

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5525725号
(P5525725)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 C 19/02 (2006. 01)
B O 1 J 31/24 (2006. 01)C O 8 C 19/02
B O 1 J 31/24 Z

請求項の数 1 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-320194 (P2008-320194)
 (22) 出願日 平成20年12月16日 (2008. 12. 16)
 (65) 公開番号 特開2009-185278 (P2009-185278A)
 (43) 公開日 平成21年8月20日 (2009. 8. 20)
 審査請求日 平成23年10月14日 (2011. 10. 14)
 (31) 優先権主張番号 07123383.7
 (32) 優先日 平成19年12月17日 (2007. 12. 17)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 506241042
 ランクセス・インコーポレーテッド
 カナダ・オンタリオ・N 7 T・7 M 2・サ
 ーニア・ヴィダル・ストリート・サウス・
 1 2 6 5
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジエン-ベースのポリマーラテックスの水素化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラテックス形態で存在するジエン-ベースのポリマーを、水溶性ロジウム含有触媒および水不溶性共触媒としてのトリフェニルホスフィンの存在下に、しかしかなる有機溶媒も用いずに水素化にける工程を含み、ここで、触媒は、 0.5 重量部以上が 2.4 ± 2 で 1.0 重量部の水に完全に溶解できる場合に水溶性とみなされ、共触媒は、 0.001 重量部以下が 2.4 ± 2 で 1.0 重量部の水に完全に溶解できる場合に水不溶性とみなされ、前記水溶性ロジウム含有触媒と前記トリフェニルホスフィンとの重量比が、 $1:5 \sim 1:50$ である、ジエン-ベースのポリマー中の炭素-炭素二重結合の選択的水素化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水溶性触媒を使用するラテックス形態で存在するジエン-ベースのポリマー中の炭素-炭素二重結合の選択的水素化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー中の炭素-炭素二重結合が触媒の存在下に水素で有機溶媒中のポリマーを処理することによって成功裡に水素化されてもよいことは公知である。かかる方法は、例えば、芳香族またはナフテン基中の二重結合が水素化されず、かつ、炭素と窒素または酸素な

どの他の原子との間の二重または三重結合が影響を受けないように水素化される二重結合に選択的であることができる。この分野の技術は、コバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、およびパラジウムをベースとする触媒をはじめとする、かかる水素化に好適な触媒の多くの例を含む。触媒の好適性は、必要とされる水素化度、水素化反応の速度、ならびにポリマー中の、カルボキシルおよびニトリル基などの、他の基の存在または不存在に依存する。(特許文献1)、(特許文献2)、(特許文献3)、(特許文献4)、および(特許文献5)などの、この分野で出願された多くの特許および特許出願が既に存在してきた。

【0003】

しかしながら、多くのジエン-ベースのポリマー、コポリマーまたはターポリマーはエマルジョン重合法によって製造され、それらが重合反応器から排出されるとき、それらはラテックス形態にある。それ故、ラテックス形態でジエン-ベースのポリマーを直接水素化することが非常に望ましく、この手法はここ10年間で段々と注目を集めつつある。多くの取り組みがかかる方法を実現するために行われてきた。

【0004】

今までのところ、酸素、空気または過酸化水素のような酸化剤と一緒に還元剤としてヒドラジンまたはヒドラジンの誘導体を使用するC=C結合の水素化が大きく注目されてきた。C=C結合を飽和させるための水素源はそのとき、ジイミドがまた中間体として形成されるレドックス反応の結果としてその場発生する。

【0005】

(特許文献6)で、ラテックス水素化はジイミドをその場生成させるためにヒドラジン水和物/過酸化水素(または酸素)レドックス系を使用して行われている。CuSO₄またはFeSO₄が触媒として使用されている。

【0006】

(特許文献7)および(特許文献8)は、ジイミド手法を用いるラテックス水素化中にまたはその後に形成する架橋ポリマー鎖を破壊するために水素化ラテックスをオゾンで処理する、より洗練されたラテックス水素化方法を提供している。

【0007】

(特許文献9)は、ジイミド水素化ルートを用いる水素化中に形成された架橋を破壊するために、ある化合物をラテックス水素化前、中または後に添加できることを開示している。この化合物は、第一級または第二級アミン、ヒドロキシルアミン、イミン、アジン、ヒドラゾンおよびオキシムから選択することができる。

【0008】

(特許文献10)は、触媒としての少なくとも4の酸化状態の金属原子(Ti(IV)、V(V)、Mo(VI)およびW(VI)などの)を含有する金属化合物の存在下にヒドラジンおよび酸化性化合物を使用することによる水性分散系形態での不飽和ポリマーのC=C結合の水素化方法を記載している。

【0009】

(非特許文献1)および(非特許文献2)に、ジイミド水素化ルートの利用によるニトリル・ブタジエンゴムラテックスの水素化に関する詳細な研究が提示されており、それは水素化効率および水素化度の調査について触れている。ラテックス形態でのポリマーの架橋を開始するラジカルを生成する、副反応がラテックス粒子の界面相およびポリマー相内に存在することが分かった。ラジカル捕捉剤の使用は、ゲル形成の程度を抑えるのに役立つかなる証拠も示さなかった。

【0010】

架橋を減らすために開発された方法は存在するが、前述のジイミド・ルートは、高い水素化転化率が達成されるときに特に、ゲル形成問題に依然として直面する。それ故、生じた水素化ゴム塊は、その巨視的な三次元架橋構造のために、加工することが困難であるかまたはさらなる使用に不適當である。

【0011】

(特許文献 11) は、パラジウム化合物である水素化触媒の存在下に水素での不飽和ニトリル基含有ポリマーの炭素 - 炭素二重結合の選択的水素化方法を記載している。この方法では、不飽和ニトリル基含有ポリマーの水性エマルジョンが水素化にかけられ、さらに、ポリマーを溶解または膨潤させることができる有機溶媒が 1 : 1 ~ 1 : 0.05 の範囲の水性エマルジョン対有機溶媒の容量比で使用される。水性エマルジョンは、乳化した状態を維持しながらガス状のまたは溶解した水素と接触させられる。

【0012】

(特許文献 12) は、ポリマー中の $C = C$ 二重結合の選択的水素化方法を開示している。前記方法は、20 容量%以下の有機溶媒を含むポリマーの水性分散系で、ロジウムおよび/またはルテニウムの塩および錯化合物から選択された少なくとも 1 つの水素化触媒の存在下にポリマーを水素と反応させることを含む。好適なロジウム含有触媒は、式 $R_h X_m L^3 L^4 (L^5)_n$ (式中、 X はハロゲン化物、カルボン酸の陰イオン、アセチルアセトナート、アリール - もしくはアルキルスルホネート、ヒドリドまたはジフェニルトリアジン陰イオンであり、そして L^3 、 L^4 および L^5 は独立して CO 、オレフィン、シクロオレフィン、ジベンゾホスホール、ベンゾニトリル、 PR_3 または $R_2P - A - PR_2$ であり、 m は 1 または 2 であり、そして n は 0、1 または 2 である、ただし、 L^3 、 L^4 または L^5 の少なくとも 1 つは式 PR_3 または $R_2P - A - PR_2$ (ここで、 R はアルキル、アルキルオキシ、シクロアルキル、シクロアルキルオキシ、アリールまたはアリールオキシである) の上述のリン含有配位子の 1 つである) のロジウム・リン錯体である。(特許文献 13) は、グラフトポリマーを製造するためにルテニウムおよび/またはロジウム含有触媒の存在下にラテックス形態でポリマーを水素化する同一原理技術を用いている。

【0013】

(特許文献 14) は、ジエン - ベースのポリマーラテックスのさらなる水素化方法を記載している。2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン (コ) ポリマーのラテックスは、(コ) ポリマーを溶解または膨潤させる有機溶媒中の触媒の溶液または分散系と混合され、次に水素と接触させられる。使用される触媒は、式 $MeCl_a (P(C_6H_5)_3)_b$ (式中、 Me は遷移金属であり、 Cl は塩素であり、 b は整数で、1 に等しいかまたはそれより大きく、そして $a + b$ は 6 未満かまたはそれに等しい整数である) を有する、いわゆるウィルキンソン (Wilkinson) 触媒である。実施例では、-42 の T_g および 150, 000 の数平均分子量 M_n を有するポリ (2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン) ゴムのラテックスが $R_hCl (PPh_3)_3$ および Ph_3P を含有するトルエン溶液に加えられ、100 および 5.0 MPa で 2 時間水素化されて $T_g = -54$ および $M_n = 120, 000$ の水素化ポリマーを得た。

【0014】

(非特許文献 3) に、多くの $RuCl_2 (PPh_3)_3$ 錯体触媒の存在下に実施される、ニトリル - ブタジエンゴム (「NBR」) エマルジョンでの $C = C$ 二重結合の 2 つの選択的水素化方法が記載されている。その方法の 1 つは、NBR ポリマーおよび触媒を溶解させることができ、そしてエマルジョンと相溶性である有機溶媒が使用される、均一系で実施されている。他の方法は、触媒を溶解させ、そしてポリマー粒子を膨潤させることができるが、水性エマルジョン相と混和しない有機溶媒が使用される、不均一系で実施されている。両方法とも、ポリマーを溶解または膨潤させるためのある量の有機溶媒を用いて $C = C$ 二重結合の定量的水素化を実現することができる。

【0015】

(特許文献 15) は、ルテニウムおよび/またはロジウムと、遷移金属と配位化合物を形成することができる少なくとも 1 つの非イオン性リン化合物とを含む少なくとも 1 つの水素化触媒の存在下に水素でのポリマー中の非芳香族 $C = C$ および $C - C$ 結合の選択的水素化方法であって、水素化触媒が溶媒を加えることなくポリマーの水性分散系へ組み入れられる方法を教示している。 Ru および/または Ru 錯体または Ru および/または Ru 塩が好適な触媒である。好ましい非イオン性リン化合物の例は、 PR_3 または $R_2P(O$

10

20

30

40

50

$\text{)}_x \text{Z(O)}_y \text{P R}_2$ [R は、例えば $\text{C}_{1 \sim 10}$ アルキル、 $\text{C}_{4 \sim 12}$ シクロアルキル、 $\text{C}_{1 \sim 10}$ アルコキシ、アリール (オキシ) および F を表し、Z は二価炭化水素残基であり、 $x, y = 0, 1$ である] である。この特別な場合のために、アクリル酸 - ブタジエン - スチレンコポリマーラテックスが先ず、重合前に Ru 塩が触媒前駆体としてモノマー水性溶液中へ分散されたことを意味する、ルテニウム (III) トリス - 2, 4 - ペンタンジオネートをまた含有するモノマーの混合物のラジカル重合によって製造された。水性ポリマー分散系を得た後、 Bu_3P がラテックスに加えられた。この系が周囲温度で 16 時間攪拌され、それに 150 および 280 バールでの水素化が続いた。触媒はの場合合成され、それ故、触媒を運ぶための有機溶媒は全く使用されなかった。その場合合成された触媒は油性であるが、水素化は有機媒体中の代わりに水性分散系中で実施される。

10

【 0 0 1 6 】

(非特許文献 4) に、エマルジョン中に存在するスチレン - ブタジエン繰り返し単位 (SBR ゴム) またはニトリル - ブタジエン繰り返し単位 (NBR) を有するポリマーだけでなく、ポリブタジエン (PBD) の水素化に関して報告されている。かかる水素化は、例えば $[\text{RhCl(HEXNa)}_2]_2$ ($\text{HEXNa} = \text{Ph}_2\text{P} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO}_2\text{Na}$) および RhCl(TPPTS)_3 ($\text{TPPTS} = \text{モノスルホン化トリフェニルホスフィン}$) のような水溶性ロジウム錯体によって触媒される。しかしながら、この方法は、幾らかの有機溶媒の存在下を実施される。用いられる条件下で、この触媒は反応中に有機相へ抽出される。これは、両親媒性 HEXNa 配位子によって与えられる錯体の相間移動性に起因する。

20

【 0 0 1 7 】

(非特許文献 5) に、いかなる有機溶媒もなしで、そしていかなる共触媒も用いないニトリルゴムラテックスの水素化のために、ウィルキンソン触媒の水溶性類似体、すなわち、 RhCl(TPPTS)_3 (ここで、TPPTS はモノスルホン化トリフェニルホスフィンを表す) を使用することが記載されている。水素化は、ラテックスの凝固なしに穏和な条件 (1 気圧の水素圧、75) 下に起こり、60 % 以下の水素化を達成することができる。水素化がラテックスのゲル含有率の増加を伴ったことが分かる。

【 0 0 1 8 】

(特許文献 16) は、有機溶媒を用いずに VII 族金属またはそれらの化合物と親水性有機ホスフィン配位子とを含有する水溶性触媒を使用する不飽和ポリマーラテックスの水素化方法を開示している。実施例に開示されているようにこの方法では、0.133 ミリモル (Rh として) のクロロ (1, 5 - シクロオクタジエン) ロジウムダイマーが 0.372 ミリモルの $\text{P(C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na)}_3$ と攪拌されて錯体触媒の水溶液を生成した。1部のかかる触媒溶液が水素化のために有機溶媒なしで5部のブタジエンゴムラテックスと混合された。しかしながら、最高の水素化度はわずか約 56 % であり、より大きい生産容量へのスケールアップにとって不十分である。

30

【 0 0 1 9 】

(非特許文献 6) に、水溶性 Rh / TPPTS 錯体 (ここで、TPPTS は $\text{P(C}_6\text{H}_4 - m - \text{SO}_3^-)_3$ を意味する) を使用することによるポリブタジエン - 1, 4 - ブロック - ポリ (エチレンオキシド) (PB - b - PEO) の水相水素化を行うことが報告されている。この水素化は、PB - b - PEO がそのポリマー鎖内に水溶性部を有するので、成功し得るにすぎない。かかる水素化系では、混合ミセルは、両親媒性 PB - b - PEO を追加の陽イオン性界面活性剤塩化ドデシルトリメチルアンモニウム (DTAC) および n - ヘキサンと混合することによって形成される。水素化転化率は、80 ~ 100 および 20 バールの H_2 下に $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と TPPTS とからその場生成した Rh / TPPTS 錯体 (水相中 $[\text{Rh}] = 10 \text{ ppm}$ 以下) によって触媒される 1 時間後に 100 % まで上がることができる。それらのリサイクリング実験は、陰イオン性触媒系 Rh / $\text{P(C}_6\text{H}_4 - m - \text{SO}_3^-)_3$ の触媒活性が連続した動作で高いままであることを示した。この水素化系の成功は主に、PB - b - PEO が両親媒性出発原料であるという事実のためである。それ故、水溶性触媒は、両親媒性ポリマー材料を使用する系に都合がよ

40

50

い。

【0020】

(特許文献17)は、塩基性条件下に触媒としてPd化合物の存在下での共役ジエンポリマーのラテックス水素化方法を開示している。NaOHが硝酸パラジウム溶液に溶解せられ、ケイ酸Mgスラリーと混合されて混合(pH12)を得て、それは次に濾過され、洗浄され、乾燥させられて触媒を得る。次に、0.45部の触媒が、50で5MPaのH₂での6時間の水素化のために60部の15%アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー溶液に加えられて95%水素化度を得る。ゲル形成情報は報告されていない。

【0021】

(特許文献18)に、RhCl(PPh₃)₃が水不溶性触媒として使用され、そしてPPh₃が水不溶性共触媒として使用される、有機溶媒なしでのニトリル-ブタジエンゴムラテックスの選択的水素化方法が開示されている。この方法は高い水素化度を達成することができ、ゲル形成を示さない。しかしながら、この方法は、長い反応時間および触媒の合成のための遷移金属の高い使用量を必要とする。

10

【0022】

要約すると、酸素、空気もしくはヒドロペルオキシドのような酸化剤と一緒に還元剤としてヒドラジンまたはヒドラジンの誘導体を使用すること、ある量の有機溶媒を伴った油溶性触媒を直接使用すること、および水溶性配位子を含有する触媒を使用することを含む、幾つかの技術的ルートがラテックスの形態で存在するポリマー中のC=C二重結合を水素化するために試みられてきた。ヒドラジン関連ルートは、高い水素化転化率が必要とされるときに特に、顕著なゲル形成問題に直面しており、ゲル形成は後加工操作にとって望ましくない。油溶性触媒の使用に関連する全ての先行技術参考文献では、ある量の有機溶媒が適度の水素化速度を達成するために依然として必要とされる。水溶性触媒の使用に関連するルートもまた、架橋問題を克服するのにかなりの困難に直面してきた。

20

【0023】

従って、本発明は、受け入れることができる短い反応時間内におよび減少した量の遷移金属を触媒合成のために使用して、ゲル形成なしに、同時に高い水素化度でラテックスとして存在するジエン-ベースのポリマーの水素化を可能にする新規のおよび改良された方法を提供する目的を有した。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0024】

【特許文献1】米国特許第6,410,657号明細書

【特許文献2】米国特許第6,020,439号明細書

【特許文献3】米国特許第5,705,571号明細書

【特許文献4】米国特許第5,057,581号明細書

【特許文献5】米国特許第3,454,644号明細書

【特許文献6】米国特許第4,452,950号明細書

【特許文献7】米国特許第5,039,737号明細書

【特許文献8】米国特許第5,442,009号明細書

40

【特許文献9】米国特許第6,552,132 B2号明細書

【特許文献10】米国特許第6,635,718 B2号明細書

【特許文献11】米国特許第5,272,202号明細書

【特許文献12】米国特許第6,403,727号明細書

【特許文献13】米国特許第6,566,457号明細書

【特許文献14】特開2001-288212号公報

【特許文献15】米国特許第6,696,518号明細書

【特許文献16】特開2003-126698号公報

【特許文献17】特開2003-096131号公報

【特許文献18】米国特許出願公開第2006/0211827 A1号明細書

50

【非特許文献】

【0025】

【非特許文献1】Applied Catalysis A - General 第276巻(2004)、No. 1 - 2、123 - 128ページ

【非特許文献2】Journal of Applied Polymer Science 第96巻(2005)、No. 4、1122 - 1125ページ

【非特許文献3】Journal of Applied Polymer Science 第65巻(1997)、No. 4、667 - 675ページ

【非特許文献4】J. Molecular Catalysis 第123巻(1997)、No. 1、15 - 20ページ

10

【非特許文献5】Rubber Chemistry and Technology 第68巻(1995)、No. 2、281 - 286ページ

【非特許文献6】Journal of Molecular Catalysis A、Chemical 第231巻(2005)、No. 1 - 2、93 - 101ページ

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0026】

本発明は、ラテックス形態で存在するジエン - ベースのポリマーを、水溶性ロジウム含有触媒および水不溶性共触媒の存在下に、ただしかなる有機溶媒も用いずに水素化にける工程を含むジエン - ベースのポリマー中の炭素 - 炭素二重結合の選択的水素化方法を提供する。

20

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明の方法は、ジエン - ベースのポリマー中に存在する炭素 - 炭素二重結合の選択的水素化を可能にする。これは、例えば、芳香族またはナフテン基中の二重結合は水素化されず、かつ、炭素と窒素または酸素などの他の原子との間の二重または三重結合もまた影響を受けないことを意味する。

【0028】

いかなる有機溶媒も用いない水不溶性共触媒と一緒にでの水溶性ロジウム含有触媒の使用の組み合わせは、本発明による方法の成功性能にとって重要である。

30

【0029】

典型的な実施形態では、ロジウム含有触媒の水溶性は、本触媒が1つ以上の水溶性配位子、好ましくは少なくとも2つの水溶性配位子を含有するロジウム錯体であるという事実によってもたらされる。

【0030】

本発明および特許出願との関連で、用語「水溶性触媒」および「水溶性配位子」は、それぞれ、触媒または配位子が室温、すなわち、 24 ± 2 で水に可溶であることを意味するものとする。具体的には触媒は、0.5重量部以上が 24 ± 2 で100重量部の水に完全に溶解できる場合に「水溶性」と考えられる。さらに触媒または共触媒は、0.001重量部以下が 24 ± 2 で100重量部の水に完全に溶解できる場合に「水不溶性」と考えられる。

40

【0031】

好適な水溶性ロジウム含有触媒は、例えば一般式(I)



(式中、

Qはヒドリドまたはヒドリド以外の陰イオンであり、

Lは水溶性配位子であり、そして

xは1、2、3または4である)

で表される。

【0032】

50

水溶性配位子 L の構造は限定されることが強調されなければならない。かかる水溶性配位子は例えば一座または二座であってもよい。一般式 (I) において、一座配位子の場合には x は典型的には 2、3、または 4 であり、二座配位子の場合には x は典型的には 1 または 2 である。

【0033】

本発明の一実施形態では、一般式 (I) (式中、

Q がヒドリドまたはヒドリド以外の陰イオン、好ましくはハロゲン化物そしてより好ましくは塩化物もしくは臭化物イオンであり、

L が一般式 (II)



(式中、

R¹ は同一であるかまたは異なり、そして基 R¹ の少なくとも 1 つが 1 回以上スルホン化されている、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表し、

B はリン、ヒ素、硫黄、またはスルホキシド基 S = O であり、そして

m は 2 または 3 である)

で表される水溶性配位子であり、そして

x が 2、3 または 4、好ましくは Q がハロゲン化物であるときは 3、好ましくは Q がヒドリドであるときは 4 である)

の水溶性ロジウム含有触媒が使用される。

【0034】

好ましくは、一般式 (I) (式中、

Q がヒドリドまたはヒドリド以外の陰イオン、より好ましくはハロゲン化物そしてさらにより好ましくは塩化物もしくは臭化物イオンであり、

L が一般式 (II)



(式中、

R¹ は同一であるかまたは異なり、そして基 R¹ の少なくとも 1 つが 1 回以上スルホン化されている、C₁ ~ C₈ アルキル基、C₄ ~ C₈ シクロアルキル基、C₆ ~ C₁₅ アリール基または C₇ ~ C₁₅ アラルキル基を表し、

B はリン、ヒ素、硫黄、またはスルホキシド基 S = O であり、そして

m は 2 または 3 である)

で表される水溶性配位子であり、そして

x が 2、3 または 4、好ましくは Q がハロゲン化物であるときは 3、好ましくは Q がヒドリドであるときは 4 である)

の水溶性ロジウム含有触媒が使用される。

【0035】

基 R¹ の少なくとも 1 つは、1 回以上スルホン化されていなければならない、特に基 R¹ の少なくとも 1 つは 1、2 または 3 回スルホン化されている。本発明の特定の実施形態では、基 R¹ の 2 つ以上、例えば 2 つまたは 3 つの基 R¹ は 1 回以上スルホン化され、特にそれぞれ 1、2 もしくは 3 回スルホン化されている。

【0036】

さらなる実施形態では本発明は、室温、すなわち、24 ± 2 で水に可溶であるロジウム含有触媒として

・ RhCl (TPPMS)₃ (TPPMS はモノスルホン化トリフェニルホスフィン、すなわち、P (C₆H₅)₂ (m-C₆H₄SO₃⁻) を表して)

・ RhCl (TPPTS)₃ (TPPTS はトリスルホン化トリフェニルホスフィン、すなわち、トリス (3-スルホフェニル) ホスフィン、P (C₆H₄-3-SO₃⁻)₃ を表して)

を使用して実施される。スルホネート基の対イオンは典型的にはアルカリ金属イオン、例

10

20

30

40

50

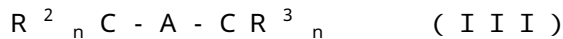
えばナトリウムまたはカリウムイオンである。

【 0 0 3 7 】

本発明の代わりの実施形態では、一般式 (I) (式中、

Q がヒドリドまたはヒドリド以外の陰イオン、好ましくはハロゲン化物、より好ましくは塩化物もしくは臭化物イオンであり、

L が一般式 (I I I)



(ここで、

R² は同一であるかまたは異なり、そしてアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表し、

R³ は同一であるかまたは異なり、そしてアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、

ただし、基 R² または R³ の少なくとも 1 つは 1 回以上スルホン化されており、

C はリン、またはヒ素であり、

A はスペーサー基、好ましくはフェニレンもしくは C₁ ~ C₂₀ アルキレン基または単結合を表し、そして

n は 2 である)

で表される水溶性配位子であり、そして

x が 1 または 2 である)

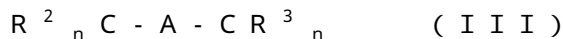
の水溶性ロジウム含有触媒が使用される。

【 0 0 3 8 】

より好ましくは、一般式 (I) (式中、

Q がヒドリドまたはヒドリド以外の陰イオン、好ましくはハロゲン化物、より好ましくは塩化物もしくは臭化物イオンであり、

L が一般式 (I I I)



(ここで、

R² は同一であるかまたは異なり、そして C₁ ~ C₈ アルキル基、C₄ ~ C₈ シクロアルキル基、C₆ ~ C₁₅ アリール基または C₇ ~ C₁₅ アラルキル基を表し、

R³ は同一であるかまたは異なり、そして C₁ ~ C₈ アルキル基、C₄ ~ C₈ シクロアルキル基、C₆ ~ C₁₅ アリール基または C₇ ~ C₁₅ アラルキル基を表し、

ただし、基 R² または R³ の少なくとも 1 つは 1 回以上スルホン化されており、

C はリン、またはヒ素であり、

A はスペーサー基、より好ましくはフェニレンもしくは C₁ ~ C₈ アルキレン基または単結合を表し、

n は 2 である)

で表される水溶性配位子であり、

そして

x が 1 または 2 である)

の水溶性ロジウム含有触媒が使用される。

【 0 0 3 9 】

基 R² または R³ の少なくとも 1 つは 1 回以上スルホン化されていなければならない。本発明の一実施形態では、1 つまたは両方の基 R² は、1、2 もしくは 3 回スルホン化されている。本発明の別の実施形態では、基 R² の 1 つまたは両方および同時に基 R³ の 1 つまたは両方が 1、2 もしくは 3 回スルホン化されている。

【 0 0 4 0 】

本特許出願の目的のためには用語「アルキル」は、任意の分岐または非分岐炭化水素残基を意味するものとし、特に明記しない限り C₁ ~ C₂₀ アルキル、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、第二ブチル、第三ブチル、n - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、ネオペンチル、1 - エチル

10

20

30

40

50

プロピル、*n* - ヘキシル、*n* - ヘプチル、*n* - オクチル、*n* - デシルまたは *n* - ドデシルを包含するものとする。

【 0 0 4 1 】

本特許出願の目的のためには用語「シクロアルキル」は、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルおよびシクロオクチルのような、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基を包含するものとする。

【 0 0 4 2 】

本特許出願の目的のためには用語「アリール」は、6 ~ 24 個の骨格炭素原子を有する芳香族基を包含する。6 ~ 10 個の骨格炭素原子を有する好ましい単環式、二環式または三環式炭素環芳香族基は、例えば、フェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントレニルおよびアントラセニルである。

10

【 0 0 4 3 】

本特許出願の目的のためには用いられる用語「置換された」は、示された基または原子上の水素原子が各場合に示される基の1つで置換されたことを意味するが、ただし、示された原子の原子価は上回らず、そして置換は安定な化合物につながる。

【 0 0 4 4 】

本特許出願および本発明の目的のためには、一般的な意味でまたは好ましい範囲で上記または下記に示される、基の定義、パラメーターまたは説明は全て、任意の形で組み合わせてもよく、すなわち、それぞれの範囲と好ましい範囲との組み合わせを含めてもよい。

【 0 0 4 5 】

20

水溶性ロジウム含有触媒に加えて共触媒が本発明による方法に使用される。ロジウム含有触媒とは異なり、本発明に使用される共触媒は水に不溶である。

【 0 0 4 6 】

一実施形態では、一般式 (I V)



(式中、

R^4 は同一であるかまたは異なり、そしてアルキル、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル、アリール、好ましくは $C_6 \sim C_{15}$ アリール、シクロアルキル、好ましくは $C_4 \sim C_8$ シクロアルキルまたはアラルキル基、好ましくは $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

D はリン、ヒ素、硫黄、またはスルホキシド基 $S = O$ であり、そして

30

o は 2 または 3 である)

の共触媒が使用される。

【 0 0 4 7 】

別の実施形態では、式 (I V) (式中、

R^4 が同一であるかまたは異なり、そしてアルキル、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル、アリール、好ましくは $C_6 \sim C_{15}$ アリール、シクロアルキル、好ましくは $C_4 \sim C_8$ シクロアルキルまたはアラルキル基、好ましくは $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

D がリンであり、そして

o が 3 である)

で表される共触媒が使用される。

40

【 0 0 4 8 】

式 (I V) で表される好適な水不溶性共触媒は、トリアリール - 、トリアルキル - 、トリシクロアルキル - 、ジアリールモノアルキル - 、ジアルキルモノアリール - 、ジアリールモノシクロアルキル、ジアルキルモノシクロアルキル - 、ジシクロアルキルモノアリール - またはジシクロアルキルモノアリールホスフィンである。

【 0 0 4 9 】

本発明の代わりの実施形態では、一般式 (V)



(式中、

R^5 は同一であるかまたは異なり、そしてアルキル基、シクロアルキル基、アリール基

50

またはアラルキル基を表し、

R^6 は同一であるかまたは異なり、そしてアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、

E はリン、またはヒ素であり、

A はスパーサー基、好ましくはフェニレンもしくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基または単結合を表し、そして

p は 2 である)

の共触媒が使用される。

【0050】

本発明のさらにより好ましい実施形態では、一般式 (V) (式中、

R^5 が同一であるかまたは異なり、そして $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基または $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

R^6 が同一であるかまたは異なり、そして $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基または $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

E がリン、またはヒ素であり、

A がスパーサー基、より好ましくはフェニレンもしくは $C_1 \sim C_8$ アルキレン基または単結合を表し、そして

p が 2 である)

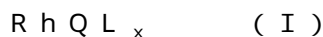
の共触媒が使用される。

【0051】

好適な水不溶性共触媒の例はまた、それぞれの司法権が許す限りその開示が参照により援用される、米国特許第 4,631,315 号明細書に示されている。最も好ましい共触媒はトリフェニルホスフィンである。

【0052】

本方法の好ましい実施形態は、ジエン - ベースのポリマーがラテックス形態で存在し、そして水素化が、いかなる有機溶媒も用いずに、一般式 (I)



(式中、

Q はヒドリドまたはヒドリド以外の陰イオン、好ましくはハロゲン化物、より好ましくは塩化物もしくは臭化物イオンであり、そして

L は一般式 (II)



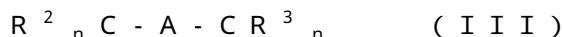
(ここで、

R^1 は同一であるかまたは異なり、そして基 R^1 の少なくとも 1 つが 1 回以上スルホン化されている、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基または $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

B はリン、ヒ素、硫黄、またはスルホキシド基 $S=O$ であり、そして

m は 2 または 3 である)

で表わされるかまたは L は一般式 (III)



(式中、

R^2 は同一であるかまたは異なり、そして $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基または $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

R^3 は同一であるかまたは異なり、そして $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基または $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

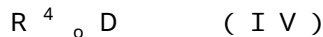
ただし、基 R^2 または R^3 の少なくとも 1 つは 1 回以上スルホン化されており、

C はリン、またはヒ素であり、

A はスパーサー基、好ましくはフェニレンもしくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン基または単結合を表し、そして

n は 2 である)

で表わされるかのいずれかであり、
 そして式中、
 x は 1、2、3 または 4 である)
 の水溶性ロジウム触媒の存在下に、
 かつ、一般式 (I V)



(式中、
 R^4 は同一であるかまたは異なり、そしてアルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル、アリール、より好ましくは $C_6 \sim C_{15}$ アリール、シクロアルキル、より好ましくは $C_4 \sim C_8$ シクロアルキルまたはアラルキル基、より好ましくは $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

D はリン、ヒ素、硫黄、またはスルホキシド基 $S = O$ であり、そして

o は 2 または 3 である)

または一般式 (V)



(式中、
 R^5 は同一であるかまたは異なり、そして $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基または $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

R^6 は同一であるかまたは異なり、そして $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基または $C_7 \sim C_{15}$ アラルキル基を表し、

E はリン、またはヒ素であり、

A はスパーサー基、より好ましくはフェニレンもしくは $C_1 \sim C_8$ アルキレン基または単結合を表し、そして

p は 2 である)

のいずれかで表わされる水不溶性共触媒の存在下に実施される、ジエン - ベースのポリマー中の炭素 - 炭素二重結合を選択的に水素化する工程を含む。

【 0 0 5 3 】

使用されるべき水溶性ロジウム含有触媒の量は決定的に重要であるわけではない。非常に少量の触媒を使用することが可能である。ラテックスのポリマー固体内内容物の重量を基準として、0 . 0 1 重量 % ~ 5 . 0 重量 % の、好ましくは 0 . 0 2 重量 % ~ 2 . 0 重量 % の範囲の量が典型的には使用される。

【 0 0 5 4 】

水不溶性共触媒は典型的には、水溶性触媒の重量を基準として、5 0 0 0 重量 % 以下の、好ましくは 5 0 0 重量 % ~ 3 0 0 0 重量 % の範囲の量で使用される。

【 0 0 5 5 】

本発明の水素化方法に好適な基質は原則として、「ラテックス」とも呼ばれる、エチレン性不飽和二重結合を有するポリマーの全ての水性分散系である。これらには、水性モノマーエマルジョンのフリーラジカル重合によって製造された分散系 (一次分散系) およびそのポリマーが別のルートで製造され、そして次に水性分散系形態に変換されるもの (二次分散系) の両方が含まれる。用語ポリマー分散系はまた、原則として、マイクロカプセルの分散系を包含する。

【 0 0 5 6 】

本発明の方法にかけられてもよい炭素 - 炭素二重結合を有するポリマーは、少なくとも 1 つの共役ジエンモノマーをベースとする繰り返し単位を含む。

【 0 0 5 7 】

共役ジエンは任意の性質のものであることができる。一実施形態では、($C_4 \sim C_6$) 共役ジエンが使用される。1 , 3 - ブタジエン、イソプレン、1 - メチルブタジエン、2 , 3 - ジメチルブタジエン、ピペリレン、クロロブレン、またはそれらの混合物が好ましい。1 , 3 - ブタジエンおよびイソプレンまたはそれらの混合物が特に好ましい。1 , 3 - ブタジエンが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

さらなる実施形態では、モノマー (a) として少なくとも 1 つの共役ジエンおよび少なくとも 1 つのさらなる共重合性モノマー (b) の繰り返し単位を含む、炭素 - 炭素二重結合を有するポリマーが本発明の方法にかけられてもよい。

【 0 0 5 9 】

好適なモノマー (b) の例は、エチレンまたはプロピレンなどのオレフィンである。

【 0 0 6 0 】

好適なモノマー (b) のさらなる例は、スチレン、アルファ - メチルスチレン、o - クロロスチレンまたはビニルトルエンなどのビニル芳香族モノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2 - エチルヘキサン酸ビニル、デカン酸ビニル、ラウリン酸ビニルおよびステアリン酸ビニルなどの、脂肪族または分岐 $C_{11} \sim C_{18}$ モノカルボン酸のビニルエステルである。

10

【 0 0 6 1 】

本発明に使用される 1 つの好ましいポリマーは、1, 3 - ブタジエンとスチレンまたはアルファ - メチルスチレンとのコポリマーである。前記コポリマーはランダムまたはブロック型構造を有してもよい。

【 0 0 6 2 】

好適なモノマー (b) のさらなる例は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸およびイタコン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸もしくはジカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸などのエチレン性不飽和モノ - もしくはジカルボン酸の、一般に、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、イソブタノール、第三ブタノール、n - ヘキサノール、2 - エチルヘキサノールなどの、 $C_{11} \sim C_{12}$ アルカノール、またはシクロペンタノールまたはシクロヘキサノールなどの、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルカノールとのエステル、そしてこれらのうちで好ましくは、例がメタクリル酸メチル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸第三ブチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸第三ブチル、およびアクリル酸 2 - エチルヘキシルである、アクリル酸および/またはメタクリル酸のエステルである。

20

【 0 0 6 3 】

好適な共重合性モノマー (b) のさらなる例は、 α, β - 不飽和ニトリルである。任意の公知の α, β - 不飽和ニトリル、好ましくはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルまたはそれらの混合物などの ($C_3 \sim C_5$) α, β - 不飽和ニトリルを使用することが可能である。アクリロニトリルが特に好ましい。

30

【 0 0 6 4 】

本発明に使用される特に好適なコポリマーはニトリルゴム (「NBR」とまた省略される) であり、これは α, β - 不飽和ニトリル、特に好ましくはアクリロニトリルと、共役ジエン、特に好ましくは 1, 3 - ブタジエンと、場合により、 α, β - 不飽和モノカルボン酸もしくはジカルボン酸、それらのエステルまたはアミドなどの、1 つ以上のさらなる共重合性モノマーとのコポリマーである。

【 0 0 6 5 】

かかるニトリルゴム中の α, β - 不飽和モノカルボン酸もしくはジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

40

【 0 0 6 6 】

かかるニトリルゴム中の α, β - 不飽和カルボン酸のエステルとして、それらのアルキルエステルおよびアルコキシアリルエステルを使用することが好ましい。 α, β - 不飽和カルボン酸の特に好ましいアルキルエステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸第三ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸第三ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシルおよびアクリル酸オクチルである。 α, β - 不飽和カルボン酸の特に好ましいアルコキシアリルエステルは、(メタ)アクリル酸メトキ

50

シエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチルおよび(メタ)アクリル酸メトキシエチルである。アルキルエステル、例えば上述のものと、例えば上述のものの形態での、アルコキシアルキルエステルとの混合物を使用することもまた可能である。

【0067】

本発明に使用される好ましいターポリマーは、アクリロニトリルと、1,3-ブタジエンと、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸第三ブチルからなる群から選択される第3モノマーとのターポリマーである。

【0068】

水素化にかけられるべきポリマーが1つ以上の共役ジエンの繰り返し単位のみならず、1つ以上のさらなる共重合性モノマーの繰り返し単位も含む場合には、共役ジエンおよび他の共重合性モノマーの割合は広い範囲内で変わってもよい。

10

【0069】

水素化のために使用中のNBRポリマーの場合には、共役ジエンのまたはそれらの合計の割合は通常、全体ポリマーを基準として、40~90重量%の範囲に、好ましくは50~85重量%の範囲にある。、 - 不飽和ニトリルのまたはそれらの合計の割合は通常、全体ポリマーを基準として、10~60重量%、好ましくは15~50重量%である。モノマーの割合はそれぞれ合計100重量%になる。追加のターモノマーが場合により存在してもよい。使用される場合、それらは典型的には、全体ポリマーを基準として、0超~40重量%、好ましくは0.1~40重量%、特に好ましくは1~30重量%の量で存在する。この場合には、共役ジエンのおよび/または、 - 不飽和ニトリルの相当する割合は、全てのモノマーの割合がそれぞれ合計100重量%になる状態で、追加のターモノマーの割合で置き換えられる。

20

【0070】

上述のモノマーの重合によるニトリルゴムの製造は当業者に十分に知られており、ポリマー文献に包括的に記載されている。

【0071】

本発明の目的のために使用することができるニトリルゴムはまた、例えば、ランクセス・ドイチュラント社(Lanxess Deutschland GmbH)から商品名パーブナン(Perbunan)(登録商標)およびクライナック(Krynac)(登録商標)の製品範囲からの製品として市販品として入手可能である。

30

【0072】

本発明の別の実施形態では、それらの分子量を下げるためにメタセシス反応にかけられたニトリルゴムを使用することが可能である。かかるメタセシス反応は当該技術分野で公知であり、例えば国際公開第02/100905号パンフレットおよび国際公開第02/100941号パンフレットに開示されている。

【0073】

本発明に従って使用されてもよいニトリルゴムは、3~75、好ましくは5~75、より好ましくは20~75、さらにより好ましくは25~70、特に好ましくは30~50のムーニー(Mooney)粘度(100でML 1+4)を有する。重量平均分子量 M_w は25,000~500,000の範囲に、好ましくは200,000~500,000の範囲に、より好ましくは200,000~400,000の範囲にある。例えば約34のムーニー粘度を有するニトリルゴムは、約1.1dL/gの、35でクロロベンゼン中で測定される、固有粘度を有する。使用されるニトリルゴムはまた、1.5~6.0、好ましくは1.8~6.0、より好ましくは1.9~6.0の範囲の、さらにより好ましくは2.0~4.0の範囲の多分散性 $PDI = M_w / M_n$ (ここで、 M_w は重量平均分子量であり、 M_n は数平均分子量である)を有する。ムーニー粘度の測定は、ASTM(米国材料試験協会)標準D1646に従って実施される。

40

【0074】

1つ以上の共役ジエンと例えばスチレンまたはアルファ-メチルスチレンのような1つ以上の他の共重合性モノマーとの繰り返し単位を含有するニトリルゴム以外のポリマーが

50

本発明に使用される場合、全てのモノマーの割合がそれぞれ合計して100%になる状態で、共役ジエンの割合は通常15～100重量%未満であり、共重合性モノマーの合計の割合は0超～85重量%である。スチレンまたはアルファ-メチルスチレンが他の共重合性モノマーとして使用される場合、スチレンおよび/またはメチルスチレンの割合は好ましくは15～60重量%であり、一方100重量%への残りは共役ジエンで表される。

【0075】

本発明に有用なラテックス形態での炭素-炭素二重結合含有ポリマーは、エマルジョン重合、溶液重合またはバルク重合などの、当業者に公知の任意の方法によって製造されてもよい。好ましくは、本発明に有用な炭素-炭素二重結合含有ポリマーは、この方法がポリマーのラテックス形態を直接もたらすので、水性エマルジョン重合法で製造される。ラテックスは典型的には水中のポリマーのコロイド状分散系を表す。

10

【0076】

好ましくは、本発明によれば、水性分散系中のポリマー含有率は、水性分散系の総重量を基準として1～75重量%、より好ましくは5～30重量%の範囲にある。

【0077】

本発明による方法にかけられるかかるポリマーの製造は当業者に公知であり、原則として、溶液で、バルクで、懸濁液でまたはエマルジョンでアニオン、フリーラジカルまたはチーグラー-ナッタ(Ziegler-Natta)重合によって実施することができる。反応のタイプに依存して、共役ジエンは1,4-および/または1,2-重合させられる。本発明の水素化方法のためには、上述のモノマー(a)および(b)のフリーラジカル水性エマルジョン重合によって製造されたポリマーを用いることが好ましい。かかる重合技法は当業者に周知であり、例えばウルマンの工業化学百科事典(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)第5版、第A21巻、373-393ページに記載されている。一般に、かかるポリマーはフリーラジカル開始剤の存在下に製造される。さらに、必要に応じて、乳化剤などの界面活性物質および保護コロイドが使用される(例えば、ハウベン・ウェイル(Houben Weyl)、有機化学の方法(Methoden der organischen Chemie)、第XIV/1巻、高分子物質(Makromolekulare Stoffe)、シュトゥットガルト(Stuttgart)、Georg Thieme Verlag社、1961年、192-208ページを参照されたい)。

20

30

【0078】

好適なフリーラジカル重合開始剤には、第三ブチルヒドロペルオキシド、ベンゾイルヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゾイルペルオキシドなどの有機過酸化物、過酸化水素、ペルオキシ-および/またはペルオキシ二硫酸、特にアンモニウムおよび/またはアルカリ金属ペルオキシ二硫酸塩(過硫酸塩)などの無機過酸化物、ならびにアゾ化合物が含まれ、過硫酸塩が特に好ましい。少なくとも1つの有機還元剤と少なくとも1つの過酸化物および/または第三ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシドおよびヒドロキシメタンスルホン酸のナトリウム塩とからなるか、または過酸化水素とアスコルビン酸とからなる複合系(電解質を含まないレドックス系のような)、ならびに重合媒体に可溶性であり、そしてその金属成分が複数の原子価状態で存在し得る少量の金属化合物をさらに含む複合系、例えばアスコルビン酸/硫酸鉄(II)/過酸化水素もまた好ましく、アスコルビン酸をヒドロキシメタンスルフィン酸のナトリウム塩、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムすなわち重亜硫酸ナトリウムで、そして過酸化水素を第三ブチルヒドロペルオキシド、アルカリ金属ペルオキシ二硫酸塩および/またはペルオキシ二硫酸アンモニウムで置き換えることもまたしばしば可能である。水溶性鉄(II)塩の代わりに、水溶性Fe/V塩の組み合わせを用いることもまた可能である。

40

【0079】

これらの重合開始剤は、重合させられるべきモノマーを基準として、0.01～5、好ましくは0.1～2.0重量%の量でなど、慣習的な量で用いられる。モノマー混合物は、必要に応じて、メルカプタンなどの、慣習的な調整剤の存在下に重合させることができ

50

、メルカプタンの例はランクセス・ドイチュラント社 (Lanxess Deutschland GmbH) をはじめとする様々な会社によって製造される第三ドデシルメルカプタンである。これらの調整剤はそのとき、混合物の全体量を基準として、0.01～5重量%の量で使用される。

【0080】

使用することができる乳化剤に関して特別な制限は全くない。エトキシ化モノ -、ジ - およびトリアルキルフェノール (エチレンオキシド度: 3～50、アルキル: $C_4 \sim C_9$) またはエトキシ化脂肪アルコール (エチレンオキシド度: 3～50、アルキル: $C_4 \sim C_9$) などの中性乳化剤および/または脂肪酸 (アルキル: $C_{12} \sim C_{24}$) の、アルキル硫酸 (アルキル: $C_8 \sim C_{22}$) の、エトキシ化アルカノール (エチレンオキシド度: 4～30、アルキル: $C_8 \sim C_{22}$) のおよびエトキシ化アルキルフェノール (エチレンオキシド度: 3～50、アルキル: $C_4 \sim C_{20}$) の硫酸モノエステルの、アルキルスルホン酸 (アルキル: $C_8 \sim C_{22}$) の、およびアルキルアリールスルホン酸 (アルキル: $C_4 \sim C_{18}$) のアルカリ金属およびアンモニウム塩などの、陰イオン性乳化剤が好ましい。さらに好適な陰イオン性乳化剤は、ビス (フェニルスルホン酸) エーテルのモノ - またはジ - $C_{4 \sim 24}$ アルキル誘導体のアルカリ金属またはアンモニウム塩である。

10

【0081】

アルキルアリールスルホン酸、アルキルスルホン酸 (例えばスルホン化 $C_{12} \sim C_{18}$ パラフィン)、アルキル硫酸 (例えばラウリルスルホン酸ナトリウム) の、およびエトキシ化アルカノールの硫酸モノエステル (例えばスルホキシ化された2～3個のエチレンオキシド単位のラウリルアルコールのエトキシレート) のアルカリ金属および/またはアンモニウム塩、特にナトリウム塩が好ましい。さらに好適な乳化剤は、オレイン酸カリウムなどの、脂肪酸 ($C_{12} \sim C_{23}$ アルキル基) のナトリウムまたはカリウム塩である。追加の適切な乳化剤は、ハウベン - ウェイル著、上記引用文献、192 - 208ページに挙げられている。しかしながら、共安定化の目的のために、乳化剤の代わりにまたはそれとの混合物で、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたは短い疎水性ブロックの両親媒性ブロックポリマーなどの、通常の保護コロイドを用いることもまた可能である。一般に、使用される乳化剤の量は、重合させられるべきモノマーを基準として、5重量%を超えないであらう。

20

30

【0082】

フリーラジカル重合反応は、全体バッチ初装入 (バッチ) 技法によって実施することができるが、工業的規模では特に、フィード技法に従って好ましくは操作される。この後者の技法では、重合させられるべきモノマーの主要量 (一般に50～100重量%) は、既に重合器中のモノマーの重合の進行に従って重合器に加えられる。これに関連して、フリーラジカル開始剤系は、重合器への初装入物中に完全に含められるか、あるいはフリーラジカル水性エマルジョン重合の過程でそれが消費される速度で重合反応に連続的にもしくは段階的に加えられるかのいずれかであることができる。各個々の場合に、これは、公知であるように、開始剤系の化学的性質および重合温度の両方に依存するであらう。開始剤系は好ましくは、それが消費される速度で重合ゾーンに供給される。

40

【0083】

重合反応はまた、ポリマーとして水性ポリマー分散系 (シードラテックス) の存在下に行われてもよい。かかる技法は基本的には当業者に公知であり、例えば、独国特許出願公開第42 13 967号明細書、独国特許出願公開第42 13 968号明細書、欧州特許出願公開第A - 0 567 811号明細書、欧州特許出願公開第A - 0 567 812号明細書、または欧州特許出願公開第A - 0 567 819号明細書に記載されている。原則として、所望の性質に依存して、初装入物中にシードを含めること、または重合の過程で連続的にもしくは段階的にそれを加えることが可能である。重合は好ましくは初装入物中にシードありで実施される。シードポリマーの量は好ましくは、モノマー a) ~ d) を基準として、0.05～5重量%、好ましくは0.1～2重量%、特に、0

50

、2～1重量%の範囲にある。使用されるシードラテックスのポリマー粒子は好ましくは、10～100nm、好ましくは20～60nmの範囲の、特に、約30nmの重量平均径を有する。ポリスチレンシードの使用が好ましい。重合反応は好ましくは大気圧より上で実施される。重合時間は広い範囲内で変わることができ、一般に1～15時間、好ましくは3～10時間である。重合の温度もまた広い範囲で可変であり、使用される開始剤に依存して、約0～110℃である。

【0084】

このように製造されたポリマー分散系は一般に、75重量%以下の固体含有率を有する。本発明の水素化方法での使用のために、これらの固体含有率の分散系を用いることが可能である。しかしながら、場合によっては、分散系をあらかじめ適切な固体含有率に希釈することが好ましい。用いられる分散系の固体含有率は好ましくは、分散系の全体重量を基準として、5～60重量%の範囲にある。

【0085】

一般に、ポリマー分散系中に依然として存在する界面活性物質、および、例えば、エマルジョン重合で慣習的重合助剤として使用されるさらなる物質は、本発明の水素化方法に破壊的影響を及ぼさない。しかしながら、水素化前にポリマー分散系を化学的または物理的脱臭にかけることが好ましいかもしれない。残存モノマーをスチームで取り去ることによる、物理的脱臭は、例えば、欧州特許出願公開A-0 584 458号明細書、欧州特許出願公開A-0 327 006号明細書から公知であり、その一部は従来の蒸留法の使用を推奨している。化学的脱臭は好ましくは、主重合後にポスト重合を用いて行われる。かかる方法は、例えば、独国特許出願公開第383 4734号明細書、欧州特許出願公開第A-0 379 892号明細書、欧州特許出願公開第A-0 327 006号明細書、独国特許出願公開第44 19 518号明細書、独国特許出願公開第44 35 422号明細書および独国特許出願公開第44 35 423号明細書に記載されている。

【0086】

本発明の水素化方法は場合により、例えば臭化セチルトリメチルアンモニウム（CTAB）のようなアンモニウム塩の存在下を実施されてもよい。

【0087】

本発明の水素化方法は好ましくは、0.1～20MPaの圧力の、好ましくは1～16MPaの圧力の水素ガスで実施される。本方法の一実施形態で前記水素ガスは本質的に純粋である。

【0088】

本発明の水素化方法は、温度制御および攪拌手段を備えた好適な反応器で行うことができる。本発明によれば、ポリマーラテックスを反応器へフィードし、必要に応じて脱ガスすることができ、触媒を次に純物質としてかまたは場合によっては $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と水溶性配位子との場合生成物として加えることができる。反応器を次に水素で加圧することができるかまたは、別の方法では、反応器を水素で加圧し、触媒を純物質としてかまたは水溶液として加えることができる。または、本発明によれば、触媒を純物質としてかまたは水溶液として反応器へ加えることができ、そして次にポリマーラテックスを反応器へフィードし、必要に応じて脱ガスすることができる。

【0089】

典型的には反応器デバイスは加熱され、ポリマーラテックスは、触媒の前に加えられる。本発明に好適な水素化温度は35～180℃、好ましくは80～160℃である。

【0090】

水素化反応の過程の間、水素が反応器に追加されてもよい。反応時間は、操作条件に依存して、約1/4時間～約100時間である。ポリマー中の炭素-炭素二重結合が水素化されることができる程度は80～99.5%、好ましくは90～99.5%である。

【0091】

水素化反応が所望の程度まで完了したとき、反応容器は冷却し、ガス抜きすることがで

10

20

30

40

50

きる。得られた水素化ラテックスは、必要に応じてラテックス形態で使用するかまたは水素化ポリマーを固体形態で得るために、凝固させ、洗浄することができる。

【 0 0 9 2 】

本発明に従って得られた水素化ニトリルゴムは、6 ~ 1 5 0 の範囲の、好ましくは 2 5 ~ 1 0 0 の範囲の、より好ましくは 3 5 ~ 1 0 0 の範囲の、さらにより好ましくは 3 9 ~ 1 0 0 の範囲の、特に好ましくは 4 0 ~ 1 0 0 の範囲のムーニー粘度 (1 0 0 で M L 1 + 4) を有する。

【実施例】

【 0 0 9 3 】

表 2 に示す実験条件での以下の実施例は、本発明の範囲を例示し、それを限定すること
を意図されない。 10

【 0 0 9 4 】

水素化反応に使用した材料を表 1 に挙げる。

【 0 0 9 5 】

【表 1】

表 1 : 材料の仕様

材料	供給業者
ブタジエン-アクリロニトリルポリマーラテックス(パーブタン (登録商標) T3429、固体含有率14.3重量%;66%ブタジエンおよび34%アクリロニトリルを含有;約29のムーニー粘度(100℃でML1+4);約75nmのラテックス中のポリマー粒子の平均径)	ラングセス社(Lanxess Inc.)
RhCl(TPPMS) ₃	文献(A.W.Heinen Rogers, A.Sheldon「Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 142(1999)、17-26ページ」)に従って合成した
トリフェニルホスフィン(99%)	ストレム・ケミカルズ®(Strem Chemicals)
水素(99.999%)および窒素(99.999%)	プラクシアエア(Praxair)
メチルエチルケトン(99.8%)	フィッシャー・サイエンティフィック(Fisher Scientific)

【 0 0 9 6 】

[比較例 C 1 (共触媒なし)]

温度制御手段、攪拌機および水素ガス添加口を有する 3 0 0 m l ガラス内張りステンレススチール・オートクレーブを用いた。5 0 m l の前述のブタジエン - アクリロニトリルポリマーラテックス、5 0 m l の水、0 . 0 3 8 6 g の触媒 R h C l (T P P M S) ₃ を反応器へ装入し、P P h ₃ は全く装入しなかった。ラテックスを次に窒素で脱ガスした。温度を 1 4 5 に上げ、水素を 8 . 6 M P a まで導入した。

【 0 0 9 7 】

1 8 時間後に、水素化度は 3 0 % に達する。ゲルが生成し、得られたポリマーはメチルエチルケトンに可溶ではない。 40

【 0 0 9 8 】

[実施例 2 (本発明)]

比較例 1 に記載したものと同一手順を用いた。しかしながら、2 5 m l のラテックス、7 5 m l の水、0 . 0 3 7 3 g の触媒および 0 . 3 5 8 g の P P h ₃ を使用し、6 . 8 M P a の水素圧および 1 4 5 をかけた。

【 0 0 9 9 】

4 5 時間後に 9 4 % 水素化度を達成し、ゲルは全く生成しなかった。

【 0 1 0 0 】

[比較例 C 3 (共触媒なし)]

比較例 1 に記載したものと同一手順を用いた。しかしながら、2 5 m l のラテックス、 50

75 ml の追加水、0.0375 g の触媒を使用し、 PPh_3 を全く使用せず、6.8 MPa の水素圧および 160 を用いた。

【0101】

21 時間後に 43 % 水素化度を達成し、ゲルが生成した。

【0102】

[実施例 4 (本発明)]

比較例 1 に記載したものと同一手順を用いた。しかしながら、25 ml のラテックス、75 ml の水、0.0374 g の触媒および 0.358 g の PPh_3 を使用し、6.8 MPa の水素圧および 160 を用いた。

【0103】

21 時間後に 92 % 水素化度を達成し、ゲルは全く生成しなかった。

【0104】

[実施例 5 (本発明)]

比較例 1 に記載したものと同一手順を用いた。しかしながら、25 ml のラテックス、75 ml の追加水、0.0097 g の触媒および 0.358 g の PPh_3 を使用し、6.8 MPa の水素圧および 160 を用いた。

【0105】

24 時間後に 83 % 水素化度を達成し、ゲルは全く生成しなかった。

【0106】

[実施例 6 (本発明)]

0.0295 g の触媒を使用したことを除いて実施例 5 に記載したものと同一手順および条件を用いた。

【0107】

23 時間後に 81 % 水素化度を達成し、ゲルは全く生成しなかった。

【0108】

実施例 7 (本発明)

比較例 1 に記載したものと同一手順を用いた。しかしながら、25 ml のラテックス、75 ml の水、0.0374 g の触媒、0.358 g の PPh_3 および 0.4 g の臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) を使用し、6.8 MPa の水素圧および 160 を用いた。

【0109】

22 時間後に 76 % 水素化度を達成し、ゲルは全く生成しなかった。

【0110】

【表 2】

表 2：ラテックス形態でのニトリルブタジエンゴムの水素化のための実験条件

実施例	ラテックス [ml]	水 [ml]	触媒	$W_{\text{触媒}}$ [g]	PPh_3 [g]	P_{H_2} [MPa]	T [°C]	水素化 時間 [h]	HD [%]
C1	50	50	$\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3$	0.0386	0	8.6	145	18	30
2	25	75	$\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3$	0.0373	0.358	6.8	145	45	94
C3	25	75	$\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3$	0.0375	0	6.8	160	21	43
4	25	75	$\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3$	0.0374	0.358	6.8	160	21	92
5	25	75	$\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3$	0.0097	0.358	6.8	160	24	83
6	25	75	$\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3$	0.0295	0.358	6.8	160	23	81
7	25	75	$\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3^*$	0.0374	0.358	6.8	160	22	76

*: 0.4g の臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) もまたこの実験では使用した。

【0111】

前述の実施例および比較例は、多様な操作条件下に本発明による方法で高い水素化度を達成できることを明らかに示す。水溶性触媒の存在下でのラテックスの水素化は、水不溶

10

20

30

40

50

性共触媒の添加によって大いに改善される。PPH₃が使用された全ての実施例について、80パーセントより高い水素化度をいかなる有機溶媒も用いずに達成することができる。90パーセントより高い水素化度は、その他の点では類似の操作条件下でより高い触媒使用量を用いることによって達成された。

【0112】

トリフェニルホスフィン共触媒との水溶性触媒系の存在下でのラテックス水素化については、ラテックスの完全性は保持され、ゲル形成は全く観察されない。

フロントページの続き

- (72)発明者 クィンミン・パン
カナダ・N 2 T・2 W 9・オンタリオ・ウォータールー・ブランデンバーグ・ブルヴァード・7
5 8
- (72)発明者 ギャリー・レンペル
カナダ・N 2 T・2 H 4・オンタリオ・ウォータールー・サンドブルーク・コート・5 3 2
- (72)発明者 ジャロン・ウー
カナダ・N 2 M・2 C 7・オンタリオ・キッチナー・ブリーベック・クレッセント・3 0 4 - 2 4

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開2004-043600(JP, A)
特開2006-257416(JP, A)
特開2003-126698(JP, A)
特開平08-208542(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
B 0 1 J 3 1 / 0 0 - 3 1 / 4 0