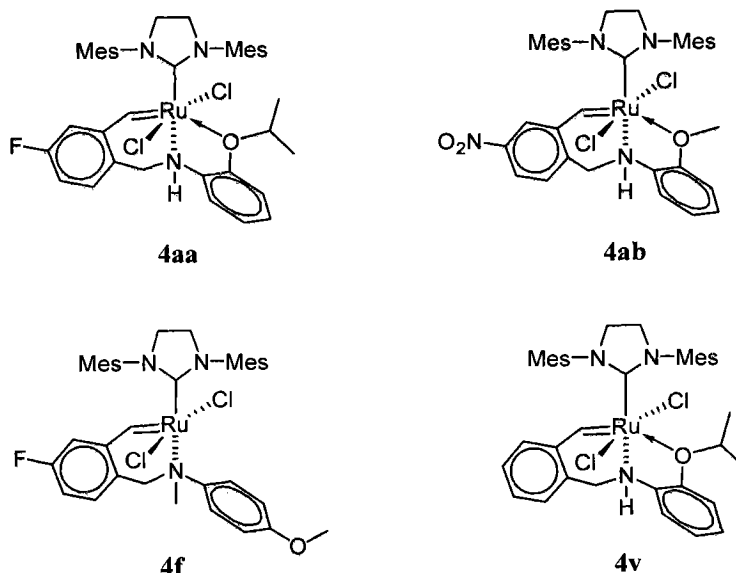
[0101] 图 1 为 N41L 丁腈橡胶、瑞翁公司的氢化丁腈橡胶以及实施例 2 制得的氢化丁腈橡胶的氢核磁谱图。

具体实施方式

[0102] 下面结合具体实施例, 进一步阐述本发明。应理解, 这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解为, 在阅读了本发明讲授的内容之后, 本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改, 这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0103] 下述各实施例中使用的通式 I 中詹氏催化剂为化合物 4aa、4ab、4f 和 4v, 在本公司已申报公开的专利 CN101684075、US20110172381A1 和 W02011079439 中有记载, 具体选用的结构式分别如下:

[0104]



[0105] 下述实施例中所使用的丁腈橡胶原料为日本瑞翁公司的牌号为 N41L、DN3335、DN3380 和 DN2850 的丁腈橡胶。

[0106] 下述各实施例中通过在不同条件下分别进行 NBR 的降解实验和氢化还原实验,并对比各个不同催化剂 (4a-4bj, 6a-6j) 的反应结果,从而分别筛选得到了降解和氢化还原催化活性不同的催化剂和不同用量的催化剂,从而可以用于制备各种分子量大小、各种门尼粘度且分子量分布较窄的高性能多用途氢化丁腈橡胶产品。

[0107] 下述实施例中的红外光谱数据是采用 Thermo Nicolet 公司的 Fourier Transform AVATAR™ 360E. S. P™ 红外仪分析得到,以 cm^{-1} 为单位来表示。

[0108] 核磁共振氢谱是 Varian Mercury Plus 400 (400MHz) 核磁仪分析得到。化学位移以四甲基硅烷为内标来记录,以 ppm 为单位来表示 (CHCl_3 ; $\delta = 7.26\text{ppm}$)。记录的数据信息如下:化学位移及其裂分和偶合常数 (s:单重峰;d:双重峰;t:三重峰;q:四重峰;br:宽峰;m:多重峰)。图 1 中的 ^1H NMR (核磁氢谱) 结果表明,NBR 原料中“C=C”的氢在 5.3-5.7ppm 间有很高的多重峰,位于中间的氢谱是日本瑞翁 (Zeon) Zetpol-2020L 样品,氢化度为 90%,其氢谱在 5.3-5.7ppm 之间的“C=C”氢只有少量尚存,其对应的多重峰已较低;本发明的 HNBR 其氢谱在 5.3-5.7ppm 之间的“C=C”氢非常少,其对应的多重峰已很低,氢化度明显优于日本瑞翁 (Zeon) 的 Zetpol 2020L 样品。

[0109] 质谱数据除其他需要,都采用菲尼根 Finnigan LCQ Advantage 液质联用仪进行分析,所有反应都在干燥氩气保护的无水无氧条件下进行操作。固体金属有机化合物在氩气保护干燥箱中进行储藏。

[0110] 所有的柱色谱硅胶 (200-300 目) 从青岛海洋化工厂购买。

[0111] 四氢呋喃和乙醚是经过蒸馏得到,蒸馏时在其中加入金属钠和二苯甲酮。二氯甲烷、戊烷和己烷是用氯化钙来处理干燥,氯苯用分子筛来处理干燥。其他所有化学试剂从上海试剂公司、Aldrich 或 Acros 试剂公司购买。实施例 1 丁腈橡胶 (NBR) 的催化降解反应

[0112] 在 Ar 条件下,往 1L 不锈钢密闭容器中加入 60g 的丁腈橡胶 (NBR;N41L) 和 500ml 的无水氯苯,于 30°C 完全溶解后加入通式 (I) 中詹氏钌催化剂 (4ab, 用量为丁腈橡胶质量 0.04wt%), 反应 12hr 得到低分子量的 NBR。将降解产物用甲醇沉淀,烘干;该降解产物 $M_w = 2.78\text{E}+05$, $M_n = 1.586\text{E}+5$, 门尼粘度 (ML(1+4); 100°C) 为 60.3, 收率 > 97%。

[0113] 实施例 2 氢化丁腈橡胶的制备 (分步法)

[0114] 在 Ar 条件下,往 1L 不锈钢密闭容器中加入 60g 的丁腈橡胶 (NBR ;N41L) 和 500mL 的无水氯苯,于 30℃ 完全溶解后加入通式 (I) 中詹氏钨催化剂 (4aa,用量为丁腈橡胶 0.07wt%)。通入氢气至压力达到 5MPa 后升温至 130℃,反应 10 小时。得到低分子量高氢化度的 HNBR。将 HNBR 产物用甲醇沉淀,烘干,得到产物 $M_w = 1.60E+05$, $M_n = 1.12E+05$, 碘值 = 12.6, 氢化度 > 95%, 收率 > 98%, 分子量分布分散度 1.4。

[0115] 实施例 3 氢化丁腈橡胶的制备 (一步法)

[0116] 在 Ar 条件下,往 1L 不锈钢密闭容器中加入 60g 的丁腈橡胶 (NBR) 和 500mL 的无水氯苯,于 30℃ 完全溶解后通入氢气至压力达到 8.0MPa。升温至 125℃,加入通式 (I) 中詹氏钨催化剂 (4aa,用量为丁腈橡胶的 0.1wt%),反应 15-10 小时至加氢反应达到 95-99%。得到高氢化度的 HNBR。将降解并氢化的 HNBR 产物用甲醇沉淀,烘干,得到产物 $M_w = 1.80E+05$, $M_n = 1.07E+05$, 碘值 = 3.1, 氢化度 > 99%, 收率 > 98%, 分子量分布分散度 1.7。

[0117] 实施例 4 氢化丁腈橡胶的制备 (一步法放大)

[0118] 在氮气保护条件下,往 1000L 不锈钢密闭容器中加入 60kg 的丁腈橡胶原料 (DN3380) 和 600L 的无水氯苯,于 60℃ 完全溶解后通入氢气至压力达到 8.0MPa。升温至 125℃,分 3 批加入通式 (I) 中詹氏钨催化剂 (4v,每批用量为丁腈橡胶的 0.01wt%),反应 7 小时至加氢反应达到 99%。得到高氢化度的 HNBR。将降解并氢化的 HNBR 产物后处理浓缩烘干,得到 59.2kg 产物, $M_w = 3.39E+05$, $M_n = 2.03E+05$, 碘值 = 4.2, 氢化度 > 99%, 收率 > 98%, 分子量分布分散度 1.67, 门尼粘度为 126。

[0119] 效果实施例 1 不同催化剂用量对丁腈橡胶降解反应的影响

[0120] 根据实施例 1 的制备方法,替换其中催化剂的用量 (见表 1),其他反应条件及参数同实施例 1,由此得到的丁腈橡胶降解物的物理化学性质见表 1。由表 1 可见,丁腈橡胶的分子量和门尼粘度能够根据需要进行显著的降解 10-70%。

[0121] 表 1

[0122]

序号	样品	M_w	M_n	门尼粘度
1	NBR (N41L), RM	4.11E+05	1.81E+05	77.5
2	0.01wt% (式 4v)	3.56E+05	1.71E+05	68.6
3	0.04wt% (式 4ab)	2.78E+05	1.59E+05	60.3
4	0.07wt% (式 4ab)	2.16E+05	1.05E+05	54.1
5	0.10wt% (式 4ab)	1.11E+05	7.41E+04	37.9
6	0.10wt% (式 4f)	8.61E+04	5.21E+04	25.3

[0123] 注: M_w 、 M_n : 分子量; RM: 原料

[0124] 效果实施例 2 不同催化剂用量对氢化丁腈橡胶的影响

[0125] 根据实施例 2 的制备方法,替换其中催化剂的用量 (见表 2),其他反应条件及参数

同实施例 2,由此得到的氢化丁腈橡胶的物理化学性质见表 2。由表 2 可见,氢化丁腈橡胶的分子量和门尼粘度能够根据需要进行显著的降解 10-70%,得到氢化度在 90-99.5%的氢化丁腈橡胶(HNBR)。此方法尤其适用于制备低门尼粘度的氢化丁腈橡胶,门尼粘度的高低可以通过选用不同降解活性的催化剂及其用量得到控制。

[0126] 表 2

[0127]

序号	样品	Mw	Mn	碘值	氢化度	门尼粘度
1	0.02wt% (式 4v)	2.89E+05	1.71E+05	11.3	> 95%	82
2	0.04wt% (式 4aa)	2.70E+05	1.62E+05	23.5	> 90%	68
3	0.07wt% (式 4aa)	1.60E+05	1.12E+05	12.6	> 95%	31
4	0.10wt% (式 4aa)	2.10E+04	1.32E+04	3.5	> 99%	12

[0128] 注: M_w 、 M_n :分子量;RM:原料。上述表 2 中实验所用的 NBR 原料型号为 N41L。

[0129] 效果实施例 3 不同催化剂用量对氢化丁腈橡胶的影响

[0130] 根据实施例 3 的制备方法,替换其中催化剂的用量(见表 3),其他反应条件及参数同实施例 3,由此得到的氢化丁腈橡胶的物理化学性质见表 3。由表 3 可见,氢化丁腈橡胶的分子量和门尼粘度能够根据需要进行显著的降解 5-60%,得到氢化度 90-99.5%的氢化丁腈橡胶(HNBR)。此方法尤其适用于制备高门尼粘度的氢化丁腈橡胶,门尼粘度的高低可以通过选用不同降解活性的催化剂及其用量得到控制。

[0131] 表 3

[0132]

序号	样品	Mw	Mn	碘值	氢化度	门尼粘度
1	0.03wt% (式 4v)	3.39E+05	2.03E+05	4.2	> 99%	126
2	0.04wt% (式 4aa)	3.07E+05	1.87E+05	15.3	> 95%	108
3	0.07wt% (式 4aa)	2.10E+05	1.18E+05	11.8	> 96%	59
4	0.10wt% (式 4aa)	1.80E+05	1.07E+05	3.1	> 99%	44
5	0.10wt% (式 4f)	1.36E+05	7.93E+04	3.7	> 99%	26

[0133] 表 3 中 1、2 行的实验用 NBR 原料型号为 DN3380;3、4、5 行的实验用原料型号为 N41L。 M_w 、 M_n :分子量;RM:原料。

[0134] 实施例 1 中的丁腈橡胶经降解后耐低温性能可以达到 -35°C ,而经降解还原后的氢化丁腈橡胶(由实施例 2 或 3 制得)耐低温性能则可以达到 -53°C ,并且具有更高的强度和更好的抗紫外性能。

[0135] 经过大量优化研究结果表明,本发明中通式(I)所示的催化剂具有不同的降解和

加氢还原效果,为丁二烯类橡胶的氢化提供了很好的选择性,为制备不同门尼粘度和高氢化度的氢化丁二烯类橡胶提供了一种可靠有效的新方法,从而可以制备各种分子量范围的氢化丁二烯类,同时通过高压加氢还原制备各种高氢化度、分子量分布较窄和门尼粘度在较宽范围 (ML1+4 ;100℃) 为 15 至 125 内可以按需要控制的氢化丁二烯类橡胶。

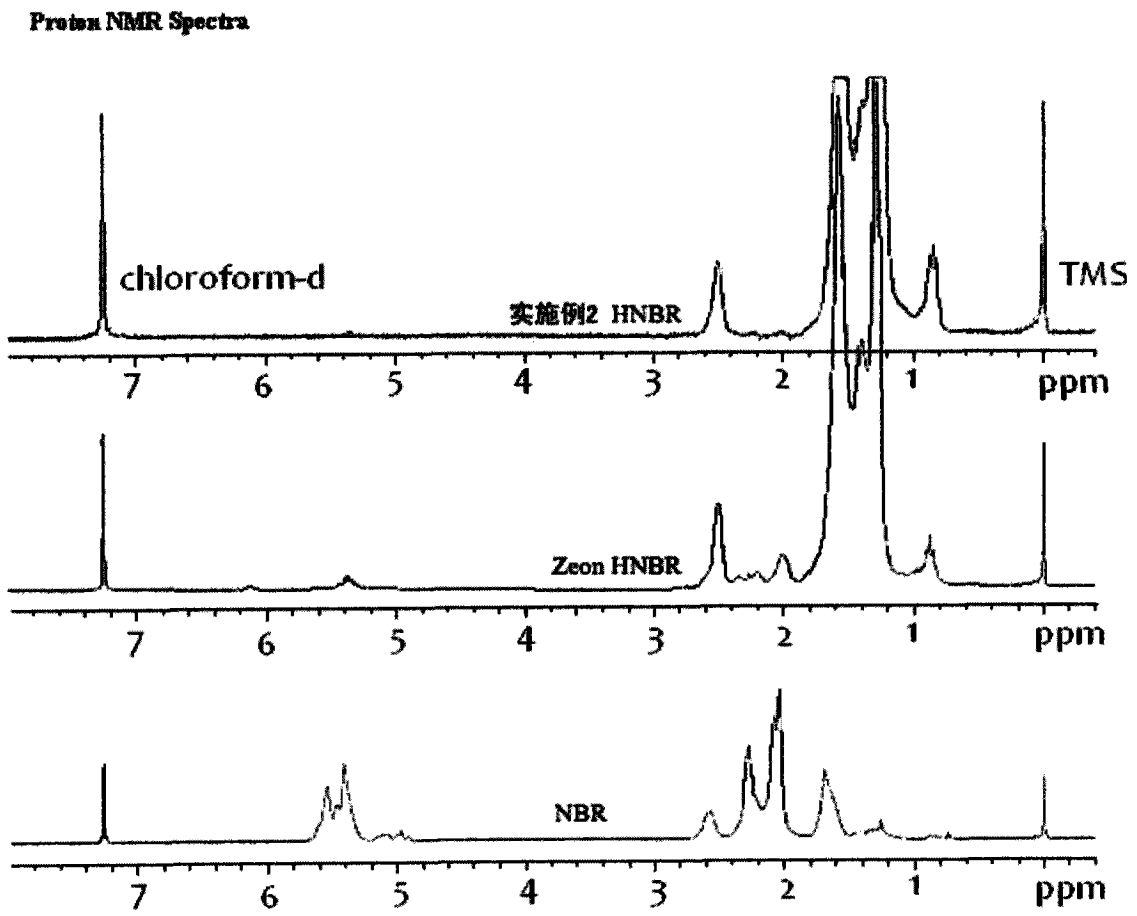


图 1