



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월06일

(11) 등록번호 10-1557500

(24) 등록일자 2015년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 8/04 (2006.01) *C08F 36/00* (2006.01)
C08F 4/60 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0127893

(22) 출원일자 2008년12월16일

심사청구일자 2013년11월07일

(65) 공개번호 10-2009-0065453

(43) 공개일자 2009년06월22일

(30) 우선권주장

07123383.7 2007년12월17일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060101329 A*

WO2000073357 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

란세스 인크.

캐나다 엔7티 7엠2 온타리오 사니아 비탈 스트리트 사우쓰 1265 페.오. 박스 3001

(72) 발명자

팬, 퀸민

캐나다 엔2티 2더블유9 온타리오주 워털루 브랜든버그 불러바드 758

램펠, 개리

캐나다 엔2티 2에이치4 온타리오주 워털루 샌드브루크 코트 532

우, 지아롱

캐나다 엔2엠 2씨7 온타리오주 키치너 브라이벡크레센트 304-24

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 디엔 기재 중합체 라텍스의 수소화

(57) 요약

본 발명은 수용성 촉매 및 동시에 수불용성 조촉매를 사용하여 디엔 기재 중합체 라텍스 내의 탄소-탄소 이중 결합을 선택적으로 수소화하는 방법에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

수용성 로듐 함유 촉매 및 수불용성 조촉매로서 트리아릴-, 트리알킬-, 트리시클로알킬-, 디아릴 모노알킬-, 디알킬 모노아릴-, 디아릴 모노시클로알킬-, 디알킬 모노시클로알킬-, 디시클로알킬 모노아릴- 또는 디시클로알킬 모노아릴 포스핀의 존재하에 및 임의의 유기 용매의 부재하에

라텍스 형태로 존재하는 디엔 기재 중합체를 수소화하는 것을 포함하며,

여기서, 0.5 중량부 이상이 24 +/- 2°C에서 물 100 중량부에 완전히 용해될 수 있는 경우 촉매가 수용성으로 간주되고, 0.001 중량부 미만이 24 +/- 2°C에서 물 100 중량부에 완전히 용해될 수 있는 경우 조촉매가 수불용성으로 간주되는 것인,

디엔 기재 중합체 내 탄소-탄소 이중 결합의 선택적 수소화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 수용성 로듐 함유 촉매가 하기 화학식 1을 갖는 것인 방법.

<화학식 1>

$RhQL_x$

식 중에서,

Q는 히드리드 또는 히드리드 이외의 음이온이고,

L은 수용성 리간드이고,

x는 1, 2, 3 또는 4이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

Q가 히드리드 또는 히드리드 이외의 음이온이고,

L이 하기 화학식 2을 갖는 수용성 리간드이고,

x가 2, 3 또는 4인 화학식 1의 수용성 로듐 함유 촉매를 사용하는 방법.

<화학식 2>

R^1_mB

식 중에서,

R^1 은 동일하거나 상이하고, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고, 하나 이상의 R^1 기는 1회 이상 술폰화되고,

B는 인, 비소, 황 또는 슬록시드기 S=0이고,

m은 2 또는 3이다.

청구항 4

제3항에 있어서, $RhCl(TPPMS)_3$ 또는 $RhCl(TPPTS)_3$ 을 수용성 로듐 함유 촉매로서 사용하는 방법.

청구항 5

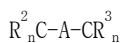
제2항에 있어서,

Q가 히드리드 또는 히드리드 이외의 음이온이고,

L이 하기 화학식 3을 갖는 수용성 리간드이고,

x가 1 또는 2인 화학식 1의 수용성 로듐 함유 촉매를 사용하는 방법.

<화학식 3>



식 중에서,

R^2 는 동일하거나 상이하고, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고,

R^3 은 동일하거나 상이하고, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내되, R^2 또는 R^3 기 중 적어도 하나는 1회 이상 술폰화되고,

C는 인 또는 비소이고,

A는 스페이서(spacer) 기를 나타내고,

n은 2이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 트리페닐포스핀을 조촉매로서 사용하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 라텍스의 중합체 고체 함량의 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5.0 중량%의 수용성 로듐 함유 촉매를 사용하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 수용성 촉매의 중량을 기준으로 5000 중량% 이하의 조촉매를 사용하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화되는 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체가 1종 이상의 공액 디엔 단량체 (a) 및 1종 이상의 추가 공중합성 단량체 (b)의 반복 단위를 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 단량체 (b)로서 올레핀, 비닐방향족 단량체, 지방족 또는 분지형 C₁-C₁₈ 모노카르복실산의 비닐 에스테르를 사용하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 1,3-부타디엔과 스티렌 또는 알파-메틸 스티렌의 공중합체의 수성에 멀젼을 수소화하는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 단량체 (b)로서, 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산, 또는 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산의 에스테르를 사용하는 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 단량체 (b)로서 α, β-불포화 니트릴을 사용하는 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, α, β -불포화 니트릴과 공액 디엔과 임의로는 1종 이상의 추가 공중합성 단량체의 공중합체인 니트릴 고무 ("NBR")의 수분산액을 수소화하는 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 아크릴로니트릴, 1,3-부타디엔과 푸마르산, 말레산, 아크릴산, 메타크릴산, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 제3 단량체의 삼원공중합체의 수성 에멀젼을 수소화하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 라텍스 내의 중합체 고체 함량이 라텍스의 전체 중량을 기준으로 1 내지 75 중량%의 범위인 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명**발명의 상세한 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 수용성 촉매를 사용하는, 라텍스 형태로 존재하는 디엔 기재 중합체 내의 탄소-탄소 이중 결합의 선택적 수소화 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 중합체를 유기 용액에서 촉매의 존재하에 수소로 처리하여 중합체 내의 탄소-탄소 이중 결합을 성공적으로 수소화할 수 있음을 공지되어 있다. 이러한 방법은, 예를 들어 방향족 또는 나프텐계기 내의 이중 결합이 수소화되지 않고 탄소와 다른 원자, 예컨대 질소 또는 산소 사이의 이중 또는 삼중 결합이 영향을 받지 않도록, 수소화되는 이중 결합에서 선택적일 수 있다. 이 기술 분야는 코발트, 니켈, 로듐, 루테늄, 오스뮴, 및 팔라듐을 기재로 하는 촉매를 포함하여 이러한 수소화에 적합한 촉매의 많은 예를 포함한다. 촉매의 적합성은 요구되는 수소화 정도, 수소화 반응 속도 및 중합체 내의 카르복실 및 니트릴기와 같은 다른기의 존재 또는 부재에 의존한다. 이미 이 분야에서 많은 특허 및 출원된 특허 출원, 예를 들어 US-A-6,410,657호, US-A-6,020,439호, US-A-5,705,571호, US-A-5,057,581호 및 US-A-3,454,644호가 있다.

[0003] 그러나, 많은 디엔 기재 중합체, 공중합체 또는 삼원공중합체는 에멀젼 중합 방법에 의해 제조되고, 이들이 중합 반응기로부터 방출될 때에 라텍스 형태이다. 따라서, 라텍스 형태의 디엔 기재 중합체를 직접 수소화하는 것이 매우 바람직하며, 이러한 접근법은 최근 십년간 증가하는 관심을 받고 있다. 이러한 방법을 실현시키기 위해 많은 노력이 있었다.

[0004] 지금까지 산소, 공기 또는 과산화수소와 같은 산화제와 함께 환원제로서 히드라진 또는 히드라진 유도체를 사용하는 C=C 결합의 수소화는 상당한 관심을 끌고 있다. 이 경우, C=C 결합을 포화시키는 수소 공급원은 디이미드가 또한 중간체로 형성되는 산화환원 반응의 결과로서 동일계 내에서 발생한다.

[0005] US-A-4,452-950호에서, 라텍스 수소화는 동일계 내에서 디이미드를 생성하는 히드라진 히드레이트/과산화수소 (또는 산소) 산화환원계를 사용하여 수행된다. CuSO₄ 또는 FeSO₄가 촉매로서 사용된다.

- [0006] US-A-5,039,737호 및 US-A-5,442,009호는 수소화 라텍스를 오존으로 처리하여 디이미드 접근법을 사용하는 라텍스 수소화 동안 또는 그 후에 형성된 가교된 중합체 사슬을 끊는, 보다 정제된 라텍스 수소화 방법을 제공한다.
- [0007] US 6,552,132 B2호는 라텍스 수소화 전, 그 동안 또는 그 후에 화합물을 첨가하여 디이미드 수소화 경로를 사용하는 수소화 동안 형성된 가교결합을 끊을 수 있다는 것을 개시하고 있다. 화합물은 1차 또는 2차 아민, 히드록실아민, 이민, 아진, 히드라준 및 옥심으로부터 선택될 수 있다.
- [0008] US 6,635,718 B2호는 촉매로서 4 이상의 산화 상태의 금속 원자(예를 들어, Ti(IV), V(V), Mo(VI) 및 W(VI))를 함유하는 금속 화합물의 존재 하에서 히드라진 및 산화 화합물을 사용함으로써 수분산액 형태로 불포화 중합체의 C=C 결합을 수소화하는 방법을 기술하고 있다.
- [0009] 문헌 [Applied Catalysis A-General, Vol. 276, no. 1-2, 2004, 123-128] 및 문헌 [Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, no. 4, 2005, 1122-1125]는 수소화 효율 및 수소화도의 검사를 포함하여 디이미드 수소화 경로의 활용을 통한 니트릴 부타디엔 고무 라텍스의 수소화에 연관된 상세한 조사를 제공한다. 라텍스 입자의 계면에서 및 중합체 상 내에서 부반응이 있으며, 이는 라텍스 형태의 중합체의 가교를 개시하는 라디칼을 발생시킨다는 것이 발견되었다. 라디칼 제거제(scavenger)를 사용하는 것은 겔 형성도를 억제하는데 전혀 도움을 주지 못하는 것으로 나타났다.
- [0010] 가교를 줄이기 위해 개발된 방법이 있지만, 상술한 디이미드 경로는, 특히 높은 수소화 전환도가 달성될 경우, 여전히 겔 형성 문제에 부딪힌다. 따라서, 생성된 수소화 고무 덩어리는 그의 거시적 3차원 가교 구조로 인해 가공하기 어렵거나 추가로 사용하기에 부적합하다.
- [0011] US-A-5,272,202호는 팔라듐 화합물인 수소화 촉매의 존재하에서 수소로 불포화 니트릴기 함유 중합체의 탄소-탄소 이중 결합을 선택적으로 수소화하는 방법을 기술하고 있다. 이 방법에서는, 불포화 니트릴기 함유 중합체의 수성 에멀젼을 수소화하며, 추가적으로 중합체를 용해시키거나 팽윤시킬 수 있는 유기 용매를 1:1 내지 1:0.05의 범위의 수성 에멀젼 대 유기 용매의 부피비로 사용한다. 수성 에멀젼은 에멀젼화된 상태를 유지하는 동안 기체상 또는 용해된 수소와 접촉한다.
- [0012] US-A-6,403,727호는 중합체 내의 C=C 이중 결합을 선택적으로 수소화시키기 위한 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 20 부피% 이하의 유기 용매를 포함하는 중합체의 수분산액에서 로듐 및/또는 루테늄의 염 및 착체 화합물로부터 선택된 1종 이상의 수소화 촉매의 존재하에 중합체를 수소와 반응시키는 것을 포함한다. 적합한 로듐 함유 촉매는 화학식 $Rh X_m L^3 L^4 (L^5)_n$ 의 로듐 포스핀 착체이고, 여기서 X는 할라이드, 카르복실산, 아세틸아세토네이트, 아릴- 또는 알킬су포네이트의 음이온, 히드리드 또는 디페닐트리아진의 음이온이고, L^3 , L^4 및 L^5 는 독립적으로 CO, 올레핀, 시클로올레핀, 디벤조포스톨, 벤조니트릴, PR_3 또는 $R_2P-A-PR_2$ 이고, m은 1 또는 2이고, n은 0, 1 또는 2이되, L^3 , L^4 또는 L^5 중 적어도 하나는 상기 언급된 화학식 PR_3 또는 $R_2P-A-PR_2$ 의 인-함유 리간드 중 하나이고, 여기서 R은 알킬, 알킬옥시, 시클로알킬, 시클로알킬옥시, 아릴 또는 아릴옥시이다. US-A-6,566,457호는 그래프트 중합체를 제조하기 위해 루테늄 및/또는 로듐 함유 촉매의 존재하에서 라텍스 형태로 중합체를 수소화시키는 동일한 주요 기술을 사용한다.
- [0013] JP 2001-288212호는 디엔 기재 중합체 격자를 수소화시키기 위한 추가 방법을 기술하고 있다. 2-클로로-1,3-부타디엔(공)중합체의 격자를 (공)중합체를 용해시키거나 또는 팽윤시키는 유기 용매 중의 촉매의 용액 또는 분산액과 혼합한 후, 수소와 접촉시킨다. 사용되는 촉매는 화학식 $MeCl_a(P(C_6H_5)_3)_b$ (식 중에서, Me는 전이금속, Cl은 염소, b는 1 이상의 정수이고, a+b는 6 이하의 정수임)인 소위 윌킨슨-촉매(Wilkinson-catalyst)이다. 실시예에서, T_g 가 -42°C이고 수평균 분자량 M_n 이 150,000인 폴리(2-클로로-1,3-부타디엔) 고무의 라텍스를 $RhCl(PPh_3)_3$ 및 Ph_3P 를 함유하는 톨루エン 용액에 첨가하고, 100°C 및 5.0 MPa에서 2시간 동안 수소화하여 T_g 가 -54°C이고 M_n 이 120,000인 수소화 중합체를 제공하였다.
- [0014] 문헌 [Journal of Applied Polymer Science, Vol. 65, No. 4, 1997, 667-675]에, 다수의 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 착체 촉매의 존재하에서 수행되는 니트릴 부타디엔 고무("NBR") 에멀젼 중에서의 C=C 이중 결합의 선택적 수소화를 위한 두 가지 방법이 기술되어 있다. 방법 중 하나는 NBR 중합체 및 촉매를 용해시킬 수 있고 에멀젼과 상용성이 있는 유기 용매를 사용하는 균일계에서 수행된다. 다른 방법은 촉매를 용해시키고 중합체 입자를 팽윤시키지만 수성 에멀젼 상과 혼화될 수 없는 유기 용매를 사용하는 불균일계에서 수행된다. 두 방법 모두는 중합체를 용

해시키거나 또는 팽윤시키는 특정량의 유기 용매의 도움으로 C=C 이중 결합의 정량적인 수소화를 실현할 수 있다.

[0015]

US-A-6,696,518호는 수소화 촉매를 용매 첨가 없이 중합체의 수분산액에 혼입하는, 루테늄 및/또는 로듐을 포함하는 1종 이상의 수소화 촉매 및 전이금속과 배위 화합물을 형성할 수 있는 1종 이상의 비이온성 인 화합물의 존재하에서 중합체 내의 비방향족 C=C 및 C≡C 결합을 수소로 선택적으로 수소화하는 방법을 교시한다. Ru 및/또는 Ru 착체 또는 Ru 및/또는 Ru 염이 적합한 촉매이다. 바람직한 비이온성 인 화합물의 예는 PR₃ 또는 R₂P(O)_xZ(O)_yPR₂ [R은 예를 들어 C₁₋₁₀ 알킬, C₄₋₁₂ 시클로알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 아릴(옥시) 및 F를 나타내고, Z는 2가 탄화수소 잔기이고, x,y=0, 1임]이다. 이러한 특별한 경우를 위해, 아크릴산-부타디엔-스티렌 공중합체 라텍스를 먼저 루테늄(III) 트리스-2,4-펜坦디오네이트를 함유하는 단량체의 혼합물의 라디칼 중합에 의해 제조하였으며, 이는 Ru 염이 중합 전 촉매 전구체로서 단량체 수용액에 분산되었음을 의미한다. 중합체 수분산액을 수득한 후, Bu₃P를 라텍스에 첨가하였다. 시스템을 150°C 및 280 bar에서 수소화한 후 주변 온도에서 16 시간 동안 교반하였다. 촉매를 동일계 내에서 합성하였으므로, 유기 용매는 촉매 전달에 사용되지 않았다. 동일계 내에서 합성된 촉매는 유용성(oil-soluble)이지만, 수소화는 유기 매질 대신에 수분산액에서 수행된다.

[0016]

문헌 [J. Molecular Catalysis Vol. 123, no. 1, 1997, 15-20]에서, 폴리부타디엔(PBD) 뿐만 아니라 에멀젼에 존재하는 스티렌-부타디엔 반복 단위를 갖는 중합체 (SBR) 또는 니트릴-부타디엔 반복 단위를 갖는 중합체 (NBR)의 수소화에 대해 보고하고 있다. 이러한 수소화는 수용성 로듐 착체, 예를 들어 [RhCl(HEXNa)₂]₂ (HEXNa = Ph₂P(CH₂)₅-CO₂Na) 및 RhCl(TPPMS)₃ (TPPMS = 모노술포네이트화-트리페닐포스핀)에 의해 촉매반응된다. 그러나, 방법은 일부 유기 용매의 존재하에서 수행된다. 사용된 조건 하에서, 촉매를 반응 동안 유기 상으로 추출한다. 이는 양쪽성 HEXNa 리간드에 의해 제공되는 착체의 상 전달 특성에 기인한다.

[0017]

문헌 [Rubber Chemistry and Technology Vol. 68, no. 2, 1995, 281-286]에는, 임의의 조촉매의 부재하에 어떠한 유기 용매도 없이 니트릴 고무 라텍스의 수소화를 위한 월킨슨 촉매의 수용성 유사물, 즉 RhCl(TPPMS)₃ (식 중에서, TPPMS는 모노술포네이트화-트리페닐포스핀을 나타냄)을 사용하는 것이 기술되어 있다. 수소화는 온화한 조건하에서 (수소 압력 1 atm, 75°C) 라텍스의 응집 없이 발생하고, 60%까지의 수소화가 달성될 수 있다. 수소화는 라텍스의 젤 함량의 증가를 동반한다는 것이 인지되었다.

[0018]

JP 2003-126698 A호는 유기 용매의 부재하에 VIII족 금속, 또는 이들의 화합물 및 친수성 유기 포스핀 리간드를 함유하는 수용성 촉매를 사용하여 불포화 중합체 격자를 수소화하는 방법을 개시하고 있다. 실시예에 개시된 방법에서, 0.133 mmol (Rh로서)의 클로로(1,5-시클로옥타디엔)로듐 이량체를 0.372 mmol의 P(C₆H₄SO₃Na)₃과 함께 교반하여 복합 촉매의 수용액을 생성하였다. 수소화를 위해 유기 용매 없이 이러한 촉매 용액 1부를 부타디엔 고무 라텍스 5부와 혼합하였다. 그러나, 최고 수소화도는 보다 대규모 생산 부피로의 규모 확장에 불만족스러운 단지 약 56%이었다.

[0019]

문헌 [Journal of Molecular Catalysis A, Chemical, Vol. 231, no. 1-2, 2005, 93-101]에는, 수용성 Rh/TPPTS 착체 (여기서 TPPTS는 P(C₆H₄-m-SO₃⁻)를 의미함)를 사용하여 폴리부타디엔-1,4-블록-폴리(에틸렌 옥시드) (PB-b-PEO)의 수성상 수소화를 수행하는 것이 보고되어 있다. 수소화는 단지 PB-b-PEO가 그의 중합체 사슬 내에서 수용성 부분을 갖기 때문에 성공적일 수 있다. 이러한 수소화 시스템에서, 혼합된 고질 입자(micelle)가 양쪽성 PB-b-PEO를 첨가된 양이온성 계면활성제 도데실 트리메틸 암모늄 클로라이드 (DTAC) 및 n-헥산과 혼합함으로써 형성된다. 수소화 전환도는 RhCl₃ · 3H₂O 및 TPPTS로부터 80 내지 100°C 및 20 bar의 H₂ 하에 동일계 내에서 생성되는 Rh/TPPTS 착체 ([Rh] = 수성상에서 10 ppm 미만)에 의해 촉매화된지 1시간 후 100%까지 올라갈 수 있다. 이들의 재순환 실험은 음이온성 촉매계, Rh/P(C₆H₄-m-SO₃⁻)₃의 촉매적 활성이 연속 운전시 높게 유지됨을 보여준다. 이들 수소화 시스템의 성공은 주로 PB-b-PEO가 양쪽성 출발 물질인 사실에 기인한다. 따라서, 수용성 촉매는 양쪽성 중합체 재료를 사용하는 시스템에 효과적이다.

[0020]

JP 2003-096131 A호는 염기성 조건 하에서 촉매로서 Pd 화합물의 존재하에서의 공액 디엔 중합체의 라텍스 수소화를 위한 방법을 개시한다. NaOH를 팔라듐 나이트레이트 용액에 용해하고, Mg 실리케이트 슬러리와 혼합하여 혼합물(pH 12)을 제공한 후, 이것을 여과하고, 세정하고 건조시켜 촉매를 제공한다. 이어서, 0.45부의 촉매를 60부의 15% 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 용액에 수소화를 위해 50°C에서 5 MPa의 H₂와 함께 6시간 동안

첨가하여 95%의 수소화도를 얻었다. 젤 형성 정보는 보고되지 않았다.

[0021] US 2006/0211827 A1에서, 수불용성 촉매로서 RhCl(PPh₃)₃을 사용하고 수불용성 조촉매로 PPh₃을 사용하는, 유기 용매 없는 니트릴 부타디엔 고무 라텍스를 선택적으로 수소화시키는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 높은 수소화도를 달성할 수 있고 젤 형성을 나타내지 않는다. 그러나, 이 방법은 촉매의 합성을 위해 긴 반응 시간 및 전이 금속의 높은 첨가/loading량을 요구한다.

[0022] 요약하면, 산소, 공기 또는 과산화수소와 같은 산화제와 함께 환원제로서 히드라진 또는 히드라진 유도체를 사용하는 것, 특정량의 유기 용매를 수반한 유용성 촉매를 직접 사용하는 것, 및 수용성 리간드를 함유하는 촉매를 사용하는 것을 포함하는, 라텍스 형태로 존재하는 중합체 중 C=C 이중 결합을 수소화하려는 여러 기술적 경로가 시도되었다. 히드라진 관련 경로는 특히 높은 수소화 전환도를 요구하는 경우, 후 가공 작업에 바람직하지 않은 상당한 젤이 형성되는 문제에 부딪혔다. 유용성 촉매를 사용하는데 관련된 모든 참고문헌에서, 합리적인 수소화 속도를 달성하기 위해 특정량의 유기 용매가 여전히 필요하다. 수용성 촉매를 사용하는데 관련된 경로도 또한 가교 문제를 극복해야 하는 상당한 어려움에 부딪혔다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0023] 따라서, 본 발명은 허용 가능한 짧은 반응 시간 내에 높은 수소화도를 갖는 동시에 촉매의 합성을 위해 감소된 양의 전이 금속을 사용하는, 젤 형성 없이 라텍스로서 존재하는 디엔 기재 중합체의 수소화를 허용하는 신규하고 개선된 방법을 제공하기 위한 목적을 가졌다.

과제 해결수단

[0024] <발명의 개요>

[0025] 본 발명은 라텍스 형태로 존재하는 디엔 기재 중합체를 수용성 로듐을 함유하는 촉매 및 수불용성 조촉매의 존재하에 및 임의의 용매의 부재하에 수소화시키는 것을 포함하는 디엔 기재 중합체 내의 탄소-탄소 이중 결합의 선택적 수소화 방법을 제공한다.

[0026] <발명의 상세한 설명>

[0027] 본 발명의 방법은 디엔 기재 중합체 내에 존재하는 탄소-탄소 이중 결합의 선택적 수소화를 허용한다. 이는 예를 들어 방향족 또는 나프텐계기 내의 이중 결합은 수소화되지 않고 탄소와 다른 원자, 예컨대 질소 또는 산소 사이의 이중 또는 삼중 결합도 또한 영향을 받지 않음을 의미한다.

[0028] 임의의 유기 용매 부재하에 수불용성 조촉매와 함께 수용성 로듐을 함유하는 촉매를 사용하는 조합이 본 발명에 따른 방법의 성공적인 수행을 위해 중요하다.

[0029] 통상적인 실시양태에서, 로듐 함유 촉매의 수용해성은 촉매가 하나 이상의 수용성 리간드, 바람직하게는 2개 이상의 수용성 리간드를 함유하는 로듐 착체인 사실에 의한 것이다.

[0030] 본 발명 및 특히 출원에서, "수용성 촉매" 및 "수용성 리간드"라는 용어는 각각 촉매 또는 리간드가 실온, 즉 24 +/- 2°C에서 물에 가용성이라는 것을 의미할 것이다. 특히, 촉매는 0.5 중량부 이상이 24 +/- 2°C에서 물 100 중량부에 완전히 용해될 수 있는 경우 "수용성"으로 간주된다. 추가로, 촉매 또는 조촉매는 0.001 중량부 미만이 24 +/- 2°C에서 물 100 중량부에 완전히 용해될 수 있는 경우 "수불용성"으로 간주된다.

[0031] 적합한 수용성 로듐 함유 촉매는 예를 들어 하기 화학식 1을 갖는다.

화학식 1

[0032] RhQL_x

[0033] 식 중에서,

[0034] Q는 히드리드 또는 히드리드 이외의 음이온이고,

[0035] L은 수용성 리간드이고,

[0036] x는 1, 2, 3 또는 4이다.

[0037] 수용성 리간드 L의 구조는 제한되지 않음을 강조해야 한다. 이러한 수용성 리간드는 예를 들어 한자리 또는 두 자리일 수 있다. 화학식 1에서, 한자리 리간드의 경우, x는 통상적으로 2, 3 또는 4이고, 두자리 리간드의 경우, x는 통상적으로 1 또는 2이다.

[0038] 본 발명의 일 실시양태에서,

[0039] Q가 히드리드 또는 히드리드 이외의 음이온, 바람직하게는 할라이드, 보다 바람직하게는 염소 이온 또는 브롬 이온이고,

[0040] L이 하기 화학식 2을 갖는 수용성 리간드이고,

[0041] x가 2, 3 또는 4이고, Q가 할라이드인 경우 바람직하게는 3이고 Q가 히드리드인 경우 바람직하게는 4인 화학식 1의 수용성 로듐 함유 촉매가 사용된다.

화학식 2

[0042] R^1_mB

[0043] 식 중에서,

[0044] R^1 은 서로 동일하거나 상이하고, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고, 하나 이상의 R^1 기는 1회 이상 술폰화되고,

[0045] B는 인, 비소, 황 또는 술폭시드기 $S=0\circ$ 이고,

[0046] m은 2 또는 3이다.

[0047] 바람직하게는,

[0048] Q가 히드리드 또는 히드리드 이외의 음이온, 보다 바람직하게는 할라이드, 보다 더 바람직하게는 염소 이온 또는 브롬 이온이고,

[0049] L이 하기 화학식 2을 갖는 수용성 리간드이고,

[0050] x가 2, 3 또는 4이고, Q가 할라이드인 경우 바람직하게는 3이고 Q가 히드리드인 경우 바람직하게는 4인 화학식 1의 수용성 로듐 함유 촉매가 사용된다.

[0051] <화학식 2>

[0052] R^1_mB

[0053] 식 중에서,

[0054] R^1 은 서로 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내고, 하나 이상의 R^1 기는 1회 이상 술폰화되고,

[0055] B는 인, 비소, 황 또는 술폭시드기 $S=0\circ$ 이고,

[0056] m은 2 또는 3이다.

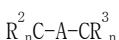
[0057] 하나 이상의 R^1 기는 1회 이상 술폰화되어야 하고, 특히 하나 이상의 R^1 기는 1회, 2회 또는 3회 술폰화된다. 본 발명의 특별한 실시양태에서, 1개 초과의 R^1 기, 예를 들어, 2개 또는 3개의 R^1 기는 1회 이상, 특히 각각 1회, 2회 또는 3회 술폰화된다.

[0058] 추가 실시양태에서, 본 발명의 방법은 실온, 즉 $24 +/- 2^\circ C$ 에서 물에 가용성인 로듐 함유 촉매로서

[0059] · $RhCl(TPPMS)_3$ (TPPMS는 모노술포네이트화 트리페닐포스핀, 즉 $P(C_6H_5)_2(m-C_6H_4SO_3^-)$ 를 나타냄)

- [0060] · $\text{RhCl}(\text{TPPTS})_3$ (TPPTS는 트리술포네이트화 트리페닐포스핀, 즉 트리스(3-술포페닐)포스핀, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-3-\text{SO}_3^-)_3$ 을 나타냄)
- [0061] 를 사용하여 수행된다. 술포네이트기의 반대 이온은 통상적으로 알칼리 금속, 예를 들어 나트륨 또는 칼륨 이온이다.
- [0062] 본 발명의 별법의 실시양태에서,
- [0063] Q가 히드리드 또는 히드리드 이외의 음이온, 바람직하게는 할라이드, 보다 바람직하게는 염소 또는 브롬 이온이고,
- [0064] L이 하기 화학식 3을 갖는 수용성 리간드이고,
- [0065] x가 1 또는 2인 화학식 1의 수용성 로듐 함유 촉매가 사용된다.

화학식 3



식 중에서,

R^2 는 동일하거나 상이하고, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고,

R^3 은 동일하거나 상이하고, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내되, 하나 이상의 R^2 또는 R^3 은 1회 이상 술폰화되고,

C는 인 또는 비소이고,

A는 스페이서(spacer) 기, 바람직하게는 페닐렌 또는 C_1-C_{20} 알킬렌기 또는 단일 결합을 나타내고,

n은 2이다.

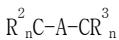
보다 바람직하게는,

Q가 히드리드 또는 히드리드 이외의 음이온, 바람직하게는 할라이드, 보다 바람직하게는 염소 또는 브롬 이온이고,

L이 하기 화학식 3을 갖는 수용성 리간드이고,

x가 1 또는 2인 화학식 1의 수용성 로듐 함유 촉매가 사용된다.

<화학식 3>



식 중에서,

R^2 는 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내고,

R^3 은 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내되, 하나 이상의 R^2 또는 R^3 은 1회 이상 술폰화되고,

C는 인, 또는 비소이고,

A는 스페이서 기, 바람직하게는 페닐렌 또는 C_1-C_8 알킬렌기 또는 단일 결합을 나타내고,

n은 2이다.

하나 이상의 R^2 또는 R^3 은 1회 이상 술폰화되어야 한다. 본 발명의 일 실시양태에서, 1개 또는 2개의 R^2 기는 1회, 2회 또는 3회 술폰화된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 1개 또는 2개의 R^2 기 및 동시에 1개 또는 2개

의 R^3 기는 1회, 2회 또는 3회 술품화된다.

[0086] 본 특허 출원의 목적을 위해, "알킬"이라는 용어는 임의의 분지형 또는 비분지 탄화수소 잔기를 의미하고, 달리 지시되지 않는 한 C_{1-20} -알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실 또는 n-도데실을 포함한다.

[0087] 본 특허 출원의 목적을 위해, "시클로알킬"이라는 용어는 C_3-C_{10} -시클로알킬기, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸을 포함한다.

[0088] 본 특허 출원의 목적을 위해, "아릴"이라는 용어는 6개 내지 24개의 골격 탄소 원자를 갖는 방향족 라디칼을 포함한다. 바람직한 6개 내지 10개의 골격 탄소 원자를 갖는 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 카르보시클릭 방향족 라디칼은 예를 들어 폐닐, 비폐닐, 나프틸, 폐난트레닐 및 안트라세닐이다.

[0089] 본 특허 출원의 목적을 위해 사용된 "치환된"이라는 용어는 지시된 라디칼 또는 원자 상의 수소 원자를 각 경우 지시된 기 중 하나에 의해 치환시키되, 지시된 원자가를 초과하지 않고 치환은 안정화 화합물을 생성하는 것을 의미한다.

[0090] 본 특허 출원 및 발명의 목적을 위해, 일반적인 용어 또는 바람직한 범위로서 상기 또는 하기에 주어진 모든 라디칼의 정의 또는 매개변수 또는 설명은 각 범위 및 바람직한 범위의 조합을 포함하는 임의의 방식으로 서로 조합될 수 있다.

[0091] 수용성 로듐 함유 촉매에 부가적으로 조촉매가 본 발명에 따른 방법에서 사용된다. 로듐 함유 촉매와는 달리, 본 발명에서 사용된 조촉매는 물에 불용성이다.

[0092] 일 실시양태에서, 하기 화학식 4의 조촉매가 사용된다.

화학식 4

[0093] R^4_oD

[0094] 식 중에서,

[0095] R^4 는 동일하거나 상이하고, 알킬, 바람직하게는 C_1-C_8 -알킬, 아릴, 바람직하게는 C_6-C_{15} -아릴, 시클로알킬, 바람직하게는 C_4-C_8 -시클로알킬 또는 아르알킬, 바람직하게는 C_7-C_{15} -아르알킬을 나타내고,

[0096] D는 인, 비소, 황 또는 슬록시드기 $S=O$ 이고,

[0097] o는 2 또는 3이다.

[0098] 또 다른 실시양태에서,

[0099] R^4 가 동일하거나 상이하고, 알킬, 바람직하게는 C_1-C_8 -알킬, 아릴, 바람직하게는 C_6-C_{15} -아릴, 시클로알킬, 바람직하게는 C_4-C_8 -시클로알킬 또는 아르알킬, 바람직하게는 C_7-C_{15} -아르알킬을 나타내고,

[0100] D가 인이고,

[0101] o는 3인 화학식 4에 따른 조촉매가 사용된다.

[0102] 화학식 4에 따른 적합한 수불용성 조촉매는 트리아릴-, 트리알킬-, 트리시클로알킬-, 디아릴 모노알킬-, 디알킬 모노아릴-, 디아릴 모노시클로알킬-, 디알킬 모노시클로알킬-, 디시클로알킬 모노아릴- 또는 디시클로알킬 모노아릴 포스핀이다.

[0103] 본 발명의 별법의 실시양태에서, 화학식 5의 조촉매가 사용된다.

화학식 5

[0104] $R^5_pE-A-E R^6_p$

- [0105] 식 중에서,
- [0106] R^5 는 동일하거나 상이하고, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고,
- [0107] R^6 은 동일하거나 상이하고, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고,
- [0108] E는 인 또는 비소이고,
- [0109] A는 스페이서 기, 바람직하게는 페닐렌 또는 C_1-C_{20} 알킬렌기 또는 단일 결합을 나타내고,
- [0110] p은 2이다.
- [0111] 또 다른 실시양태에서,
- [0112] R^5 이 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내고,
- [0113] R^6 이 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내고,
- [0114] E는 인 또는 비소이고,
- [0115] A가 스페이서 기, 바람직하게는 페닐렌 또는 C_1-C_8 알킬렌기 또는 단일 결합을 나타내고,
- [0116] p는 2인 화학식 5에 따른 조촉매가 사용된다.
- [0117] 적합한 수불용성 조촉매의 예는 각 관할에 의해서 허용되는 한 참고로 인용한 개시물인 미국 특허 제4,631,315 호에 주어져 있다. 가장 바람직한 조촉매는 트리페닐포스핀이다.
- [0118] 본 방법의 바람직한 실시양태는 디엔 기재 중합체 중 탄소-탄소 이중 결합을 선택적으로 수소화시키는 것을 포함하며, 여기서 디엔 기재 중합체는 라텍스 형태로 존재하고, 수소화는 임의의 유기 용매의 부재하에 하기 화학식 1의 수용성 로듐 촉매의 존재하에서 및 화학식 4 또는 화학식 5를 갖는 수불용성 조촉매의 존재하에서 수행한다.
- [0119] <화학식 1>
- [0120] $RhQL_x$
- [0121] 식 중에서,
- [0122] Q는 히드리드 또는 히드리트 이외의 음이온, 바람직하게는 할라이드, 보다 바람직하게는 염소 또는 브롬 이온이고,
- [0123] L은 하기 화학식 2 또는 화학식 3을 갖고,
- [0124] x는 1, 2, 3 또는 4이다.
- [0125] <화학식 2>
- [0126] $R^1_{\text{m}}B$
- [0127] 식 중에서,
- [0128] R^1 은 서로 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내고, 하나 이상의 R^1 기는 1회 이상 술폰화되고,
- [0129] B는 인, 비소, 황 또는 술폰시드기 $S=0\circ$ 이고,
- [0130] m은 2 또는 3이다.
- [0131] <화학식 3>
- [0132] $R^2_nC-A-CR^3_n$

[0133]

식 중에서,

[0134]

R^2 는 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내고,

[0135]

R^3 은 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내되,

하나 이상의 R^2 또는 R^3 은 1회 이상 술폰화되고,

[0136]

C 는 인 또는 비소이고,

[0137]

A 는 스페이서 기, 바람직하게는 페닐렌 또는 C_1-C_{20} 알킬렌기 또는 단일 결합을 나타내고,

[0138]

n 은 2이다.

[0139]

<화학식 4>

[0140]

 R^4_oD

[0141]

식 중에서,

[0142]

R^4 는 동일하거나 상이하고, 알킬, 바람직하게는 C_1-C_8 -알킬, 아릴, 바람직하게는 C_6-C_{15} -아릴, 시클로알킬, 바람직하게는 C_4-C_8 -시클로알킬 또는 아르알킬, 바람직하게는 C_7-C_{15} -아르알킬을 나타내고,

[0143]

D 는 인, 비소, 황 또는 술폰시드기 $S=O^{\ominus}$ 이고,

[0144]

o 는 2 또는 3이다.

[0145]

<화학식 5>

[0146]

 $R^5_pE-A-E R^6_p$

[0147]

식 중에서,

[0148]

R^5 는 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내고,

[0149]

R^6 은 동일하거나 상이하고, C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아르알킬기를 나타내고,

[0150]

E 는 인 또는 비소이고,

[0151]

A 는 스페이서 기, 바람직하게는 페닐렌 또는 C_1-C_8 알킬렌기 또는 단일 결합을 나타내고,

[0152]

p 는 2이다.

[0153]

사용되는 수용성 로듐 함유 촉매의 양은 중요하지 않다. 매우 소량의 촉매를 사용하는 것이 가능하다. 라텍스의 중합체 고체 함량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.02 중량% 내지 2.0 중량%의 범위의 양이 통상적으로 사용된다.

[0154]

수불용성 조촉매는 통상적으로 수용성 촉매의 중량을 기준으로 5000 중량% 이하, 바람직하게는 500 중량% 내지 3000 중량%의 범위에서 사용된다.

[0155]

본 발명의 수소화 방법에 적합한 기재(substrate)는 원칙적으로 또한 "라텍스"라고 불리우는 모든 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 중합체의 수분산액이다. 이들은 단량체 수성 애멸전의 자유 라디칼 중합에 의해 제조된 분산액 (1차 분산액) 및 중합체가 또 다른 경로에 의해 제조된 후 수분산액 형태로 전환되는 것들 (2차 분산액) 둘 다를 포함한다. 중합체 분산액이라는 용어는 또한 원칙적으로 마이크로캡슐의 분산액을 포함한다.

[0156]

본 발명의 방법으로 처리될 수 있는 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 중합체는 1종 이상의 공액 디엔 단량체를 기재로 하는 반복 단위를 포함한다.

[0157]

공액 디엔은 임의의 성질을 가질 수 있다. 한 실시양태에서는 (C_4-C_6) 공액 디엔이 사용된다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1-메틸부타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌, 클로로프렌, 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔이 특히 바람직하다.

[0158] 추가 실시양태에서, 단량체 (a)로서 1종 이상의 공액 디엔 및 1종 이상의 추가 공중합성 단량체 (b)의 반복 단위를 포함하는 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 중합체를 본 발명의 방법으로 처리할 수 있다.

[0159] 적합한 단량체 (b)의 예는 올레핀, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌이다.

[0160] 적합한 단량체 (b)의 추가 예는 비닐방향족 단량체, 예컨대 스티렌, 알파-메틸 스티렌, o-클로로스티렌 또는 비닐톨루엔, 지방족 또는 분자형 C₁-C₁₈ 모노카르복실산의 비닐에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 발레레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 라우레이트 및 비닐 스테아레이트이다.

[0161] 본 발명에 사용되는 바람직한 한 중합체는 1,3-부타디엔과 스티렌 또는 알파-메틸 스티렌의 공중합체이다. 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록형 구조를 가질 수 있다.

[0162] 적합한 단량체 (b)의 추가 예는 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 말레산 및 이타콘산, 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산과 일반적으로 C₁-C₁₂ 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-헥산올, 2-에틸헥산올, 또는 C₅-C₁₀ 시클로알칸올, 예컨대 시클로펜탄올 또는 시클로헥산올의 에스테르이고, 이 중 바람직하게는 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 에스테르이고, 예는 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트이다.

[0163] 적합한 공중합성 단량체 (b)의 추가 예는 α,β-불포화 니트릴이다. 임의의 공지된 α,β-불포화 니트릴, 바람직하게는 (C₃-C₅) α,β-불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.

[0164] 본 발명에 사용되는 특히 적합한 공중합체는 니트릴 고무 ("NBR"이라고도 약칭됨)이며, 이는 α,β-불포화 니트릴, 특히 바람직하게는 아크릴로니트릴과 공액 디엔, 특히 바람직하게는 1,3-부타디엔과 임의로는 1종 이상의 추가 공중합성 단량체, 예컨대 α,β-불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 이들의 에스테르 또는 아미드의 공중합체이다.

[0165] 이러한 니트릴 고무 내의 α,β-불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산으로서 푸마르산, 말레산, 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

[0166] 이러한 니트릴 고무 내의 α,β-불포화 카르복실산의 에스테르로서 그의 알킬 에스테르 및 알콕시알킬 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. α,β-불포화 카르복실산의 특히 바람직한 알킬 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 옥틸 아크릴레이트이다. α,β-불포화 카르복실산의 특히 바람직한 알콕시알킬 에스테르는 메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 에톡시에틸(메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸(메트)아크릴레이트이다. 알킬 에스테르, 예를 들어 상기 언급한 것과 알콕시알킬 에스테르, 예를 들어 상기 언급한 형태의 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0167] 본 발명에 사용되는 바람직한 삼원공중합체는 아크릴로니트릴, 1,3-부타디엔과 푸마르산, 말레산, 아크릴산, 메타크릴산, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 제3 단량체의 삼원공중합체이다.

[0168] 수소화하고자 하는 중합체가 1종 이상의 공액 디엔의 반복 단위 및 1종 이상의 추가 공중합성 단량체의 반복 단위를 포함할 경우, 공액 디엔(들)과 다른 공중합성 단량체의 비는 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다:

[0169] 수소화를 위해 사용되는 NBR 중합체의 경우 공액 디엔 또는 그의 총계의 비율은 총 중합체를 기준으로 보통 40 내지 90 중량%의 범위, 바람직하게는 50 내지 85 중량%의 범위이다. α,β-불포화 니트릴 또는 그의 총계의 비율은 총 중합체를 기준으로 보통 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%이다. 각 경우 단량체의 비율의 합계는 100 중량%이다. 추가 삼원단량체가 임의로 존재할 수 있다. 사용될 경우, 이들은 전형적으로 총 중합체를 기준으로 0 초과 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 양으로 존재한다. 이 경우, 공액 디엔(들) 및/또는 α,β-불포화 니트릴(들)의 상응하는 비율이

추가 삼원단량체의 비율로 대체되며, 각 경우 모든 단량체의 비율의 합계는 100 중량%이다.

[0170] 상술한 단량체의 중합에 의한 니트릴 고무의 제조는 당업자에게 적절하게 공지되어 있고 중합체 문헌에 광범위하게 기재되어 있다.

[0171] 본 발명의 목적을 위해 사용할 수 있는 니트릴 고무는 또한 예를 들어 랜세스 도이치란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH)로부터 상품명 퍼부난(Perbunan)[®] 및 크라이낙(Krynamac)[®]의 제품 범위로부터의 제품으로서 시판된다.

[0172] 본 발명의 또 다른 실시양태에서는 분자량을 감소시키기 위해 복분해(metathesis) 반응시킨 니트릴 고무를 사용하는 것이 가능하다. 이러한 복분해 반응은 업계에 공지되어 있고 예를 들어 WO-A-02/100905호 및 WO-A-02/100941호에 개시되어 있다.

[0173] 본 발명에 따라 사용할 수 있는 니트릴 고무의 무니(Mooney) 점도 (100°C에서의 ML 1+4)는 3 내지 75, 바람직하게는 5 내지 75, 보다 바람직하게는 20 내지 75, 더욱 더 바람직하게는 25 내지 70, 특히 바람직하게는 30 내지 50의 범위이다. 중량 평균 분자량 M_w 는 25,000 내지 500,000의 범위, 바람직하게는 200,000 내지 500,000의 범위, 보다 바람직하게는 200,000 내지 400,000의 범위에 있다. 무니 점도가 예를 들어 약 34인 니트릴 고무의 고유 점도 (35°C에서 클로로벤젠 중에 측정함)는 약 1.1 dL/g이다. 또한 사용되는 니트릴 고무의 다분산도 PDI = M_w/M_n (식 중 M_w 는 중량 평균 분자량이고 M_n 은 수평균 분자량임)은 1.5 내지 6.0, 바람직하게는 1.8 내지 6.0, 보다 바람직하게는 1.9 내지 6.0, 더욱 더 바람직하게는 2.0 내지 4.0의 범위이다. 무니 점도의 측정은 ASTM 표준 D 1646에 따라 수행한다.

[0174] 니트릴 고무 이외에 1종 이상의 공액 디엔 및 예를 들어 스티렌 또는 알파-메틸스티렌과 같은 1종 이상의 다른 공중합성 단량체의 반복 단위를 함유하는 중합체를 본 발명에 사용할 경우, 공액 디엔(들)의 비율은 보통 15 내지 100 중량% 미만이고, 공중합성 단량체(들) 또는 그의 총계의 비율은 0 초과 내지 85 중량%이며, 각 경우 모든 단량체의 비율의 합계는 100%이다. 스티렌 또는 알파-메틸 스티렌을 다른 공중합성 단량체로 사용할 경우, 스티렌 및/또는 메틸 스티렌의 비율은 바람직하게는 15 내지 60 중량%이며, 100 중량%에 대한 나머지는 공액 디엔(들)로 나타내어진다.

[0175] 본 발명에서 유용한 라텍스 형태로 사용되는 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체는 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예컨대 에멀젼 중합, 용액 중합 또는 별크 중합에 의해 제조할 수 있다. 바람직하게는 본 발명에 유용한 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체는 수성 에멀젼 중합 방법으로 제조하며, 이는 이 방법이 라텍스 형태의 중합체를 직접 수득하기 때문이다. 라텍스는 통상적으로 중합체의 콜로이드 수분산액을 나타낸다.

[0176] 바람직하게는, 본 발명에 따르면, 수분산액 중 중합체 함량이 수분산액의 총 중량을 기준으로 1 내지 75 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 중량%의 범위에 있다.

[0177] 본 발명에 따른 방법으로 처리하는 상기 중합체의 제조는 당업자에게 공지되어 있고 원칙적으로 음이온성, 자유 라디칼 또는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 중합에 의해 용액 중합, 별크 중합 또는 에멀젼 중합으로 수행될 수 있다. 반응 유형에 따라, 공액 디엔은 1,4- 및/또는 1,2 중합된다. 본 발명의 수소화 방법을 위해 상술한 단량체 (a) 및 (b)의 자유 라디칼 수성 에멀젼 중합에 의해 제조된 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 중합 기술은 당업자에게 널리 알려져 있고 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 21, pp 373-393]에 기술되어 있다. 일반적으로, 이러한 중합체는 자유 라디칼 개시제의 존재하에서 제조된다. 추가적으로, 바람직하다면, 표면 활성 물질, 예를 들어 유화제 및 보호 콜로이드를 사용한다(예를 들어, 문헌 [Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 172-208] 참조).

[0178] 적합한 자유 라디칼 중합 개시제는 유기 퍼옥시드, 예를 들어 tert-부틸 히드로퍼옥시드, 벤조일 히드로퍼옥시드, 디이소프로필벤조일 퍼옥시드, 무기 퍼옥시드, 예를 들어 과산화수소, 퍼옥소모노 및/또는 퍼옥소디솔푸르산의 염, 특히 암모늄 및/또는 알칼리 금속 퍼옥소디솔페이트 (페솔페이트), 및 아조 화합물, 퍼솔페이트가 특히 바람직하다. 1종 이상의 유기 환원제 및 1종 이상의 퍼옥시드 및/또는 히드로퍼옥시드, 예를 들어 tert-부틸 히드로퍼옥시드 및 히드록시메탄솔忿산의 나트륨 염, 또는 과산화수소 및 아스코르브산으로 이루어진 조합 시스템(전해질 무함유 산화환원 개시제 시스템) 및 추가적으로 소량의 중합 매질에 가용성이고 금속 성분이 다수의 원자가 상태로 존재할 수 있는 조합 시스템, 예를 들어 아스코르브산/철(II) 솔페이트/과산화수소가 바람직하고, 또한 종종 아스코르브산을 히드록시메탄솔忿산, 나트륨 솔파이트, 나트륨 히드로겐솔파이트 또는 나트

롭 비슬파이트의 염으로 및 과산화수소를 tert-부틸 히드로페옥시드, 알칼리 금속 페옥소디슬레이트 및/또는 암모늄 페옥소디슬레이트로 치환하는 것이 가능하다. 수용성 철(II)염 대신에 수용성 Fe/V 염의 조합을 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0179]

이들 중합 개시제를 통상적인 양으로, 예를 들어 중합되는 단량체를 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2.0 중량%의 양으로 사용한다. 단량체 혼합물은 목적한다면 통상적인 조절제, 예를 들어 메르캅탄 (예를 들어, 란세스 도이치란트 게엠베하사를 비롯한 다양한 회사에서 제조되는 tert-도데실 메르캅탄)의 존재하에 중합될 수 있다. 이 경우, 이들 조절제를 혼합물 전체량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%의 양으로 사용한다.

[0180]

사용될 수 있는 유화제에 대한 특별한 제한은 없다. 중성 유화제, 예컨대 에톡실화 모노, 디- 및 트리알킬페놀 (에틸렌옥시드: 3 내지 50; 알킬: C₄ 내지 C₉) 또는 에톡실화 지방 알코올 (에틸렌옥시드: 3 내지 50; 알킬: C₄ 내지 C₉) 및/또는 음이온성 유화제, 예컨대 지방산 (알킬: C₁₂ 내지 C₂₄), 알킬 슬레이트 (알킬: C₈ 내지 C₂₂), 에톡실화 알칸올의 황산 모노에스테르 (에틸렌옥시드: 4 내지 30, 알킬: C₈ 내지 C₂₂), 및 에톡실화 알킬페놀 (에틸렌옥시드: 3 내지 50, 알킬: C₄ 내지 C₂₀), 알킬술폰산 (알킬: C₈ 내지 C₂₂) 및 알킬아릴술폰산 (알킬: C₄ 내지 C₁₈)의 알칼리 금속 및 암모늄 염이 바람직하다. 더 적합한 음이온성 유화제는 비스(페놀술폰산)에테르의 모노- 또는 디- C₄₋₂₄ 알킬 유도체의 알칼리 금속 또는 암모늄 염이다.

[0181]

알킬아릴술폰산, 알킬술폰산 (예를 들어, 술폰화 C₁₂-C₁₈ 파라핀), 알킬슬레이트 (예를 들어, 나트륨 라우릴 술포네이트) 및 에톡실화 알칸올의 황산 모노에스테르 (예를 들어, 2개 내지 3개의 에틸렌옥시드 단위를 갖는 라우릴 알코올의 술폭실향 에톡실레이트)의 알칼리 금속 및/또는 암모늄 염, 특히 나트륨 염이 특히 바람직하다. 더 적합한 유화제는 지방산 (C₁₂-C₂₃-알킬 라디칼)의 나트륨 또는 칼륨 염, 예를 들어 칼륨 올레아이트이다. 추가로 적절한 유화제는 문헌 [Houben-Weyl, loc. Cit., pp. 192-208]에 주어져 있다. 그러나, 유화제 대신에 또는 그와 혼합하여, 공-안정화를 위한 통상적인 보호 콜로이드, 예를 들어 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈 또는 짧은 소수성 블록을 갖는 양쪽성 블록 중합체를 사용하는 것도 또한 가능하다. 일반적으로 중합되는 단량체를 기준으로 유화제 사용량은 5 중량%를 초과하지 않을 것이다.

[0182]

자유 라디칼 중합 반응은 전체 배치를 초기에 충전하는 (배치) 기술에 의해 수행할 수 있지만, 바람직하게는 특히 산업적 규모에서는 공급(feed) 기술에 따라 운전된다. 이 후자의 기술에서, 중합되는 단량체의 대부분의 양은 이미 중합 용기에 들어간 단량체의 중합의 진행에 따라 중합 용기에 첨가된다. 여기에서, 자유 라디칼 개시제 시스템은 중합 용기에 전체적으로 초기 충전물에 포함되거나 또는 자유 라디칼 수성 에멀젼 중합의 과정에서 소비되는 속도로 중합 반응에 연속적으로 또는 단계적으로 첨가될 수 있다. 각 경우에서, 이는 공지된 바와 같이 개시제 시스템의 화학적 특성 및 중합 온도 둘다에 좌우될 것이다. 개시제 시스템은 바람직하게는 그것이 소비되는 속도로 중합 대역에 공급된다.

[0183]

중합 반응은 또한 중합체 (시드 라텍스(seed latex))로서 수성 중합체 분산액의 존재하에 수행될 수 있다. 이러한 기술은 당업자에게 기본적으로 공지되어 있고, 예를 들어 DE-A 42 13 967, DE-A 42 13 968, EP-A-0 567 811, EP-A-0 567 812 또는 EP-A-0 567 819에 기술되어 있다. 원칙적으로, 목적하는 특성에 따라, 시드를 초기 충전물 내에 포함시키거나, 또는 시드를 중합 과정에서 연속적으로 또는 단계적으로 첨가하는 것이 가능하다. 시드 중합체의 양은 바람직하게는 단량체 a) 내지 d)를 기준으로 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 0.2 내지 1 중량%의 범위이다. 사용되는 시드 라텍스의 중합체 입자는 바람직하게는 10 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 60 nm, 특히 약 30 nm의 중량 평균 직경을 갖는다. 폴리스티렌 시드의 사용이 바람직하다. 중합 반응은 바람직하게는 대기 압력 초과에서 수행된다. 중합 시간은 넓은 범위 내에서 변할 수 있고, 일반적으로 1 내지 15 시간, 바람직하게는 3 내지 10 시간이다. 중합 온도도 사용된 개시제에 따라 넓은 범위에서 변할 수 있고, 약 0 내지 110°C이다.

[0184]

이 방식으로 제조된 중합체 분산액은 일반적으로 75 중량% 이하의 고체 함량을 갖는다. 본 발명의 수소화 방법에서 사용을 위해, 이들 고체 함량을 갖는 분산액을 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 일부 경우에서 분산액을 이전에 적절한 고체 함량으로 회석하는 것이 바람직하다. 사용된 분산액의 고체 함량은 바람직하게는 분산액의 전체 중량을 기준으로 5 내지 60 중량%의 범위에 있다.

[0185]

일반적으로 중합체 분산액에 여전히 존재하는 표면 활성 물질, 및 예를 들어 에멀젼 중합에서 통상적인 중합 보조제로서 추가로 사용되는 물질은 본 발명의 수소화 방법을 방해하는 효과는 갖지 않는다. 그러나, 수소화 전

에 중합체 분산액을 화학적 또는 물리적으로 탈취시키는 것이 바람직하다. 잔류 단량체를 증기로 스트립핑하는 물리적 탈취는 예를 들어 EP-A-0 584 458으로부터 공지되어 있다. EP-A-0 327 006은 그에 관하여 통상적인 종류 방법의 사용을 권장한다. 화학적 탈취는 바람직하게는 주중합 후의 후중합에 의해 발생한다. 이러한 방법은 예를 들어 DE-A 383 4734, EP-A-0 379 892, EP-A-0 327 006, DE-A 44 19 518, DE-A 44 35 422 및 DE-A 44 35 423에 기술되어 있다.

[0186] 본 발명의 수소화 방법은 임의로는 암모늄 염, 예를 들어 세틸 트리메틸 암모늄 브로마이드 (CTAB)의 존재하에서 수행될 수 있다.

[0187] 본 발명의 수소화 방법은 바람직하게는 0.1 내지 20 MPa의 압력, 바람직하게는 1 내지 16 MPa의 압력에서 수소 기체로 수행한다. 본 발명의 방법의 한 실시양태에서 상기 수소 기체는 본질적으로 순수하다.

[0188] 본 발명의 방법은 온도 조절 및 교반 수단이 장착된 적합한 반응기에서 실시할 수 있다. 본 발명에 따르면, 중합체 라텍스를 반응기에 공급하고 필요한만큼 탈기할 수 있고, 이어서 촉매를 순수한 물질로서 또는 일부 경우에 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 수용성 리간드의 동일계 내 생성물로서 첨가할 수 있다. 이어서, 반응기를 수소로 가압하거나 또는 별법으로 반응기를 수소로 가압하고, 촉매를 순수 물질로서 또는 수용액으로서 반응기에 첨가할 수 있다. 또는, 본 발명에 따라, 촉매를 순수 물질로서 또는 수용액으로서 반응기에 첨가하고, 이어서 중합체 라텍스를 반응기에 공급하고 필요한만큼 탈기시킬 수 있다.

[0189] 전형적으로, 반응기 장치를 가열하고, 촉매 전에 중합체 라텍스를 첨가한다. 본 발명에 적합한 수소화 온도는 35°C 내지 180°C, 바람직하게는 80°C 내지 160°C이다.

[0190] 본 발명의 수소화 반응의 과정 동안, 수소를 반응기에 첨가할 수 있다. 반응 시간은 운전 조건에 따라 전형적으로 약 15분 내지 약 100시간이다. 중합체 중 탄소-탄소 이중 결합이 수소화될 수 있는 정도는 80 내지 99.5%, 바람직하게는 90 내지 99.5%이다.

[0191] 수소화 반응을 목적으로 완결하였을 경우, 반응 용기를 냉각시키고 배기시킬 수 있다. 필요한 경우, 생성된 수소화 라텍스를 라텍스 형태로 사용하거나 또는 응집시키고 세정하여 고체 형태의 수소화 중합체를 얻을 수 있다.

[0192] 본 발명에 따라 얻어진 수소화 니트릴 고무의 무니 점도 (100°C에서의 ML 1 +4)는 6 내지 150의 범위, 바람직하게는 25 내지 100의 범위, 보다 바람직하게는 35 내지 100의 범위, 더욱 더 바람직하게는 39 내지 100의 범위, 특히 바람직하게는 40 내지 100의 범위이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0193] <실시예>

[0194] 표 2에 나타낸 실험 조건을 갖는 하기 실시예는 본 발명의 범위를 예시하지만, 이로 제한하고자 함은 아니다.

[0195] 수소화 반응에 사용된 물질을 표 1에 나타내었다.

표 1

물질 사양

물질	공급처
66% 부타디엔 및 34% 아크릴로니트릴을 함유하는 부타디엔-아크릴로니트릴 중합체 라텍스 (퍼부난® T3429, 고체 함량 14.3 중량%, 무니 점도 (100°C에서의 ML1+4) 약 29, 라텍스 내의 중합체 입자의 평균 직경 약 75 nm)	란세스 인코포레이티드(Lanxess Inc.)
$\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3$	문헌에 따라 합성 (문헌 [A.W. Heinen Rogers, A. Sheldon in "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 142 1999 17-26"])
트리페닐포스핀 (99%)	스트렙 케미칼스(Strem Chemicals)
수소 (99.999%) 및 질소 (99.999%)	프랙스에어(Praxair)
메틸 에틸 케톤 (99.8%)	피셔 사이언티픽(Fisher Scientific)

[0197] 실시예 C1 (비교예, 조죽매 없음)

온도 제어 수단, 교반기 및 수소 기체 첨가점을 갖는 300 ml의 유리 내부 처리된 스테인리스 강철 오토클레이브를 사용하였다. 상술한 부타디엔-아크릴로니트릴 라텍스 50 ml, 물 50 ml, 촉매 $\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3$ 0.0386 g를 반응기에 충전하였고, PPh_3 는 넣지 않았다. 이어서, 라텍스를 질소로 탈기시켰다. 온도를 145°C로 증가시키고, 수소를 8.6 MPa까지 도입하였다.

18 시간 후, 수소화도는 30%에 도달하였다. 젤이 생성되고 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤에서 가용성이 아니었다.

[0200] 실시예 2 (본 발명)

실시예 1에 기술된 것과 동일한 절차를 사용하였다. 그러나, 25 ml의 라텍스, 75 ml의 물, 0.0373 g의 촉매 및 0.358 g의 PPh_3 을 사용하고, 6.8 MPa의 수소 압력 및 145°C를 적용하였다.

45시간 후, 94% 수소화도가 달성되었고, 젤이 생성되지 않았다.

[0203] 실시예 3 (비교예; 조죽매 없음)

실시예 1에 기술된 것과 동일한 절차를 사용하였다. 그러나, 25 ml의 라텍스, 75 ml의 추가 물, 0.0375 g의 촉매를 사용하였고, PPh_3 는 사용하지 않았으며, 6.8 MPa의 수소 압력 및 160°C를 적용하였다.

21시간 후, 43% 수소화도가 달성되었다.

[0206] 실시예 4 (본 발명)

실시예 1에 기술된 것과 동일한 절차를 사용하였다. 그러나, 25 ml의 라텍스, 75 ml의 물, 0.0374 g의 촉매 및 0.358 g의 PPh_3 을 사용하고, 6.8 MPa의 수소 압력 및 160°C를 적용하였다.

21시간 후, 92% 수소화도가 달성되었고, 젤이 생성되지 않았다.

[0209] 실시예 5 (본 발명)

실시예 1에 기술된 것과 동일한 절차를 사용하였다. 그러나, 25 ml의 라텍스, 75 ml의 추가 물, 0.0097 g의 촉매 및 0.358 g의 PPh_3 을 사용하고, 6.8 MPa의 수소 압력 및 160°C를 적용하였다.

24시간 후, 83% 수소화도가 달성되었고, 젤이 생성되지 않았다.

[0212] 실시예 6 (본 발명)

0.0295 g의 촉매를 사용한 것을 제외하곤, 실시예 5에 기술된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다.

23시간 후, 81% 수소화도가 달성되었고, 젤이 생성되지 않았다.

[0215] 실시예 7 (본 발명)

실시예 1에 기술된 것과 동일한 절차를 사용하였다. 그러나, 25 ml의 라텍스, 75 ml의 추가 물, 0.0374 g의 촉매, 0.358 g의 PPh_3 , 및 세틸 트리메틸 암모늄 브로마이드(CTAB)를 사용하고, 6.8 MPa의 수소 압력 및 160°C를 적용하였다.

22시간 후, 76% 수소화도가 달성되었고, 젤이 생성되지 않았다.

표 2

라텍스 형태의 니트릴-부타디엔 고무의 수소화를 위한 실험 조건

실시예	라텍스 [ml]	물 [ml]	촉매	W_{cat} [g]	PPh_3 [g]	P_{H2} [MPa]	T [°C]	수소화 시간 [h]	HD [%]
C1	50	50	RhCl(TPPMS) ₃	0.0386	0	8.6	145	18	30
2	25	75	RhCl(TPPMS) ₃	0.0373	0.358	6.8	145	45	94
C3	25	75	RhCl(TPPMS) ₃	0.0375	0	6.8	160	21	43
4	25	75	RhCl(TPPMS) ₃	0.0374	0.358	6.8	160	21	92
5	25	75	RhCl(TPPMS) ₃	0.0097	0.358	6.8	160	24	83
6	25	75	RhCl(TPPMS) ₃	0.0295	0.358	6.8	160	23	81
7	25	75	RhCl(TPPMS) ₃ *	0.0374	0.358	6.8	160	22	76

*: 본 실험에서 0.4 g의 세틸 트리메틸 암모늄 브로마이드(CTAB)도 또한 사용하였다.

[0218]

상술한 실시예 및 비교 실시예는 명백하게 폭넓게 다양한 운전 조건 하에서 본 발명에 따른 방법에서 높은 수소화도를 달성하는 것이 가능함을 나타낸다. 수용성 촉매의 존재하에 라텍스의 수소화는 수불용성 조촉매의 첨가에 의해서 크게 향상되었다. 모든 실시예에서, PPh_3 이 사용되는 경우, 어떠한 유기 용매도 없이 80% 초과의 수소화도가 달성될 수 있었다. 90% 초과의 수소화도는 다른 점에서는 동일한 운전 조건 하에서 보다 높은 촉매 담지량을 사용하여 달성되었다.

[0219]

트리페닐포스핀 조촉매를 갖는 수용성 촉매 계의 존재하에서의 라텍스 수소화에서 라텍스의 온전성이 유지되고, 젤이 형성되지 않음이 관찰되었다.