

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4694082号
(P4694082)

(45) 発行日 平成23年6月1日(2011.6.1)

(24) 登録日 平成23年3月4日(2011.3.4)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 8/04 (2006.01)	C08F 8/04
B32B 25/14 (2006.01)	B32B 25/14
B32B 27/34 (2006.01)	B32B 27/34
C08F 236/00 (2006.01)	C08F 236/00
C09K 3/10 (2006.01)	C09K 3/10

Z 請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2001-575655 (P2001-575655)
(86) (22) 出願日	平成13年4月9日 (2001.4.9)
(65) 公表番号	特表2003-530467 (P2003-530467A)
(43) 公表日	平成15年10月14日 (2003.10.14)
(86) 國際出願番号	PCT/CA2001/000485
(87) 國際公開番号	W02001/077185
(87) 國際公開日	平成13年10月18日 (2001.10.18)
審査請求日	平成19年2月27日 (2007.2.27)
(31) 優先権主張番号	2,304,501
(32) 優先日	平成12年4月10日 (2000.4.10)
(33) 優先権主張国	カナダ(CA)

(73) 特許権者	504351677 ランクセス・インコーポレイテッド Lanxess Inc. カナダ、エヌ7ティ・7エム2、オンタリオ、サニア、バイダル・ストリート・サウス1265番
(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫

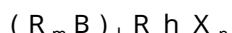
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カルボキシル化ニトリルゴムの水素化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒としてのロジウム含有化合物および助触媒配位子の存在下でポリマーを水素化に付することを含む、共役ジエン、不飽和ニトリルおよび不飽和カルボン酸のポリマーを選択水素化する方法であって、ロジウム含有化合物が、式：



[式中、各 R は、C₁ ~ C₆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アラルキル基であり、B は、リン、ヒ素若しくは硫黄の原子またはスルホニル基 S = O であり、X は、ハロゲン化物イオンであり、1 は、2、3 または 4 であり、m は、2 または 3 であり、n は、1、2 または 3 である。]

で示される化合物であり、助触媒配位子が、式：



[式中、R、m および B は、上記定義と同じである。]

で示される化合物であり、ロジウム含有化合物対助触媒配位子の質量比が、1 : 3 ~ 1 : 5 5 である方法。

【請求項 2】

ロジウム含有化合物が、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)クロリド、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(II)クロリドまたはトリス(ジメチルスルホキシド)ロジウム(III)クロリドである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

10

20

ポリマーが、85～50質量%の共役ジエン、0.1～10質量%の，-不飽和カルボン酸および15～50質量%のアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを含む請求項1または2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、カルボキシル化ニトリルゴムの水素化方法に関する。

【0002】

(背景技術)

共役ジエンおよび不飽和ニトリルのポリマー、即ちニトリルゴムは、知られている。これを水素化することも知られている。これは、ポリマーの耐熱老化性を向上させる。水素化を行う場合、炭素-炭素二重結合の水素化だけが起こるように確保する配慮が必要である。ニトリル基の還元は、ニトリルゴムの性質に対し望ましくない有害な効果を有するので、ニトリル基の水素化は回避すべきである。特にニトリル基の水素化は、ニトリルゴムの耐油性を減少させる。

【0003】

様々な追加の共重合性モノマーを、ニトリルゴム中に含めることが提案されている。共重合性モノマーの中で、-不飽和モノ-およびジカルボン酸が挙げられている。これらをポリマー主鎖中に組み込むことができるが、カルボキシル基含有ポリマーを水素化させるとときに困難に直面する。特に水素化度が高い場合、カルボキシル基は還元または他の副反応を経て、その結果、不充分な生成物が生ずる。

【0004】

カルボキシル基の水素化の問題を回避するために、共役ジエンおよび不飽和ニトリルから構成されるニトリルゴムを製造し、このニトリルゴムを部分水素化し、その後に，-不飽和酸を付加することが提案されている（米国特許第5,157,083号参照）。このアプローチは、充分ではないことが分かっている。ニトリルゴムの形成後に酸を添加すると、酸部分が、ポリマー主鎖に沿ってランダムにも交互にも分布しない。共役ジエン、不飽和ニトリルおよび不飽和酸のターポリマー化は、酸の および 炭素原子がポリマー炭素主鎖の部分を形成しているポリマーを生ずる。

【0005】

対照的に、共役ジエンおよびニトリルの重合は、ブタジエンの1,2-重合からビニル側鎖中にいくつかの炭素-炭素二重結合、およびブタジエンの1,4-重合からポリマー主鎖中にいくつかの炭素-炭素二重結合を有するポリマーを生ずる。ポリマー主鎖中に存在するこれらの二重結合は、シスまたはトランス配置であり得る。ポリマーが水素化をうける場合、まずビニル基、次いでシス配置の二重結合が水素化をうける。これゆえ、-不飽和酸が付加されている部分水素化ポリマーは、ポリマー主鎖中およびトランス配置ではなくどまたは完全に二重結合を有する。不飽和酸との反応の結果として、酸の および 炭素原子が、ポリマーの炭素主鎖中に存在しない生成物が生ずる。これゆえ後者の方法で製造されたポリマーの化学構造は、モノマーがポリマー鎖中で統計的またはランダムに分布している共役ジエン、不飽和ニトリルおよび不飽和酸のターポリマー化により形成されるランダムポリマーの化学構造と異なる。

【0006】

欧洲特許出願第933381号は、カルボキシル化ニトリル基含有高飽和コポリマーゴムに関する、その背景技術中で、無水マレイン酸をニトリル基含有高飽和コポリマーゴムに付加する3つの方法が議論されている。該欧洲出願は、「高飽和コポリマーゴム」に関するが、無水マレイン酸を付加するための反応部位として機能するために、該ゴム中でかなりの不飽和度が必要であると考えられる。無水マレイン酸を付加する3つ全ての方法の欠点が言及されており、充分な工業的方法が見出されていないと述べられている。さらに、付加生成物、即ち無水マレイン酸-ニトリル基含有ポリマーは、様々な特性、例えば「ベルトおよびホースのために要求される耐摩耗性および引張強度」において不充分であると述べられ

10

20

30

40

50

ている。

【0007】

まずニトリルゴムを製造し、次いで水素化し、その後に不飽和酸を付加することによるカルボキシル化水素化ニトリルゴムの製造は、費用のかかる製造方法に帰着する。さらに、ポリマーに付加する酸の量を制御することが困難であり、そうして生成物の品質が不確定になる。このようにして製造された生成物は、商業的に導入されたが、その後、市場から撤回されている。

【0008】

(発明の概要)

ポリマー主鎖が、共役ジエン、不飽和ニトリルおよび不飽和カルボン酸から構成されているポリマーの選択水素化を可能にし、ニトリルまたはカルボキシル基の検出可能な水素化を生じない方法を見出した。これは、共役ジエン、不飽和ニトリルおよび不飽和酸の水素化ポリマーである新規ポリマー物質の製造を可能にする。この新規ポリマー物質が、予期しない有用な性質を有することも見出した。

【0009】

従って、本発明は、触媒としてのロジウム含有化合物および助触媒配位子の存在下でポリマーを水素化に付すことを含む、共役ジエン、不飽和ニトリルおよび不飽和カルボン酸のポリマーを選択水素化する方法であって、ロジウム含有化合物が、式：

$(R_m B)_1 R_h X_n$
[式中、各 R は、C₁ ~ C₆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アラルキル基であり、B は、リン、ヒ素若しくは硫黄の原子またはスルホニル基 S = O であり、X は、ハロゲン化物イオンであり、1 は、2、3 または 4 であり、m は、2 または 3 であり、n は、1、2 または 3 である。]

で示される化合物であり、助触媒配位子が、式：

R_mB
[式中、R、m および B は、上記定義と同じである。]

で示される化合物であり、ロジウム含有化合物対助触媒配位子の質量比が、1 : 3 ~ 1 : 5 5 である方法を提供する。

【0010】

(好ましい実施態様の説明)

多くの共役ジエンは、ニトリルゴム中に使用されており、これらのあらゆるものを、本発明において使用することができる。1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびピペリレンが挙げられ、この中で1,3-ブタジエンが好ましい。

ニトリルは、通常アクリロニトリル、メタクリロニトリルまたは-クロロアクリロニトリルであり、この中でアクリロニトリルが好ましい。

-不飽和酸は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸(ethacrylic acid)、クロトン酸、マレイン酸(おそらく無水形態)、フマル酸またはイタコン酸であり得る。この中でアクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0011】

共役ジエンは、通常ポリマーの約50 ~ 約85%を構成し、ニトリルは、通常ポリマーの約15 ~ 50%を構成し、酸は、約0.1 ~ 約10%、好ましくは0.5 ~ 7%を構成する(これらの割合は、質量による)。ポリマーは、通常約10%を超えない量の他の共重合性モノマー、例えば不飽和酸エステル、例えばエチル、プロピルまたはブチルアクリレートまたはメタクリレート、あるいはビニル化合物、例えばスチレン、-メチルスチレンまたはフェニル環にアルキル置換基を有する対応化合物、例えばp-アルキルスチレン(例えばp-メチルスチレン)も含有し得る。ポリマーは、好ましくは約60,000を超える、最も好ましくは約100,000を超える分子量を有する固体である。

【0012】

水素化するポリマーを、既知の方法で、例えば乳化重合または溶液重合により製造するこ

10

20

30

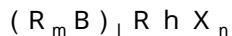
40

50

とができ、その結果、ランダムポリマーが生ずる。ポリマーは、もっぱら炭素原子から構成される主鎖を有し得る。該ポリマーは、重合中の共役ジエンの1,2-付加により引き起こされるいくつかのビニル側鎖も有し得る。該ポリマーは、ジエンの1,4-付加からの主鎖中の二重結合も有し得る。これら二重結合のいくらかはシス配向であり、いくらかはトランス配向である。これらの炭素-炭素二重結合は、本発明の方法によりポリマー中に存在するニトリルおよびカルボキシリル基の付随水素化無しに、選択水素化される。

【0013】

選択水素化を、ロジウム含有触媒により達成することができる。好ましい触媒は、式：



[式中、各Rは、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アラルキル基であり、Bは、リン、ヒ素、硫黄またはスルホキシド基S=Oであり、Xは、水素またはアニオン、好ましくはハロゲン化物イオン、より好ましくはクロリドイオンまたはプロミドイオンであり、lは、2、3または4であり、mは、2または3であり、nは、1、2または3、好ましくは1または3である。]で示される。好ましい触媒は、トリス(トリフェニルホスфин)ロジウム(I)クロリド、トリス(トリフェニルホスфин)ロジウム(III)クロリド、トリス(ジメチルスルホキシド)ロジウム(I)クロリド、およびトリフェニルホスфин部分がトリシクロヘキシリルホスфин部分により置き換えられている対応化合物である。触媒を少量で使用することができる。ポリマーの質量を基準に、0.01～1.0質量%、好ましくは0.03～0.5質量%、最も好ましくは0.06～0.12質量%の範囲の量、特に約0.08質量%の量が、適当である。

【0014】

触媒を、式：R_mB [式中、R、mおよびBは、上の定義と同じであり、mは好ましくは3である。]で示される配位子である助触媒と共に使用する。好ましくはBはリンである。R基は、同じまたは異なることができる。即ち、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の助触媒を使用し得る。助触媒配位子の例は、米国特許第4,631,315号(該開示を引用することにより組み込む。)中に与えられている。好ましい助触媒配位子は、トリフェニルホスфинである。助触媒配位子を、ターポリマーの質量を基準に、好ましくは0.3～5質量%、より好ましくは0.5～4質量%の範囲の量で使用する。ロジウム含有触媒化合物対助触媒の質量比は、好ましくは1:3～1:55の範囲、より好ましくは1:5～1:45の範囲である。助触媒の質量は、ゴム100質量部に基づき、適当には0.1～33部、より適当には0.5～20部、好ましくは1～5部の範囲、最も好ましくは2部を超える5部未満である。

【0015】

助触媒配位子は、選択水素化反応のために有益である。しかしながらこの利点を得るために必要である以上に、配位子が水素化生成物中に存在し得るほど、使用すべきではない。例えばトリフェニルホスфинは、水素化生成物から分離することが困難であり、トリフェニルホスфинは、かなりの量で存在する場合、生成物の加工において困難を生じさせ得る。

【0016】

水素化反応を、溶液中で行うことができる。溶媒は、カルボキシリ化ニトリルゴムを溶解するものでなければならない。この限定は、未置換脂肪族炭化水素の使用を除外する。適当な有機溶媒は、炭素原子6～12個のハロゲン化アリール化合物を含む芳香族化合物である。好ましいハロゲンは塩素であり、好ましい溶媒はクロロベンゼン、特にモノクロロベンゼンである。使用し得る他の溶媒は、トルエン、ハロゲン化脂肪族化合物、特に塩素化脂肪族化合物、ケトン、例えばメチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン、テトラヒドロフランおよびジメチルホルムアミドを含む。溶媒中のポリマー濃度は特に重要ではないが、適当には1～30質量%、好ましくは2.5～20質量%、より好ましくは

10

20

30

40

50

10 ~ 15 質量% の範囲である。溶液濃度は、水素化するカルボキシル化ニトリルゴムの分子量に依存し得る。より高分子量のゴムほど、溶解させるのがより困難であり、それゆえより低濃度で使用する。

【0017】

反応を、幅広い範囲の圧力、10 ~ 250 気圧、好ましくは50 ~ 100 気圧で行うことができる。温度範囲も幅広くすることができる。60 ~ 160 、好ましくは100 ~ 160 の温度が適当であり、110 ~ 140 が好ましい。これらの条件下で水素化は、通常約3 ~ 7 時間で完了する。好ましくは反応を、攪拌しながらオートクレーブ内で行う。

【0018】

炭素-炭素二重結合の水素化は、ポリマーの様々な性質、特に耐酸化性を向上させる。存在する炭素-炭素二重結合の少なくとも80 %を、水素化することが好ましい。いくつかの目的のために、全ての炭素-炭素二重結合を除去することが望ましく、二重結合の全て、または少なくとも99 %を除去するまで、水素化を行う。しかしながらいくつかの他の目的のために、いくらかの残留炭素-炭素二重結合が要求される場合があり、例えば二重結合の90 %または95 %を水素化するまでだけ反応を行い得る。水素化度を、ポリマーの赤外分光法または¹H-NMR分析により測定することができる。

いくつかの事情において水素化度を、ヨウ素価を測定することにより定めることができる。これは、特に正確な方法ではなく、トリフェニルホスフィンの存在下で使用することができないので、ヨウ素価の使用は好ましくない。

【0019】

日常的実験により、特定の水素化度を生ずる条件および反応の所要時間を定めることができる。水素化反応を、あらかじめ選択したあらゆる水素化度で停止させることができる。水素化度を、ASTM D5670-95 により定めることができる。Dieter Brueck, Kautschuk + Gummi Kunststoffe, 第42巻, 第2/3号 (1989年) も参照されたい(該開示を、引用することにより本明細書中に組み込む。)。本発明の方法は、特定用途のための水素化ポリマーの性質を最適化できるように非常に有利な制御段階を可能にする。

【0020】

上記のように炭素-炭素二重結合の水素化は、カルボキシル基の還元を伴わない。以下の実施例に示すように、赤外分析により検出可能なカルボキシルおよびニトリル基の還元無しで、カルボキシル化ニトリルゴムの炭素-炭素二重結合の95 %を還元した。しかしながらカルボキシルおよびニトリル基の還元がわずかな程度で起こり得る可能性は存在し、本発明は、カルボキシル基のわずかな還元が起こっているあらゆる方法または製造を包含するように及んでいると考慮している。「わずかな」により、当初に存在するカルボキシルまたはニトリル基の0.5 %未満、好ましくは0.1 %未満が還元をうけることが表される。

【0021】

水素化混合物からポリマーを抽出するために、混合物をあらゆる適当な方法により処理し得る。1つの方法は、溶媒を留去することである。別の方法は、蒸気を注入し、次いでポリマーを乾燥することである。別の方法は、アルコールを添加し、ポリマーの凝固を引き起こさせることである。

触媒を、米国特許第4,985,540号(該開示を、引用することにより本明細書中に組み込む。)に記載されているような、ロジウムを吸収する樹脂カラムにより回収することができる。

【0022】

本発明の水素化カルボキシル化ニトリルゴム(HXNBR)を、架橋することができる。即ち、既知の方法で硫黄または硫黄含有加硫剤を使用して、該ゴムを架橋することができる。硫黄加硫は、架橋剤として機能する硫黄原子を付加させるための反応部位として機能させるために、ポリマー中にいくらかの不飽和炭素-炭素二重結合が存在することを必要とする。それゆえポリマーを硫黄加硫する場合、水素化度を、望ましい残留二重結合数を

10

20

30

40

50

有する生成物が得られるように制御する。多くの目的のために、初期に存在する二重結合数を基準に、約3または4%の残留二重結合(RDB)を生ずる水素化度が適当である。上記のように、本発明の方法は、水素化度の精密な制御を可能にする。

【0023】

H X N B Rを、また既知の方法においてパーオキシド架橋剤で架橋することができる。パーオキシド架橋は、ポリマー中の二重結合の存在を必要とせず、その結果、硫黄含有架橋ではなく炭素含有架橋を生ずる。パーオキシド架橋剤として、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシンおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンなどが挙げられる。それらを、ゴム100質量部あたり、適当には約0.2~20質量部、好ましくは1~10質量部の量で使用する。

10

【0024】

H X N B Rを、カルボキシル基を介して、2つの異なるポリマー鎖上のカルボキシル基とイオン結合することができる多価イオン、特に金属イオンによっても架橋することができる。これを、例えば亜鉛、マグネシウム、カルシウムまたはアルミニウム塩により行うことができる。カルボキシル基を、カルボキシル基と反応するアミン、特にジアミンによつても架橋することができる。-, -アルキレンジアミン、例えば1,2-エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミンおよび1,4-ブチレンジアミン、およびまた1,2-プロピレンジアミンが挙げられる。

20

【0025】

本発明のH X N B Rを、あらゆる有用な配合剤、例えばフィラー(例えばカーボンブラックまたはシリカ)、熱安定剤、酸化防止剤、活性化剤(例えば酸化亜鉛または過酸化亜鉛)、硬化剤、助剤、加工オイルおよびエキステンダーと配合することができる。そのような化合物および助剤は、当業者に知られている。

【0026】

本発明の水素化カルボキシル化ニトリルゴムは、優れた接着性、および特に未カルボキシル化ニトリルゴムよりも非常に良好である優れた熱間引裂強度を示す。本発明のゴムはまた、未水素化カルボキシル化ニトリルゴムよりも良好な耐熱老化性および良好な低温柔軟性を示す。それらはまた、優れた耐摩耗性並びに低温および高温の両方で良好な接着性を示す。これらの性質は、本発明のゴムを多くの特別な用途のために有用にするが、特に切断応力に遭遇する状況におけるシール、高剛性の自動ベルト、ロールカバーおよびホースとしての使用が挙げられる。

30

【0027】

本発明のH X N B Rは、生地、織布および不織布、金属、並びにプラスチック、特に極性基を有するプラスチックを含む物質への良好な接着性を示す。H X N B Rは、天然繊維、例えば木材、綿、麻、絹の生地、合成繊維、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、例えばポリエチレンおよびポリプロピレン、ポリ(メタ)アクリロニトリルおよびアラミド繊維に接着する。H X N B Rは、ガラス繊維およびスチールコードにも接着する。H X N B Rは、適用される基材がまた極性基を有するとき、特に良好な接着性を示す。H X N B Rの特に驚くべき有用な特徴は、良好な接着性が、高温で維持されることである。一方、水素化ニトリルゴム(H N B R)およびカルボキシル化ニトリルゴム(X N B R)の両方は、室温では良好な接着性を示すが、高温では良好な接着性をあまり示さない。これらの性質は、複数の用途、例えばポリマー被覆用物質が、生地物質の含浸剤およびカバーとして添付されているベルト、特にベルトが熱に遭う用途のためにH X N B Rを特に有用にする。

40

【0028】

水素化ニトリルゴムは、困難な条件に遭遇する多くの特別な用途に使用される。本発明の水素化カルボキシル化ニトリルゴムは、いくつかの点において市販水素化ニトリルゴムに対して優れた物性を有し、これゆえ、水素化ニトリルゴムが有用であると分かっている多くの用途において有益である。シール、特に自動システム、重装置、並びに高温または低

50

温、オイルおよびグリースに遭遇し得るあらゆる他の環境におけるシールが挙げられる。その例は、車軸軸受用シール、緩衝器用シール、カムシャフトシール、パワーステアリング集成シール、O-リング、水ポンプシール、ギヤボックスシャフトシールおよびエアコンディショニングシステム用シールを含む。油井用特別品、例えばダウンホール用途におけるパッカー、ドリルパイププロテクターおよびゴムステーターが挙げられる。様々なベルト、ホースおよび取付物は要求環境を規定し、本発明のH X N B Rの性質により、エアコンディショニング用ホース、カムシャフト伝動ベルト、油冷却器用ホース、ポリ-Vベルト、ねじり振動ダンパー、ブーツおよびベロー、チェーン引張装置、オーバーフローキャップ並びにパワーステアリング用ホースにおける適用のためにH X N B Rは適している。H X N B Rの高いモジュラスおよび高い耐摩耗性により、高硬度ロール用途、例えば金属ワーキングロール、紙産業用ロール、印刷用ロール、織機および織物用ロールのためのエラストマー部品においてH X N B Rは有用である。H X N B Rの金属に対する良好な耐摩耗性および良好な接着性により、軌道車、例えばブルドーザーおよび他の土工装置の巨大品、戦車などの軌道に取り付ける支承パッドにおける使用のために、H X N B Rは適している。

【0029】

本発明のポリマーを接着させる物質を、結合を強めるために、該ポリマーと接触させる前に処理に付すことができる。例えば、綿、レーヨンまたはナイロンを、レソルシナール(resorcinol)およびホルムアルデヒドの初期縮合物(R Fと称する。)およびゴムラテックスの水溶液から構成される混合物(この混合物を、R F Lと称する。)に浸すことができる。ゴムラテックスは、特に限定されないが、アクリロニトリル/ブタジエンコポリマーラテックス、アクリロニトリル/ブタジエン/メタクリル酸コポリマーラテックス、アクリロニトリル/ブタジエン/アクリル酸コポリマーラテックスまたはアクリロニトリル/ブタジエン/ビニルピロリドンコポリマーラテックスであり得る。本発明のH X N B Rゴムを、この目的のためにゴムラテックスとして機能させるために、ラテックス中で使用することができる。

ポリエステルおよび芳香族ポリアミド纖維を、イソシアネート、エチレンチオ尿素またはエポキシを含有する浸漬液により処理し、熱処理し、次いでR F Lによる処理に付すことができる。

【0030】

本発明およびその好ましい実施態様は以下のとおりである。

1. 触媒としてのロジウム含有化合物および助触媒配位子の存在下でポリマーを水素化に付すことを含む、共役ジエン、不飽和ニトリルおよび不飽和カルボン酸のポリマーを選択水素化する方法であって、ロジウム含有化合物対助触媒配位子の質量比が、1:3~1:5.5である方法。

2. ロジウム含有化合物が、式:

$(R_m B)_1 R h X_n$

[式中、各Rは、C₁~C₆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アラルキル基であり、Bは、リン、ヒ素若しくは硫黄の原子またはスルホニル基S=Oであり、Xは、水素またはアニオンであり、1は、2、3または4であり、mは、2または3であり、nは、1、2または3である。]

で示される化合物である前記1項に記載の方法。

3. 助触媒配位子が、式:

R_mB

[式中、R、mおよびBは、前記2項に記載の定義と同じである。]

で示される前記2項に記載の方法。

4. Bが、リンである前記2項または3項に記載の方法。

5. ロジウム含有化合物が、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)クロリド、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(II)クロリド、トリス(ジメチルスルホキシド)ロジウム(III)クロリドまたはテトラキス(トリフェニルホスフィン)ロジウムヒドリド

10

20

30

40

50

である前記 1 項 ~ 4 項のいずれかに記載の方法。

6 . ロジウム含有化合物の量が、水素化するポリマーの質量を基準に 0.03 ~ 0.5 % の範囲である前記 1 項 ~ 5 項のいずれかに記載の方法

7 . 助触媒配位子が、トリフェニルホスフィンである前記 4 項、5 項または 6 項に記載の方法。

8 . ロジウム含有化合物対助触媒配位子の質量比が、1 : 3 ~ 1 : 4.5 の範囲である前記 4 項、5 項、6 項または 7 項に記載の方法。

9 . 助触媒の量が、ポリマー 100 質量部あたり 0.1 ~ 3.3 質量部の範囲である前記 4 項 ~ 7 項のいずれかに記載の方法。

10 10 . 助触媒の量が、ポリマー 100 質量部あたり 0.5 ~ 2.0 質量部の範囲である前記 9 項に記載の方法。

11 . 助触媒の量が、ポリマー 100 質量部あたり 1 質量部から 5 質量部未満の範囲である前記 9 項に記載の方法。

12 . 助触媒の量が、ポリマー 100 質量部あたり 2 質量部を超えている前記 9 項、10 項または 11 項に記載の方法。

13 . 選択水素化に付すポリマーが、約 60,000 を超える分子量を有する前記 1 項 ~ 12 項のいずれかに記載の方法。

14 . 選択水素化に付すポリマーが、約 100,000 を超える分子量を有する前記 1 項 ~ 12 項のいずれかに記載の方法。

15 . 60 ~ 160 の範囲の温度および 10 ~ 250 気圧の範囲の圧力で行う、前記 1 項 ~ 14 項のいずれかに記載の方法。

16 . 選択水素化を、少なくとも 80 % の炭素-炭素二重結合を水素化するまで行う前記 1 項 ~ 15 項のいずれかに記載の方法。

17 . 選択水素化を、少なくとも 90 % の炭素-炭素二重結合を水素化するまで行う前記 16 項に記載の方法。

18 . 選択水素化を、少なくとも 95 % の炭素-炭素二重結合を水素化するまで行う前記 16 項に記載の方法。

19 . 選択水素化を、少なくとも 99 % の炭素-炭素二重結合を水素化するまで行う前記 16 項に記載の方法。

20 . ポリマーが、85 ~ 50 質量 % の共役ジエン、0.1 ~ 1.0 質量 % の - 不飽和カルボン酸および 15 ~ 50 質量 % のアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを含む前記 1 項 ~ 19 項のいずれかに記載の方法。

21 . 共役ジエン、不飽和ニトリルおよび不飽和カルボン酸のランダムポリマーであって、ニトリル基またはカルボキシル基の付随水素化無しに、ポリマー主鎖中の少なくとも 80 % の炭素-炭素二重結合が選択水素化されているポリマー。

22 . 少なくとも 95 % の炭素-炭素二重結合が、選択水素化されている前記 21 項に記載のポリマー。

23 . 少なくとも 99 % の炭素-炭素二重結合が、選択水素化されている前記 21 項に記載のポリマー。

24 . 60,000 を超える分子量を有する前記 21 項、22 項または 23 項に記載のポリマー。

25 . 100,000 を超える分子量を有する前記 21 項、22 項または 23 項に記載のポリマー。

26 . 基材、および該基材に接着している前記 21 項 ~ 25 項のいずれかに記載のポリマーを含む製品。

27 . 基材が、ポリアミドから構成されている前記 26 項に記載の製品。

28 . ポリアミドが、纖維の形態であり、ポリアミド纖維および接着水素化カルボキシル化ニトリルゴムが、ベルトの形態である前記 27 項に記載の製品。

29 . シール形態である前記 21 項 ~ 25 項のいずれかに記載のポリマー。

30 . ロールカバーの形態である前記 21 項 ~ 25 項のいずれかに記載のポリマー。

10

20

30

40

50

31. 軌道車用の軌道への付属部品のためのパッドの形態である前記21項～25項のいずれかに記載のポリマー。

32. 水性ラテックスの形態である前記21項～25項のいずれかに記載のポリマー。

33. ポリマー加硫物、シール、ロールカバー、ベルト、ステーターまたは軌道車の軌道への付属部品のための支承パッド中における、前記21項～25項のいずれかに記載のポリマーの使用。

上記のように H X N B R ゴムを、ラテックスの形態で使用することができる。ラテックスの形成を、適切な乳化剤を含有する水の存在下で、要求されるラテックスが形成されるまで、H X N B R ゴムを粉碎することにより行うことができる。この目的のために適当な乳化剤は、アミノ乳化剤、例えば脂肪酸石鹼、即ち脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩、ロジン酸塩、アルキルおよびアリールスルホン酸塩などを含む。オレイン酸塩が、例として挙げられる。ゴムラテックスは、有機溶媒中の溶液、または有機溶媒との混合物であり得、水に添加したとき、水中油型エマルションを形成する。次いで有機溶媒を、エマルションから除去し、要求されるラテックスを生ずる。使用し得る有機溶媒は、水素化反応のために使用し得る溶媒を含む。10

本発明を、さらに以下の実施例および添付図で説明する。

【0031】

(実施例)

X N B R の選択水素化

20

実施例1

ポリマー装填量 6 %でのラボ実験において、クロロベンゼン 2.7 kg 中ランダムメタクリル酸-アクリロニトリル-ブタジエンターポリマー 184 g (アクリロニトリル 28 質量%、メタクリル酸 7 質量%、ブタジエン 65 質量% 含有、ML 1+4 / 100 = 40) (Bayer から市販されている Krymact X 7.40) を、2 U S ガロン Parr 高圧反応器に導入した。反応器を、フル攪拌下で純粋 H₂ (100 ~ 200 psi) で 3 回脱気した。反応器の温度を 130 に上昇させ、次いで 5 ppm 未満の酸素含有量しか有さないモノクロロベンゼン 60 ml 中トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(!)クロリド触媒 0.139 g (0.076 phr) および助触媒トリフェニルホスフィン (TPP) 2.32 g の溶液を、水素下で反応器に装填した。30

【0032】

温度を 138 に上昇させ、反応器の圧力を 1200 psi (83 気圧) に設定した。反応器の反応温度および水素圧を、全反応を通じて一定に維持した。水素化度を、一定の反応時間後にサンプリングし、次いで試料のフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) 分析により監視した。反応を、83 気圧の水素圧下 138 で 140 分間行った。その後クロロベンゼンを、蒸気を注入することにより除去し、ポリマーを、オープン内 80 で乾燥した。水素化度は 95 % であった (赤外分光法および¹H-NMR により測定)。FTIR の結果 (図 1) は、ポリマーのニトリル基およびカルボキシル基が、水素化後に無傷のまま残っていることを示した。これは、水素化が、C=C 結合のみに対して選択性的であることを示す。40

【0033】

示されるように、炭素-炭素二重結合のピークは、水素化後にはほとんど完全に消失し、これは、5 % の残留二重結合しか存在しないことと一致する。ニトリル基およびカルボキシル基のカルボニル基についてのピークは残っており、これは、ニトリルおよびカルボキシル基の検出可能な還元は存在しないことを示す。

水素化の結果を、実施例 2 からの結果と共に、以下の表 1 にまとめる。

【0034】

実施例 2

ポリマーとして Krymact X 7.40 を使用し、ポリマー溶液中ターポリマー質量を基準に 0.076 % の触媒濃度を使用して水素化反応を、助触媒トリフェニルホスフィン (TPP) 50

の異なる量、即ち固体ゴムを基準に 0 ~ 4 %、または助触媒 / 触媒比 0 ~ 5 3 の存在下で、実施例 1 と同様に行った。図 2 および以下の表 1 は、水素化の結果を示す。助触媒の存在は、ポリマーの水素化を著しく助けることは明らかである。助触媒無しの試験は比較であり、本発明の方法形態に従わない。

【0035】

【表 1】

表 1

トリフェニルホスフィン (TPP) 対触媒の異なる比率での XNBR (酸 7.0%) の水素化

触媒 0.076phr*、ポリマー 6%、 TPP : 触媒 = 0 : 1			触媒 0.076phr、ポリマー 6%、 TPP : 触媒 = 4 : 1		
時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)	時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)
0	0	100	0	0	100
30	38.2	61.8	30	64.1	35.9
60	42.6	57.4	60	78.4	21.6
120	43.6	56.4	120	86.5	13.5
180	43.1	56.9	180	87.9	12.1
			240	88.6	11.4
触媒 0.076phr、ポリマー 6%、 TPP : 触媒 = 16.7 : 1			触媒 0.076phr、ポリマー 6%、 TPP : 触媒 = 16.7 : 1		
0	0	100	0	0	100
60	87.4	12.6	60	81.7	18.3
120	94.6	5.4	120	92.9	7.1
140	95.9	4.1	140	95	5

*ゴム 100 部あたりの部数

【0036】

【表 2】

10

20

30

(表 I の続き)

触媒 0.076phr、ポリマー 6%、 TPP : 触媒 = 53 : 1			触媒 0.076phr、ポリマー 6%、 TPP / 触媒 = 53 : 1		
時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)	時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)
0	0	100	0	0	100
30	71.4	28.6	30	68.6	31.4
60	83.9	16.1	60	86.2	13.8
120	94	6	120	93.8	6.2
180	96.7	3.3	180	96.6	3.4
240	97.8	2.2	240	97.3	2.7
			300	98	2

10

【0037】

実施例3

さらに、メタクリル酸-アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー（酸7%、ACN28%、ブタジエン65%）を、実施例1の手順に従って、但し実施例1とは異なる触媒量で水素化した。達成した水素化度は、93~99.5%の範囲であった。この実験の結果を、表IIおよびグラフとして図3に示す。

20

【0038】

【表3】

表 II XNBR (酸 7%) の水素化

Rh 0.06 質量%、ポリマー 12%、 TPP : 触媒 = 16.7 : 1			Rh 0.096 質量%、ポリマー 12%、 TPP : 触媒 = 16.7 : 1		
時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)	時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)
0	0	100	0	0	100
60	84.4	15.6	60	92.4	7.6
80	87.4	12.6	80	95.5	4.5
120	90	10	120	97.2	2.8
180	92.3	7.7	180	98.7	1.3
240	93.1	6.9	240	99.3	0.7
			300	99.7	0.3
Rh 0.06 質量%、ポリマー 12%、 TPP : 触媒 = 16.7 : 1			Rh 0.076 質量%、ポリマー 12%、 TPP : 触媒 = 16.7 : 1		
時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)	時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)
0	0	100	試験 1		
60	82.9	17.1	0	0	100
80	87.5	12.5	60	81.7	18.3
120	90.6	9.4	120	92.9	7.1
180	93	7	140	95	5
240	94	6			
			試験 2		
			0	0	100
			60	87.4	12.6
			120	94.6	5.4
			140	95.9	4.1

【0039】

実施例 4

実施例 1 の手順に従い、3 % の酸および 3.5 % の酸モノマーを有するメタクリル酸-ブタジエン-ニトリルターポリマーを、水素化に付した。詳細および結果を、表 III に示す。
ポリマーの 12 % 溶液、0.076 phr の触媒および助触媒配位子を触媒対助触媒の比
1 : 16.7 で使用して、99 + % の水素化が、2 時間未満で達成されたことが分かる。

【0040】

【表 4】

10

20

30

40

表 III

XNBR A および B (ACN 32% 並びに酸 3 および 3.5%) の水素化の結果

A : ポリマー 12%、触媒 0.076phr			A : ポリマー 6%、触媒 0.05phr		
時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)	時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)
0	0	100	0	0	100
30	83.5	16.5	34	69.9	30.1
60	94.4	5.6	60	81.6	18.4
120	98.9	1.1	90	88.9	11.1
180	99.5	0.5	120	92.4	7.6
			135	94	6
			150	95.1	4.9
B : ポリマー 12%、触媒 0.076phr			B : ポリマー 6%、触媒 0.05phr		
時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)	時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)
0	0	100	0	0	100
30	82.7	17.3	35	67.6	32.4
66	95.4	4.6	60	82.8	17.2
120	99.6	0.4	90	89.9	10.1
			120	94.2	5.8
			140	95.1	4.9

【 0 0 4 1 】

実施例 5

実施例 1 の手順に従い、フマル酸-ブタジエン-アクリロニトリルターポリマー（< 1 % の酸）の水素化を行った。助触媒を使用しないと、86 % の水素化が 4 時間で達成された。助触媒：触媒比 4 : 1 を使用したとき、99 % の水素化が 3 時間で達成された。この結果を、表 IV に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 5】

10

20

30

表 IV

フル酸-ブタジエン-ニトリル-ポリマーの水素化（触媒 0.076phr、ポリマー 6%）

TPP 0			TPP 0.3phr		
時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)	時間(分)	水素化度(%)	RDB(%)
0	0.0	100	0	0	100
30	60.0	40.0	30	72.1	27.9
60	71.5	28.5	60	90.9	9.1
120	82.0	18.0	120	98.5	1.5
180	84.6	15.4	180	99.5	0.5
240	86.0	14.0			

【0043】

H X N B R の物性

本発明の H X N B R の物性を、以下の実施例において調べた。該実施例において使用した非ポリマー原料は、全て市販されている。上記の製造実施例 1 ~ 5 を、実験室で行った。次いでそのプロセスを、パイロットプラントに移した。物性試験に付す H X N B R を、パイロットプラントで、但し一般的に実験室で使用した条件に従い製造した。特に、触媒の使用量は 0.076 phr であり、トリフェニルホスフィン助触媒対ロジウム含有触媒の質量比は 16.7 : 1 であり、水素化に付す X N B R は Kryncac X 7.40 であり、溶媒はモノクロロベンゼンであり、溶液は、6 % または 12 % 濃度のいずれかであった。

H X N B R は、114 のムーニー (ML 1+4 100) を有した。市販 X N B R は Kryncac X 7.40 であった。Bayer から商標 Therban C 3446 (アクリロニトリル 34%、ブタジエン 66% から構成、約 3.5 ~ 4.5% の R D B に水素化) で市販されている水素化ニトリルゴム (H N B R) も、比較の目的のために使用した。Therban C 3446 は、58 のムーニー (ML 1+4 100) を有した。

【0044】

混合手順

H X N B R、H N B R および X N B R コンパウンドを、1.6 L のモデル BR 82、Farrel バンバリーミキサー内 53 rpm で混合した。良好な混合のために、バッチにサイジングするときに、80 % の充填率を使用した。まずポリマーに、カーボンブラックフィラーを添加し、約 1 分間混合し、次いで、全ての他の乾燥フィラー、ステアリン酸、亜鉛未含有助剤および可塑剤を添加した。バッチを、6 分の混合時間で取り出し、取出温度を記録した。H X N B R ベースコンパウンドの一般的な取出温度は、140 ~ 155 の間にわかった。他の 2 つのポリマーベースコンパウンドでは、取出温度は 140 未満であった。標準実験室ミル混合手順を、別の混合工程において硬化剤および亜鉛含有成分を組み込むために使用した。

【0045】

実施例 6

この実施例ではコンパウンドを、パーオキシド硬化に付した。H X N B R、H N B R および X N B R コンパウンドの配合を、表 V に示す。

【0046】

【表 6】

表 V

試験	A	B	C	D	E	F
カーボンブーラック, N660	50	50	50	50	50	50
HXNBR (RDB 5%)					100	100
KRYNAC X 7.40			100	100		
THERBAN C 3446	100	100				
NAUGARD 445 酸化防止剤	1	1	1	1	1	1
PLASTHALL TOTM 可塑剤オル	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸 活性化剤	1	1	1	1	1	1
DIAK #7 助剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
STRUKTOL ZP 1014 過酸化亜鉛		7		7		7
VULCUP 40KE 有機バーポジド	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
VULKANOZ ZMB-2/C5 (ZMMBI) 酸化防止剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
酸化亜鉛 (KADOX 920) 活性化剤	3		3		3	
合計	169.4	173.4	169.4	173.4	169.4	173.4

10

20

30

【 0 0 4 7 】

これら 3 つのコンパウンドについて引張強度、破断点伸びおよび異なる応力でのモジュラスを、23、100、125、150 および 170 で試験した。表 VI は、ZnO 活性化剤を使用した H N B R、X N B R および H X N B R コンパウンドの引張強度および破断点伸びを示す。H X N B R ベースコンパウンドは、X N B R および H N B R と非常に異なる物性プロファイルを示すことは明らかである。

試料を室温で試験したとき、X N B R および H X N B R の両方は、H N B R よりも高いモジュラスおよび高い引張強度を示した。しかしながら H X N B R ベースコンパウンドは、X N B R ベースコンパウンドよりもかなり良好な破断点伸びを有した。H X N B R ベースコンパウンドは、高試験温度で最高の引張強度および極限伸びも示した。

【 0 0 4 8 】

【表 7】

40

表 VI 引張強度および破断点伸びの結果一覧

コンパウンド番号	A (HNBR)	C (XNBR)	E (HXNBR)
試験温度 (°C)	23	23	23
硬度 (ショア A2 押込) (pts)	67	84	81
極限引張強度 (MPa)	23.63	25.66	29.3
極限伸び (%)	223	138	231
試験温度 (°C)	100	100	100
硬度 (ショア A2 押込) (pts)	65	74	67
極限引張強度 (MPa)	8.47	15.32	17.96
極限伸び (%)	109	116	329
試験温度 (°C)	125	125	125
硬度 (ショア A2 押込) (pts)	65	76	66
極限引張強度 (MPa)	6.73	11.36	15.32
極限伸び (%)	95	100	288
試験温度 (°C)	150	150	150
硬度 (ショア A2 押込) (pts)	65	66	67
極限引張強度 (MPa)	6.46	10.03	13.21
極限伸び (%)	87	89	257
試験温度 (°C)	170	170	170
硬度 (ショア A2 押込) (pts)	67	72	72
極限引張強度 (MPa)	4.64	7.54	10.51
極限伸び (%)	71	74	228

10

20

30

【0049】

熱間引裂強度

表 VII 並びに図 4 および 5 は、異なる試験温度での H X N B R の引裂強度と X N B R および H N B R の引裂強度とを比較する。H X N B R は、ダイ B およびダイ C 引裂試験の両方において、全ての温度で優れた引裂強度を示す。例えば 100 ~ 170 で試験したとき、H X N B R のダイ B 引裂強度は、30 ~ 40 kN / m の範囲内に維持されるが、一方 X N B R および H N B R のダイ B 引裂は、わずかに 10 ~ 20 kN / m の範囲内である（図 4 および表 VII）。ダイ C 引裂試験の場合、H X N B R は、室温で H N B R と同程度の引裂強度を示すが、その引裂強度は、より高い試験温度では、H N B R の強度の 2 倍または 3 倍である。H X N B R ベースコンパウンドのダイ C 引裂強度はまた、23 ~ 170 の温度範囲で X N B R ベースコンパウンドのものよりかなり高い。

40

【0050】

【表 8】

表 VII

異なる温度での HXNBR、XNBR および HNBR の引裂強度 (kN/m)

ダイ B	HNBR +ZnO	HNBR +ZnO ₂	XNBR +ZnO	XNBR +ZnO ₂	HXNBR +ZnO	HXNBR +ZnO ₂
23°C	46.95	40.69	50.73	43.74	85.45	62.18
100°C	16.26	15.09	23.51	21.41	39.76	31.65
125°C	18.08	12.2	20.18	18.3	31.63	25.01
150°C	9.25	17.49	19.25	18.1	38.56	27.52
170°C	11.02	10.54	16.43	14.44	30.61	27.34
ダイ C	HNBR +ZnO	HNBR +ZnO ₂	XNBR +ZnO	XNBR +ZnO ₂	HXNBR +ZnO	HXNBR +ZnO ₂
23°C	32.46	34.45	23.51	20.42	32.28	28.09
100°C	11.25	11.03	10.77	7.23	21.74	20.37
125°C	8.85	7.9	9.18	6.44	19.77	16.86
150°C	4.57	5.5	6.79	5.12	16.22	14.11
170°C	4.23	4.56	6.69	4.62	12.97	13.04

【0051】

ナイロン生地への H X N B R の接着性

H X N B R の 1 つの特別な性質は、ベルト産業において使用される生地への向上した接着性である。このポリマーは、高温範囲で優れた引裂強度および高温での良好な接着性を示す。H X N B R、X N B R および H N B R コンパウンドのナイロン生地（自動タイミングベルトにおいて通常使用されるナイロン生地）への接着性を、23 および 125 の両方で試験した。ZnO を活性化剤として使用した 3 つのコンパウンドのこの試験の結果を、表 VIII および図 6 に表す。

室温での X N B R および H X N B R の接着性は、H N B R のものよりも良好であることは明らかである。しかしながら 125 では H X N B R だけが、室温の接着性と同程度に良好な接着性を示す。X N B R および H N B R ベースコンパウンドの両方は、試験温度が 23 から 125 に変化したとき、接着強度においてかなりの減少を示した。

【0052】

【表 9】

10

20

30

表 VIII 異なる温度での接着試験の結果

コンパウンド	A (HNBR)	C (XNBR)	E (HXNBR)
硬化時間 (分)	40	40	40
硬化温度 (°C)	160	160	160
試験温度 (°C)	23	23	23
接着対象	ナイロン	ナイロン	ナイロン
接着強度 (kNm)	2.92	3.62	4.97
硬化時間 (分)	40	40	40
硬化温度 (°C)	160	160	160
試験温度 (°C)	125	125	125
接着対象	ナイロン	ナイロン	ナイロン
接着強度 (kNm)	1.15	0.74	4.91

10

【0053】

20

耐摩耗性

ニトリルゴム (NBR) の耐摩耗性は、カルボン酸の基をポリマーに導入することにより向上されることは知られている。この効果を、ピコ摩耗 (Pico abrasion) 試験で示す (図 7 参照)。HXNBR および XNBR の両方は、HNBR ベースコンパウンドよりも良好な耐摩耗性を示すが、HXNBR ベースコンパウンドは、耐摩耗性において XNBR よりはるかに良好である。HXNBR のこのユニークな性質は、このポリマーが、ゴムロールおよびシャフトシールのような用途において非常に重要な潜在性を有することを示す。HXNBR の優れた耐摩耗性は、表 IX に示すような DIN 摩耗試験においては観察されない。これは、おそらくピコ摩耗試験とかなり異なる摩耗機構による。この試験において、HNBR および HXNBR の両方は、XNBR ベースコンパウンドよりも良好な耐摩耗性を示す。

30

【0054】

【表 10】

表 IX DIN 摩耗試験の結果

	A	B	C	D	E	F
	HNBR	HNBR	XNBR	XNBR	HXNBR	HXNBR
硬化時間 (分)	25	25	25	25	25	25
硬化温度 (°C)	170	170	170	170	170	170
比重	1.16	1.165	1.2	1.21	1.165	1.165
摩耗体積	93	104	160	181	92	96
損失 (mm ³)						

40

【0055】

低温柔軟性

HXNBR ベースコンパウンドの低温柔軟性を、HNBR および XNBR をベースとするコンパウンドの低温柔軟性と、Gehman 試験および TR 試験の両方で比較した。これらの試験結果を、表 X および XI にまとめる。7 % のカルボン酸の基の存在により HXNBR

50

Rポリマーの低温柔軟性は、TR および Gehman 試験の両方で示されるように、H N B R のものと同様なほど良好ではない。H X N B R コンパウンドの低温特性は、X N B R コンパウンドのものよりも良好である。

【0056】

【表11】

表 X Gehman 低温剛性

コンパウンド番号	A	B	C	D	E	F
	HNBR	HNBR	XNBR	XNBR	HXNBR	HXNBR
硬化時間 (分)	20	20	20	20	20	20
硬化温度 (°C)	170	170	170	170	170	170
出発温度 (°C)	-70	-70	-70	-70	-70	-70
T2 での温度 (°C)	-19	-19	-2	-2	-3	-3
T5 での温度 (°C)	-24	-25	-11	-9	-15	-15
T10 での温度 (°C)	-26	-26	-14	-13	-18	-19
T100 での温度 (°C)	-30	-31	-24	-25	-28	-28

10

【0057】

【表12】

表 XI 温度収縮率の比較

コンパウンド番号	A	B	C	D	E	F
	HNBR	HNBR	XNBR	XNBR	HXNBR	HXNBR
硬化時間 (分)	20	20	20	20	20	20
硬化温度 (°C)	170	170	170	170	170	170
初期伸び (%)	50%	50%	50%	50%	50%	50%
TR 10 (°C)	-22	-22	-16	-14	-14	-14
TR 30 (°C)	-19	-19	-9	-8	-7	-8
TR 50 (°C)	-16	-16	-3	-1	-2	-2
TR 70 (°C)	-13	-13	3	5	3	3
温度収縮率 (TR10-TR70)	9	9	19	19	17	17

20

30

【0058】

実施例 7

3つのパーオキシド硬化コンパウンドを、H X N B R 、X N B R および規則性H N B R から、以下の表 XII に示す配合を使用して製造した。

【0059】

【表13】

40

表 XII

コンパウンド	4	5	6
カーボンブラック, N660	50	50	50
HXBRC (J-11341)			100
KRYNAC X 7.40		100	
THERBAN C 3446	100		
NAUGARD 445	1	1	1
PLASTHALL TOTM	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1
DIAK #7	1.5	1.5	1.5
STRUKTOL ZP 1014	7	7	7
VULCUP 40KE	7.5	7.5	7.5
VULKANOX ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0.4	0.4	0.4

10

20

【0060】

これら3つのコンパウンドの低温柔軟性を、Rheometrics Solid 分析器 (RSA-II) を使用して測定した。この試験では小さなシヌソイド引張変形を、試験片に所定の頻度で課す。生ずる力、および負荷変形と応答との間の位相差を、様々な温度で測定する。線形粘弾性の理論に基づいて、貯蔵引張弾性率 (E')、損失引張弾性率 (E'') および $\tan \delta$ を計算することができる。一般に温度が減少するにつれ、ゴムはより剛性になり、 E' は上昇する。ガラス転移点近くでは、 E' の急速な上昇が起こる。図8は、これら3つのコンパウンドの E' - 温度プロットを表す。HXBRCは、HNBRより高いガラス転移点を示した。驚くべきことに、HXBRCのガラス転移点がXNBRのものよりも低いことを見出した。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 水素化前および水素化後におけるポリマーの赤外スペクトルを示すグラフである。

【図2】 配位子助触媒の異なる量で達成される水素化度を示すグラフである。

【図3】 様々な異なる量の触媒装填量を使用した、経時的なポリマーの水素化度を示すグラフである。

【図4】 異なる温度でのHNBR、XNBRおよびHXBRCコンパウンドのダイB引裂強度を示す棒グラフである。

【図5】 異なる温度でのHNBR、XNBRおよびHXBRCコンパウンドのダイC引裂強度を示す棒グラフである。

【図6】 室温および125°CでのHNBR、XNBRおよびHXBRCコンパウンドのナイロンへの接着性を示す棒グラフである。

40

【図7】 ピコ摩耗 (Pico abrasion) 試験におけるHNBR、XNBRおよびHXBRCで得られた結果を示す棒グラフである。

【図8】 HNBR、XNBRおよびHXBRCの貯蔵引張弾性率 E' 対温度のグラフである。

【図1】

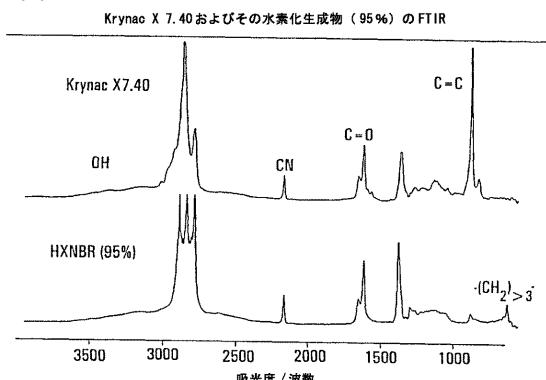


FIG. 1

【図2】

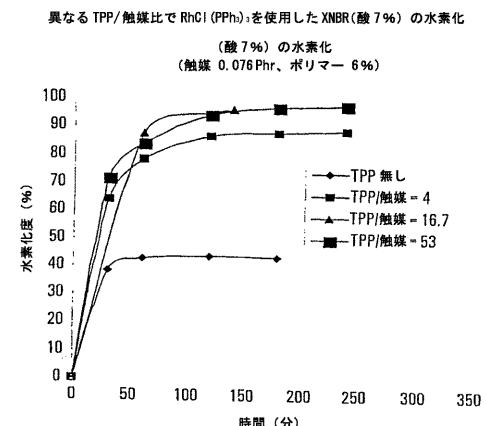


FIG. 2

【図3】

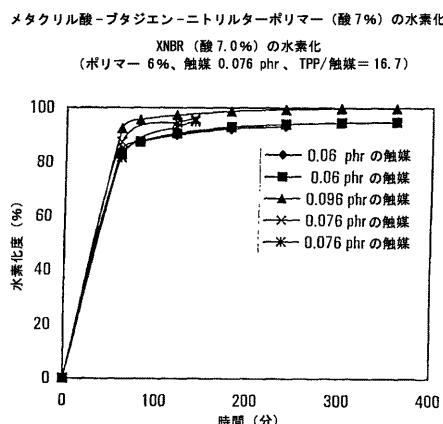


FIG. 3

【図5】

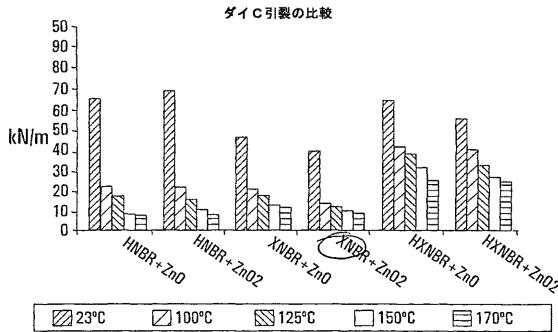


FIG. 5

【図6】

(ナイロン生地に対する)
ゴム接着性、ピレッリ(PIRELLI)接着性

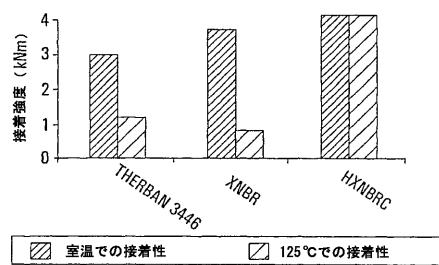


FIG. 6

【図4】

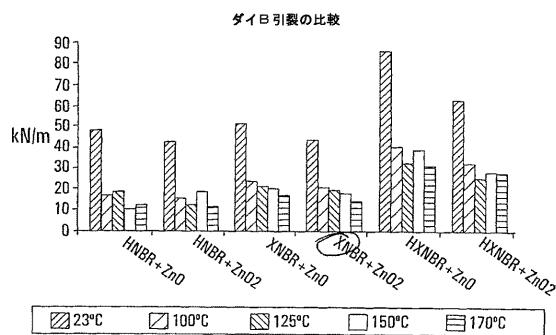


FIG. 4

【図7】

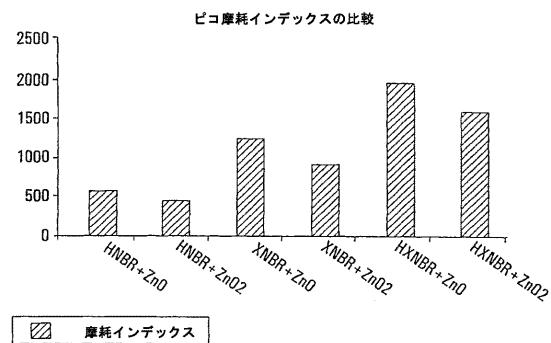


FIG. 7

【図8】

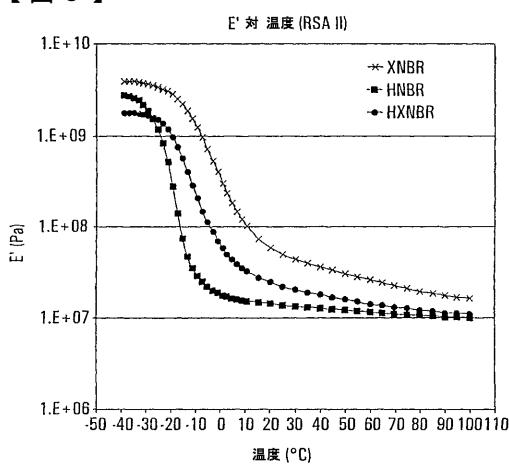


FIG. 8

フロントページの続き

(72)発明者 シャロン・エックス・グオ
カナダ、エヌ5エイ・6エックス9、オンタリオ、ストラトフォード、ディクソン・ロード871
番
(72)発明者 ハラルト・ベンダー^一
ドイツ連邦共和国デー・50259ブルハイム、アム・ブレルスカンプ8
審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開平11-138009(JP,A)
特開平03-220206(JP,A)
特開平02-020505(JP,A)
特開昭59-115303(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08F 8/04
C08F 236/00