


| | | | |
|--|------------------------------------|--|--------------------------------|
|  | (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 (43) 공개일자 | 10-2009-0065455 2009년06월22일 |
| (51) Int. Cl. <i>C08F 8/04</i> (2006.01) <i>C08F 36/00</i> (2006.01) <i>C08F 4/60</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0127962 (22) 출원일자 2008년12월16일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 07123388.6 2007년12월17일 유럽특허청(EPO)(EP) | | (71) 출원인 란세스 인크. 캐나다 엔7티 7업2 온타리오 사니아 비달 스트리트 사우스 1265 피.오. 박스 3001 (72) 발명자 팬, 퀸민 캐나다 엔2티 2더블유9 온타리오주 워털루 브랜든 버그 볼러바드 758 렘펠, 개리 캐나다 엔2티 2에이치4 온타리오주 워털루 샌드브 루크 코트 532 우, 지아롱 캐나다 엔2업 2씨7 온타리오주 키치너 브라이백 크레센트 304-24 (74) 대리인 양영준, 위혜숙 | |

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 디엔 기재 중합체의 수소화

(57) 요약

본 발명은 이리듐 함유 촉매의 존재하에 및 임의의 유기 용매의 부재하에 수소로 디엔 기재 중합체를 처리하여 벌크 형태의 디엔 기재 중합체 내의 탄소-탄소 이중 결합을 수소화하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

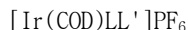
청구항 1

벌크 형태로 존재하는 디엔 기재 중합체를 임의의 유기 용매의 부재하에 및 수소화하고자 하는 중합체를 기준으로 1 중량% 미만의 이리듐 함유 촉매의 존재하에 수소화하는 것을 포함하는 디엔 기재 중합체 내 탄소-탄소 이중 결합의 선택적 수소화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 이리듐 착체, 바람직하게는 하기 화학식 1을 갖는 이리듐 착체를 촉매로서 사용하는 방법.

<화학식 1>



식 중에서,

COD는 1,5-시클로옥타디엔을 의미하고,

L은 R이 알킬, 시클로알킬 또는 아릴인 PR_3 을 의미하고,

L'는 R이 알킬, 시클로알킬 또는 아릴인 PR_3 또는 피리딘을 의미한다.

청구항 3

제2항에 있어서, L 및 L'는 동일하거나 상이하고 PMePh_3 (Me=메틸, Ph=페닐), PPh_3 , PCy_3 (Cy=시클로헥실), $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ (i-Pr=이소프로필), 또는 dpe (비스(디페닐포스포노)에탄)을 의미하고, L'가 피리딘을 나타낼 수도 있는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화하고자 하는 중합체를 기준으로 0.001 중량% 내지 0.95 중량%, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.8 중량%의 이리듐 함유 촉매를 사용하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화하고자 하는 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 6

제5항에 있어서, 단량체 (b)로서 올레핀, 바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌, 비닐방향족 단량체, 바람직하게는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, o-클로로스티렌 또는 비닐톨루엔, 지방족 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 모노카르복실산의 비닐에스테르, 보다 바람직하게는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 발레레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 라우레이트 및 비닐 스테아레이트를 사용하는 방법.

청구항 7

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

청구항 8

제5항에 있어서, 단량체 (b)로서 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산, 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산과 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알칸올, 보다 바람직하게는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-헥산올, 2-에틸헥산올, 또는 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 시클로알칸올, 보다 바람직하게는 시클로펜탄올 또는 시클로헥산올의 에스테르, 이 중 더욱 더 바람직하게는 아크릴산 및/또는 메타

크릴산의 에스테르, 가장 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 사용하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 단량체 (b)로서 α, β -불포화 니트릴, 바람직하게는 (C_3-C_5) α, β -불포화 니트릴, 보다 바람직하게는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물을 사용하는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, α, β -불포화 니트릴, 특히 바람직하게는 아크릴로니트릴과 공액 디엔, 특히 바람직하게는 1,3-부타디엔과 임의로는 1종 이상의 추가 공중합성 단량체, 특히 바람직하게는 α, β -불포화 모노- 또는 디카르복실산, 이들의 에스테르 또는 아미드의 공중합체인 니트릴 고무 ("NBR")를 수소화하는 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 아크릴로니트릴, 1,3-부타디엔과 푸마르산, 말레산, 아크릴산, 메타크릴산, n-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 제3 단량체의 삼원공중합체를 수소화하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화를 0℃ 내지 100℃의 범위, 바람직하게는 15℃ 내지 70℃의 범위의 온도 및 0.1 내지 20 MPa, 바람직하게는 1 내지 16 MPa의 수소 압력으로 수행하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 또는 촉매 용액을 디엔 기재 중합체의 용액과 접촉시킨 후 용매를 제거함으로써, 또는 이리듐 함유 촉매 고체와 디엔 기재 중합체를 직접 기계적으로 혼합시킴으로써, 또는 디엔 기재 중합체를 촉매로, 바람직하게는 매질 중 촉매를 사용하여, 보다 바람직하게는 용매 또는 CO_2 를 사용하여 함침시킴으로써, 이리듐 함유 촉매를 디엔 기재 중합체에 도입하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 이리듐 함유 촉매를 사용하여 임의의 유기 용매의 부재하에 벌크 형태로 존재하는 디엔 기재 중합체 내의 탄소-탄소 이중 결합의 선택적 수소화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> US-A-6,881,797호, US-A-6,683,136호, US-A-6,410,657호, US-A-6,020,439호, US-A-5,705,571호, US-A-5,057,581호, US-A-5,642,191호, US-A-5,399,632호, 문헌 [Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry Vol 30, no.3, 1992, 471-484], US-A-5,164,457호 및 US-A-3,454,644호에 개시된 바와 같이, 중합체를 유기 용액에서 촉매의 존재하에 수소로 처리하여 중합체 내의 탄소-탄소 이중 결합을 성공적으로 수소화할 수 있음은 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, 루테튬, 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 다른 기의 존재 또는 부재에 의존한다. 특징으로서, 이러한 수소화 방법은 수소화시키고자 하는 중합체를 용해시키기 위한 대량의 유기 용매의 사용 및 상대적으로 고온 (100℃ 초과)에서의 작업을 항상 필요로 하며, 이는 제조 비용 및 환경 보호와 관련된 문제를 일으킨다. 이 기술 분야에서, 필요 촉매량이 최소화되도록 매우 효율적인 촉매를 제공하여 환경적 염려를 완화하고 제조 비용을 줄일 수 있는 것이 바람직하다.

<3> US-2006/0211826 A1호는 수소 및 로듐 기재 촉매의 존재하에 임의의 유기 용매의 첨가없이 벌크 형태의 중합체

및 공중합체 내의 올레핀계 불포화를 선택적으로 수소화하는 방법을 개시한다. 그러나, 이러한 방법은 일반적으로 100℃를 훨씬 초과하는 상대적으로 고온에서 실행되는 것을 필요로 한다.

- <4> US-A-6,110,397호, US-A-6,063,307호 및 US-A-5,837,158호는 수소 게터(getter)를 사용하여 밀폐된 공간 내의 대기로부터 수소를 제거하기 위한 방법을 개시한다. 수소 게터는 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 유기 중합체 분자, 및 귀금속 촉매, 예컨대 팔라듐 또는 백금으로 이루어진 수소화 촉매를 포함한다. 이러한 수소화 촉매는 비활성 촉매 지지체 물질 상에 필수적으로 지지된다. C=C 이중 결합은 수소 제거 동안 수소화된다. 그러나, US-A-6,110,397호, US-A-6,063,307호 및 US-A-5,837,158호의 방법은 환경으로부터 바람직하지 않은 수소 미량을 제거하기 위한 실행가능한 방식을 제외하고는 최대 수소화도를 제공하기 위한 목적을 가지지 않는다.
- <5> 효율적인 촉매로서, 이리듐 기재 촉매는 문헌 [Platinum Metals Review, Vol 22, no. 4, 1978, 126-129] 및 문헌 [Accounts of Chemical Research, Vol 12, 1979, 331-337]에 기술되어 있고, 이들은 심지어 저분자량의 올레핀에 대한 수소화에서 이들이 고도로 치환된 경우에도 높은 활성을 가짐으로 인해 관심을 받아오고 있다.
- <6> US-2007/0155909 A1호는 전형적으로 유기 용매인 용매에 용해된 공중합체의 불포화 탄소-탄소 결합의 수소화를 위한 금속 촉매를 개시하고 있다. 금속 촉매는 이리듐 및 루테튬을 포함하는 두금속 착체(bimetallic complex)이다.
- <7> 문헌 ["Chemical Industries", Vol. 104 (Catalysis of Organic Reactions), 125-134, 2005]에는 유기 용액 중 니트릴 부타디엔 고무의 수소화를 위한 크랩트리(Crabtree) 촉매의 용도에 대한 조사가 기술되어 있다. 촉매는 120 내지 140℃ 및 수백 psi의 수소 압력에서 니트릴 부타디엔 고무 내의 올레핀기의 선택적 수소화에 효율적이었다.
- <8> 수소화 작업에서 다량의 유기 용매에 대한 필요를 제거하기 위해, 문헌 [Laura R. Gilliom, Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665] 및 문헌 [Laura R. Gilliom and Kevin G. Honnell, Macromolecules Vol 25, no. 22, 1992, 6066-6068]은 이리듐 기재 촉매 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{py})(\text{tcyp})]\text{PF}_6$ 및 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$ (COD = 1,5-시클로옥타디엔, Py = 피리딘, tcyp = 트리시클로헥실포스핀)을 사용하여 중합체의 벌크 수소화를 실현하고자 하였다. 문헌 [Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665]에서, $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$ 은 열가소성 중합체를 수소화시키는데 사용되었고 윌킨슨 촉매(Wilkinson's catalyst), 즉 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 과 비교되었다. 수소화 연구용 샘플은 용액으로부터 주조(casting)하였다. 먼저 중합체를 톨루엔 또는 디클로로메탄에 용해시키고, 촉매를 첨가한 후 용매를 제거하였다. 80%의 수소화도를 달성하였지만, 반응 속도는 매우 느리고, 비교적 높은 전환도에 도달하기 위해서 반응은 5일 또는 심지어 5일 초과를 필요로 하였다. 또한, 높은 촉매 첨가는 처음 5시간의 반응 동안에만 충분한 수소 흡입(uptake)을 제공한다는 것이 인식되었다. 상이한 촉매 첨가량의 실시예들은 1 중량% 촉매를 첨가하는 것이 인지할만한 수소 흡입을 전혀 얻지 못한다는 것을 나타낸다. 3.2 중량%의 촉매 담지를 사용하는 것은 수소 흡입을 향상시키지만, 오직 9.1 중량%를 사용하는 경우에만 허용가능한 수소 흡입이 인지되었다. 문헌 [Macromolecules Vol. 25, no. 22, 1992, 6066-6068]에서는 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{py})(\text{tcyp})]\text{PF}_6$ 이 촉매로서 사용되었다.
- <9> 요컨대, 이 분야의 연구, 즉, 디엔 기재 중합체의 수소화는 중합체가 유기 용매 중에 용해되거나 수소화를 상대적으로 높은 반응 온도에서 수행할 경우 매우 성공적이었다. 벌크 형태의 디엔 기재 중합체의 효과적인 수소화에 명확히 집중된 연구 활동은 지금까지 매우 제한되어 있다: 문헌 [Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665] 및 문헌 [Macromolecules Vol 25, no. 22, 1992, 6066-6068]에서는 로듐 및 이리듐 기재 촉매를 적용하였으나, 반응 속도는 매우 느렸다. US-2006/0211826 A1호에서는 로듐 기재 촉매를 포함하였으나, 상대적으로 높은 반응 온도를 가해야 했다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <10> 따라서, 본 발명은 허용가능한 짧은 반응 시간 내에 온화한 반응 온도에서 벌크 형태의 디엔 기재 중합체의 선택적 수소화를 허용하는 높은 수소화도를 가지는 신규하고 개선된 방법을 제공하기 위한 목적을 가졌다.

과제 해결수단

- <11> <발명의 개요>

<12> 본 발명은 벌크 형태로 존재하는 디엔 기재 중합체를 임의의 용매의 부재하에 수소화하고자 하는 디엔 기재 중합체를 기준으로 1 중량% 미만의 이리듐 함유 촉매의 존재하에 수소화시키는 것을 포함하는 디엔 기재 중합체 내의 탄소-탄소 이중 결합의 선택적 수소화 방법을 제공한다.

<13> <발명의 상세한 설명>

<14> 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.

<15> 벌크 형태로 존재하는 에틸렌계 불포화 중합체를 수소화하기 위해 임의의 유기 용매의 부재하에 소량의 이리듐 함유 촉매를 사용하는 조합은 새로우며, 본 발명에 따른 수소화 방법의 성공적인 실행에 중요하다.

<16> 상기 신규한 방법을 사용하면, 높은 수소화도가 달성되고, 수소화 속도가 빠르며, 종래 기술로부터 공지된 방법에서 발생하는 가교 문제가 극복된다.

<17> 길리엄 (Gilliom)의 문헌 [Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665] 및 문헌 [Macromolecules Vol. 25, no. 22, 1992, 6066-6068]과 비교하여, 본 발명은 문헌 [Macromolecules Vol 22, no. 2, 1989, 662-665] 및 문헌 [Macromolecules Vol. 25, no. 22, 1992, 6066-6068]에서 조사된 것보다 더 소량의 촉매를 적용하면서 수소화를 훨씬 더 빠르게 하고, 보다 포화되기 어려운 중합체, 예컨대 니트릴 부타디엔 고무의 수소화로 확장된다.

<18> 본 발명의 수소화 방법은 이리듐 함유 수소화 촉매를 사용하여 실행된다. 바람직하게는, 본 발명의 방법은 촉매로서 이리듐 착체, 보다 바람직하게는 하기 화학식 1을 갖는 이리듐 착체를 사용하여 실행된다.

화학식 1

<19> $[\text{Ir}(\text{COD})\text{LL}']\text{PF}_6$

<20> 식 중에서,

<21> COD는 1,5-시클로옥타디엔을 의미하고,

<22> L은 R이 알킬, 시클로알킬, 또는 아릴인 PR_3 을 의미하고,

<23> L'는 R이 알킬, 시클로알킬 또는 아릴인 PR_3 또는 피리딘을 의미한다.

<24> 상기 언급된 치환체 알킬, 시클로알킬, 또는 아릴은 임의로 1종 이상의 치환체, 예를 들어 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 잔기로 더 치환된다.

<25> 보다 더 바람직하게는, R이 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬, $\text{C}_3\text{-C}_8$ 시클로알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴을 의미하는 화학식 1의 이리듐 착체가 사용된다.

<26> 예를 들어, L 및 L'는 PMePh_3 (Me=메틸, Ph=페닐), PPh_3 , PCy_3 (Cy=시클로헥실), $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ (i-Pr=이소프로필), dpe (디페닐에틸) 및 피리딘 (L'의 경우)를 나타낼 수 있다.

<27> 이리듐 함유 촉매는 수소화되는 중합체를 기준으로 1 중량% 미만으로 존재한다. 바람직하게는, 이리듐 함유 촉매는 수소화되는 디엔 기재 중합체를 기준으로 0.001 중량% 내지 0.98 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.80 중량%로 존재한다.

<28> 본 발명의 방법으로 처리될 수 있는 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 중합체는 1종 이상의 공액 디엔 단량체를 기재로 하는 반복 단위를 포함한다.

<29> 공액 디엔은 임의의 성질을 가질 수 있다. 한 실시양태에서는 ($\text{C}_4\text{-C}_6$) 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.

<30> 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.

<31> 적합한 단량체 (b)의 예는 올레핀, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌이다.

- <32> 적합한 단량체 (b)의 추가 예는 비닐방향족 단량체, 예컨대 스티렌, 알파-메틸 스티렌, o-클로로스티렌 또는 비닐톨루엔, 지방족 또는 분지형 C_1-C_{18} 모노카르복실산의 비닐에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 발레레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 라우레이트 및 비닐 스테아레이트이다.
- <33> 본 발명에 사용되는 바람직한 중합체는 1,3-부타디엔과 스티렌 또는 알파-메틸 스티렌의 공중합체이다. 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록형 구조를 가질 수 있다.
- <34> 적합한 단량체 (b)의 추가 예는 에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산과 일반적으로 C_1-C_{12} 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, n-헥산올, 2-에틸헥산올, 또는 C_5-C_{10} 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.
- <35> 적합한 추가 공중합성 단량체 (b)는 α, β -불포화 니트릴이다. 임의의 공지된 α, β -불포화 니트릴, 바람직하게는 (C_3-C_5) α, β -불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.
- <36> 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.
- <37> 이러한 니트릴 고무 내의 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산으로서 푸마르산, 말레산, 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.
- <38> 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.
- <39> 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.
- <40> 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:
- <41> 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.
- <42> 상술한 단량체의 중합에 의한 니트릴 고무의 제조는 당업자에게 적절하게 공지되어 있고 중합체 문헌에 광범위하게 기재되어 있다.
- <43> 본 발명의 목적을 위해 사용할 수 있는 니트릴 고무는 또한 예를 들어 란세스 도이치란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH)로부터 상품명 퍼부난(Perbunan)[®] 및 크라이낙(Krynac)[®]의 제품 범위로부터의 제품으로서 시

판된다.

- <44> 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.
- <45> 본 발명에 따라 사용할 수 있는 니트릴 고무의 무니(Mooney) 점도 (100℃에서의 ML 1+4)는 3 내지 75, 바람직하게는 5 내지 75, 보다 바람직하게는 20 내지 75, 더욱 더 바람직하게는 25 내지 75, 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℃에서 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 는 수평균 분자량임)은 1.5 내지 6.0, 바람직하게는 1.8 내지 6.0, 보다 바람직하게는 2.0 내지 4.0의 범위이다. 무니 점도의 측정은 ASTM 표준 D 1646에 따라 수행한다.
- <46> 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.
- <47> 본 발명에서 사용되는 벌크 형태의 탄소-탄소 이중 결합 함유 중합체는 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예컨대 유화 중합, 용액 중합 또는 벌크 중합에 의해 제조할 수 있다.
- <48> 디엔 기재 중합체의 수소화는 벌크 형태로 실시한다. 종래 기술에 따른 수소화 반응에 통상적인 유기 용매의 사용은 배제하며, 이는 본 발명에 따른 방법의 실행 동안 유기 용매가 존재하지 않음을 의미한다. 본 발명에 따라 수소화하고자 하는 디엔 기재 중합체는 임의의 입자 또는 얇은 필름의 형태일 수 있다. 입자 크기 및 모양 또는 필름 두께에 대한 제한 요건은 없다. 그러나, 입자 크기가 더 작거나 또는 필름이 더 얇을수록 수소화가 더 신속하고, 일반적으로 입자 크기 또는 필름의 두께는 10 mm 미만, 바람직하게는 3 mm 미만이다.
- <49> 임의의 가능한 수단, 예컨대 함침 또는 기계적 혼합에 의해 촉매를 중합체에 도입할 수 있다. 촉매와 중합체의 분자 혼합을 일으킬 수 있는 임의의 절차가 바람직하다.
- <50> 제1 실시양태에 따르면, 예를 들어 임의의 혼합 수단에 의해 촉매 고체와 물리적으로 중합체 입자를 혼합하는 것이 가능하며, 예로써 스푼 또는 막대를 사용하여 촉매 고체와 중합체 입자를 함께 교반함으로써 중합체 입자와 촉매 고체를 단순히 혼합할 수도 있다.
- <51> 또 다른 실시양태에서, 촉매는 예를 들어 촉매 또는 촉매 용액을 중합체 용액에 첨가하고 촉매의 효과적인 분포 및 용해가 일어날 때까지 혼합하여 수소화하고자 하는 중합체와 접촉시키는 것이 가능하다. 촉매의 용해 후, 용매를 제거하여 중합체 필름 또는 입자를 얻고, 이어서 이것을 본 발명의 수소화로 처리한다. 이러한 혼합 및 용매 제거 작업 동안, 전형적으로 온도는 0℃ 내지 30℃의 범위, 바람직하게는 0℃ 내지 10℃의 범위에 있도록 제어한다. 이러한 방식으로 제조한 시료를 수소화할 반응 온도에 따라 너무 긴 시간 동안 두지 않는 것이 바람직하다. 전형적으로 수소화 이전의 시료 저장 시간은 너무 길지 않아야 하고, 바람직하게는 후속 수소화 온도가 37 내지 50℃일 경우, 대기 조건에서 약 70시간보다 훨씬 더 길지 않아야 하고, 수소화 온도가 37℃ 미만일 경우, 대기 조건에서 약 20시간보다 훨씬 더 길지 않아야 한다. 그러나, 시료를 저온에서 보호하고/하거나 산소 접촉을 막을 경우, 시료의 저장 시간은 수소화를 수행하기 전에 훨씬 더 길어질 수 있다. 상기 시료 제조로 인해 수소화 촉매와 수소 사이의 직접 접촉은 중합체 수소화 공정 전에 발생하지 않는다.
- <52> 제3 실시양태에서, 촉매로 중합체 입자 또는 중합체 필름을 함침시킴으로써, 이리듐 함유 촉매를 수소화하고자 하는 디엔 기재 중합체와 접촉시킨다. 매질, 예컨대 유기 용매 또는 CO₂를 사용하여 촉매를 중합체 입자 또는 필름에 적용한다. 이러한 매질은 중합체를 용해시키지 않아야 하고 또한 중합체/촉매 시스템에 대해 화학적으로 비활성이어야 한다. 함침 온도는 50℃ 미만인 것이 권장된다. 함침 작업 시간은 입자 크기 또는 필름 두께 및 함침 온도 및 사용되는 매질에 따라 수분 내지 10시간일 수 있다. 함침 단계 후, 매질을 방출/제거하여 촉매 함침된 중합체 필름 또는 입자를 얻고, 이어서 이것을 수소화한다. 다시, 이 방식으로 제조한 시료도 시료를 수소화할 반응 온도에 따라 너무 긴 시간 동안 두지 않는 것이 권장된다. 일반적으로, 이 시간은 수소화 온

도가 37 내지 50℃일 경우 약 70시간보다 훨씬 더 길지 않아야 하고, 수소화 온도가 37℃ 미만일 경우 약 20시간보다 훨씬 더 길지 않아야 한다. 이러한 시료 제조로 인해, 수소화 촉매와 수소 사이의 직접 접촉은 중합체 수소화 공정 전에 발생하지 않는다.

- <53> 본 발명의 수소화 방법은 온도 조절 및 교반 수단이 장치된 적합한 반응기에서 실시할 수 있다. 본 발명에 따르면, 수소화하고자 하는 물질, 즉 탄소 탄소 이중 결합 함유 중합체 및 이리듐 함유 촉매의 배합을 임의의 가능한 방식, 예컨대 보통의 절단 공구 (가위 또는 칼 등) 또는 임의의 입자 발생 방법에 의해 목적하는 바와 같이 적합할 수 있는 크기의 입자 또는 필름으로 사용할 수 있다.
- <54> 본 발명의 수소화 방법은 일반적으로 30℃ 내지 200℃, 바람직하게는 50℃ 내지 170℃의 범위의 온도에서 수행한다.
- <55> 본 발명의 수소화 반응의 과정 동안, 수소를 반응기에 첨가한다. 본 발명의 수소화 방법은 통상적으로 0.1 내지 20 MPa의 압력, 바람직하게는 0.5 내지 16 MPa의 압력에서 수소 기체로 수행한다. 수소 기체는 바람직하게는 본질적으로 순수하다.
- <56> 반응 시간은 운전 조건에 따라 전형적으로 약 15분 내지 약 100시간이다. 그러나, 본 발명은 조건이 각각 선택되는 경우 다소 짧은 반응 시간에 우수한 수소화도를 달성할 수 있다는 점에서 구별된다.
- <57> 본 발명에 따라, 수소화 반응을 목적하는 정도로 완결하였을 경우, 반응 용기를 냉각 및 배기시킬 수 있고 수소화 중합체가 얻어진다.
- <58> 본 발명에 따라 얻어진 수소화 니트릴 고무의 무니 점도 (100℃에서의 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.
- <59> 본 발명을 하기 실시예에 의해 추가로 예시하지만 이로 제한하고자 하는 것은 아니며, 실시예의 모든 부 및 백분율은 다르게 언급되지 않는 한 중량 기준이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <60> <실시예>
- <61> 실시예에서 사용된 물질을 표 1에 나타내었다.

표 1

| 물질 사양 | |
|--|---|
| 물질 | 공급처 |
| 62% 부타디엔 및 38% 아크릴로니트릴을 함유하는 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 (크라이낙® 3850), 무니 점도 (100℃에서의 ML 1+4) 약 50 | 란세스 인코포레이티드(Lanxess Inc.) |
| 28% 스티렌 함유 SBS (스티렌/부타디엔, ABA 블록 공중합체) | 알드리치 케미칼 컴파니, 인코포레이티드(Aldrich Chemical Company, Inc.) |
| 크랩트리 촉매: [(트리시클로헥실포스핀)(1,5-시클로옥타디엔)(피리딘)이리듐(I) 헥사플루오로포스페이트] (99%) | 스트렘 케미칼스(Strem Chemicals) |
| 수소 (99.999%) | 프랙스에어(Praxair) |
| 디클로로메탄 (99.6%) | 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) |
| 메틸 에틸 케톤 (99.8%) | 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific) |
| 벤젠 (>99%) | 이엠 사이언스(EM Science) |

시료 A의 제조:

- <64> 15 g의 상술한 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 용액 (디클로로메탄 중 4 중량%)을 질소 기체로 탈기시켰다. 0.0030 g의 크랩트리 촉매 [(트리시클로헥실포스핀)(1,5-시클로옥타디엔)(피리딘)이리듐(I) 헥사플루오로포스페이트]를 진공 시스템에 연결할 수 있는 가지가 있는 플라스크에 넣었다. 플라스크를 빙수조에 침지시켰다. 질소 기체로 플라스크를 탈기시킨 후, 중합체 용액을 바늘을 사용하여 플라스크에 전달하였다. 크랩트리 촉매의

용해 후, 용액을 약 2시간 동안 진공하에 건조하였다. 건조 작업 후, 중합체 시료는 필름형이 되었고, 두께는 약 0.1 내지 2 mm였다. 중합체 시료를 **시료 A**로 나타내었고 표 2에 나타낸 조건 하에서 **실시예 1 내지 6**의 수소화를 위해 사용하였다.

<65> **시료 B의 제조:**

<66> 0.0015 g의 크래트리 촉매를 적용한 것을 제외하곤, 시료 A의 제조에 기재된 것과 동일한 조건 및 절차를 사용하였다. 얻어진 중합체 시료를 **시료 B**로 나타내었고 표 2에 나타낸 조건 하에서 **실시예 7 내지 21**의 수소화를 위해 사용하였다.

<67> **시료 C의 제조:**

<68> 촉매로서 0.0075 g의 크래트리 촉매를 적용한 것을 제외하곤, 시료 A의 제조에 기재된 것과 동일한 조건 및 절차를 사용하였다. 얻어진 중합체 시료를 **시료 C**로 나타내었고 표 2에 나타낸 조건 하에서 실시예 22 내지 45의 수소화를 위해 사용하였다.

<69> **시료 D의 제조:**

<70> 0.0036 g의 크래트리 촉매를 적용한 것을 제외하곤, 시료 A의 제조에 기재된 것과 동일한 조건 및 절차를 사용하였다. 얻어진 시료를 **시료 D**로 나타내었고 표 2에 나타낸 조건 하에서 실시예 46 내지 54의 수소화를 위해 사용하였다.

<71> **시료 E의 제조:**

<72> 15 g의 SBS(표 1 참조) 공중합체 용액 (디클로로메탄 중 4 중량%)을 적용한 것을 제외하곤, 시료 C의 제조에 기재된 것과 동일한 조건 및 절차를 사용하였다. 상기 중합체는 28%의 결합된 스티렌 함량을 가졌다. 얻어진 시료를 **시료 E**로 나타내었고 표 2에 나타낸 조건 하에서 실시예 55 내지 60의 수소화를 위해 사용하였다.

<73> **시료 A를 사용하는 수소화 실시예**

<74> **실시예 1**

<75> 온도 제어 수단, 교반기, 압력 게이지 및 수소 기체 첨가 증기구가 장치된 300 ml의 유리 내부 처리된 스테인리스 강철 오토클레이브를 반응기로서 사용하였다. 시료 A(시료 A의 제조에서와 같이 제조)를 반응기에 넣고, 반응기를 수소 기체로 탈기하였다. 80℃에서, 1200 psi (8.28 MPa)의 수소 압력을 1.0시간 동안 적용하였다. 그 후, 반응기를 냉각시키고, 압력을 방출하고, 중합체 생성물을 반응기에서 꺼내었다. 중합체 생성물을 메틸 에틸 케톤 중에 용해시키고, 적외선 분석에 의해 수소화도를 측정하였다. 74.3%의 수소화도가 달성되었다.

<76> **실시예 2**

<77> 3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 97.3%의 수소화도가 달성되었다.

<78> **실시예 3**

<79> 6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 99.4%의 수소화도가 달성되었다.

<80> **실시예 4**

<81> 90℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 87.1%의 수소화도가 달성되었다.

<82> **실시예 5**

<83> 3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 4에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 99.3%의 수소화도가 달성되었다.

<84> **실시예 6**

<85> 6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 4에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 99.9%의 수소화도가 달성되었다.

시료 B를 사용하는 수소화 실시예:

실시예 7

중합체 시료 B (시료 B의 제조에서와 같이 제조)를 사용하고 400 psi (2.76 MPa)의 수소 압력 및 100℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 23.4%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 8

3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 7에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 53.0%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 9

6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 7에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 80.0%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 10

800 psi (5.52 MPa)의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 7에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 60.2%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 11

800 psi (5.52 MPa)의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 8에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 90.0%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 12

800 psi (5.52 MPa)의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 9에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 99.2%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 13

1200 psi (8.28 MPa)의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 10에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 77.4%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 14

1200 psi (8.28 MPa)의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 11에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 99.0%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 15

1200 psi (8.28 MPa)의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 12에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 99.8%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 16

80℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 13에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 31.3%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 17

80℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 14에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 60.9%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 18

80℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 15에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 86.6%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 19

90℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 16에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성

된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 47.0%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 20

90℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 17에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 75.0%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 21

90℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 18에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 93.5%의 수소화도가 달성되었다.

시료 C를 사용하는 수소화 실시예:

실시예 22

중합체 시료 C(시료 C의 제조에서와 같이 제조)를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 19에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 23.1%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 23

3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 22에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 56.7%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 24

6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 22에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 81.5%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 25

100℃의 반응 온도 및 400 psi의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 23에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 29.2%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 26

6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 25에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 53.1%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 27

100℃의 반응 온도 및 800 psi의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 22에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 34.1%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 28

3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 27에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 64.8%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 29

6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 27에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 87.7%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 30

1200 psi (8.28 MPa)의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 27에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 52.5%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 31

3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 30에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 85.2%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 32

- <139> 6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 30에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 96.7%의 수소화도가 달성되었다.
- <140> **실시예 33**
- <141> 120℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 30에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 66.3%의 수소화도가 달성되었다.
- <142> **실시예 34**
- <143> 3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 33에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 92.0%의 수소화도가 달성되었다.
- <144> **실시예 35**
- <145> 6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 33에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 98.2%의 수소화도가 달성되었다.
- <146> **실시예 36**
- <147> 130℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 30에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 73.5%의 수소화도가 달성되었다.
- <148> **실시예 37**
- <149> 3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 36에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 95.5%의 수소화도가 달성되었다.
- <150> **실시예 38**
- <151> 140℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 36에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 79.5%의 수소화도가 달성되었다.
- <152> **실시예 39**
- <153> 3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 38에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 95.8%의 수소화도가 달성되었다.
- <154> **실시예 40**
- <155> 150℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 38에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 96.1%의 수소화도가 달성되었다.
- <156> **실시예 41**
- <157> 3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 40에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 98.4%의 수소화도가 달성되었다.
- <158> **실시예 42**
- <159> 160℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 40에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 95.6%의 수소화도가 달성되었다.
- <160> **실시예 43**
- <161> 3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 42에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 98.4%의 수소화도가 달성되었다.
- <162> **실시예 44**
- <163> 170℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 42에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 93.5%의 수소화도가 달성되었다.
- <164> **실시예 45**
- <165> 3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 44에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다.

생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 98.9%의 수소화도가 달성되었다.

시료 D를 사용하는 수소화 실시예:

실시예 46

중합체 시료 D(시료 D의 제조에서와 같이 제조)를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 33에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 27.5%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 47

3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 46에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 39.4%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 48

6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 47에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 61.1%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 49

140℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 46에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 33.3%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 50

3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 49에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 45.6%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 51

6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 50에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 63.5%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 52

160℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 49에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 43.3%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 53

3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 52에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 58.6%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 54

6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 53에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고 65.6%의 수소화도가 달성되었다.

시료 E를 사용하는 수소화 실시예

실시예 55

400 psi (2.76 MPa)의 수소 압력 및 80℃의 반응 온도를 적용하고 중합체 시료 E를 사용한 것을 제외하곤, 실시예 52에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 벤젠 중에 용해되었고 92.8%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 56

3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 55에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 벤젠 중에 용해되었고 96.4%의 수소화도가 달성되었다.

실시예 57

6.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 56에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 벤젠 중에 용해되었고 98.5%의 수소화도가 달성되었다.

- <192> **실시예 58**
- <193> 100℃의 반응 온도를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 55에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 벤젠 중에 용해되었고 98.0%의 수소화도가 달성되었다.
- <194> **실시예 59**
- <195> 3.0시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 58에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 벤젠 중에 용해되었고 99.4%의 수소화도가 달성되었다.
- <196> **실시예 60**
- <197> 60℃의 반응 온도 및 100 psi의 수소 압력을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 58에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 벤젠 중에 용해되었고 54.9%의 수소화도가 달성되었다.
- <198> **촉매 교체 및 중합체 입자의 물리적 혼합에 의한 수소화 실시예**
- <199> **실시예 61**
- <200> 0.6 g의 상술한 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체를 가위를 사용하여 약 1.5 mm의 평균 직경을 갖는 입자로 절단하였다. 상기 중합체 입자를 0.0050 g의 크랩트리 촉매 교체와, 스푼을 사용하여 중합체 입자와 촉매 교체를 교반함으로써 물리적으로 혼합하였다.
- <201> 온도 제어 수단, 교반기, 압력 게이지 및 수소 기체 첨가 증기구가 장치된 300 ml의 유리 내부 처리된 스테인리스 강철 오토클레이브를 반응기로서 사용하였다. 촉매 교체 및 중합체 입자의 혼합물을 반응기에 넣고 반응기를 수소 기체로 탈기하였다. 145℃에서, 500 psi (3.45 MPa)의 수소 압력을 3시간 동안 가하였다. 그 후 반응기를 냉각시키고 압력을 방출하고, 중합체 생성물을 반응기에서 꺼냈다. 중합체 생성물은 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고, 일부 불용성 겔이 관찰되었다. 적외선 분석에 의해 가용성 부분의 수소화도를 측정하였다. 52.4%의 가용성 부분의 수소화도가 달성되었다.
- <202> **실시예 62**
- <203> 5.3시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 61에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고, 일부 불용성 겔이 관찰되었다. 적외선 분석에 의해 가용성 부분의 수소화도를 측정하였다. 67.9%의 가용성 부분의 수소화도가 달성되었다.
- <204> **실시예 63**
- <205> 130℃의 반응 온도, 1000 psi (6.90 MPa)의 수소 압력 및 5.0 시간의 반응 시간을 적용한 것을 제외하곤, 실시예 62에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고, 일부 불용성 겔이 관찰되었다. 적외선 분석에 의해 가용성 부분의 수소화도를 측정하였다. 61.1%의 가용성 부분의 수소화도가 달성되었다.
- <206> **실시예 64**
- <207> 0.0025 그램의 촉매를 적용한 것을 제외하곤, 실시예 63에 기재된 것과 동일한 절차 및 조건을 사용하였다. 생성된 중합체는 메틸 에틸 케톤 중에 용해되었고, 일부 불용성 겔이 관찰되었다. 적외선 분석에 의해 가용성 부분의 수소화도를 측정하였다. 40.2%의 가용성 부분의 수소화도가 달성되었다.
- <208> 실시예 1 내지 64에 대한 요약은 하기 표 2에 주어졌다.

표 2

실시에 요약

| 실 시 예 | 시 료 | 중합체 | Ir/중합체 [ppm] | 촉매 / 중합체 [중량%] | P _{H2} [psi/MPa] | T [°C] | t [h] | HD [%] |
|-------|-----|-----|-----------------|----------------------|------------------------------|-----------|----------|-----------|
| 1 | A | NBR | 1194 | 0.5 | 1200/8.28 | 80 | 1.0 | 74.3 |
| 2 | | NBR | 1194 | 0.5 | 1200/8.28 | 80 | 3.0 | 97.3 |
| 3 | | NBR | 1194 | 0.5 | 1200/8.28 | 80 | 6.0 | 99.4 |
| 4 | | NBR | 1194 | 0.5 | 1200/8.28 | 90 | 1.0 | 87.1 |
| 5 | | NBR | 1194 | 0.5 | 1200/8.28 | 90 | 3.0 | 99.3 |
| 6 | | NBR | 1194 | 0.5 | 1200/8.28 | 90 | 6.0 | 99.9 |
| 7 | B | NBR | 597 | 0.25 | 400/2.76 | 100 | 1.0 | 23.4 |
| 8 | | NBR | 597 | 0.25 | 400/2.76 | 100 | 3.0 | 53.0 |
| 9 | | NBR | 597 | 0.25 | 400/2.76 | 100 | 6.0 | 80.0 |
| 10 | | NBR | 597 | 0.25 | 800/5.52 | 100 | 1.0 | 60.2 |
| 11 | | NBR | 597 | 0.25 | 800/5.52 | 100 | 3.0 | 90.0 |
| 12 | | NBR | 597 | 0.25 | 800/5.52 | 100 | 6.0 | 99.2 |
| 13 | | NBR | 597 | 0.25 | 1200/8.28 | 100 | 1.0 | 77.4 |
| 14 | | NBR | 597 | 0.25 | 1200/8.28 | 100 | 3.0 | 99.0 |
| 15 | | NBR | 597 | 0.25 | 1200/8.28 | 100 | 6.0 | 99.8 |
| 16 | | NBR | 597 | 0.25 | 1200/8.28 | 80 | 1.0 | 31.3 |
| 17 | | NBR | 597 | 0.25 | 1200/8.28 | 80 | 3.0 | 60.9 |
| 18 | | NBR | 597 | 0.25 | 1200/8.28 | 80 | 6.0 | 86.6 |
| 19 | | NBR | 597 | 0.25 | 1200/8.28 | 90 | 1.0 | 47.0 |
| 20 | | NBR | 597 | 0.25 | 1200/8.28 | 90 | 3.0 | 75.0 |
| 21 | | NBR | 597 | 0.25 | 1200/8.28 | 90 | 6.0 | 93.5 |
| 22 | C | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 90 | 1.0 | 23.1 |
| 23 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 90 | 3.0 | 56.7 |
| 24 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 90 | 6.0 | 81.5 |
| 25 | | NBR | 299 | 0.125 | 400/2.76 | 100 | 3.0 | 29.2 |
| 26 | | NBR | 299 | 0.125 | 400/2.76 | 100 | 6.0 | 53.1 |
| 27 | | NBR | 299 | 0.125 | 800/5.52 | 100 | 1.0 | 34.1 |
| 28 | | NBR | 299 | 0.125 | 800/5.52 | 100 | 3.0 | 64.8 |
| 29 | | NBR | 299 | 0.125 | 800/5.52 | 100 | 6.0 | 87.7 |
| 30 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 100 | 1.0 | 52.5 |
| 31 | | NBR | 299 | 0.005 | 1200/8.28 | 100 | 3.0 | 85.2 |
| 32 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 100 | 6.0 | 96.7 |

| | | | | | | | | |
|----|-----------|-----|------|-------|-----------|-----|-----|------|
| 33 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 120 | 1.0 | 66.3 |
| 34 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 120 | 3.0 | 92.0 |
| 35 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 120 | 6.0 | 98.2 |
| 36 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 130 | 1.0 | 73.5 |
| 37 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 130 | 3.0 | 95.5 |
| 38 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 140 | 1.0 | 79.5 |
| 39 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 140 | 3.0 | 95.8 |
| 40 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 150 | 1.0 | 96.1 |
| 41 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 150 | 3.0 | 98.9 |
| 42 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 160 | 1.0 | 95.6 |
| 43 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 160 | 3.0 | 98.4 |
| 44 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 170 | 1.0 | 93.5 |
| 45 | | NBR | 299 | 0.125 | 1200/8.28 | 170 | 3.0 | 98.9 |
| 46 | D | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 120 | 1.0 | 27.5 |
| 47 | | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 120 | 3.0 | 39.4 |
| 48 | | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 120 | 6.0 | 61.1 |
| 49 | | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 140 | 1.0 | 33.3 |
| 50 | | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 140 | 3.0 | 45.6 |
| 51 | | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 140 | 6.0 | 63.5 |
| 52 | | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 160 | 1.0 | 43.3 |
| 53 | | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 160 | 3.0 | 58.6 |
| 54 | | NBR | 143 | 0.060 | 1200/8.28 | 160 | 6.0 | 65.6 |
| 55 | E | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76 | 80 | 1.0 | 92.8 |
| 56 | | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76 | 80 | 3.0 | 96.4 |
| 57 | | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76 | 80 | 6.0 | 98.5 |
| 58 | | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76 | 100 | 1.0 | 98.0 |
| 59 | | SBS | 299 | 0.125 | 400/2.76 | 100 | 3.0 | 99.4 |
| 60 | | SBS | 299 | 0.125 | 100/0.69 | 60 | 1.0 | 54.9 |
| 61 | 중합체 | NBR | 1990 | 0.83 | 500/3.45 | 145 | 3.0 | 52.4 |
| 62 | 임자와 물리적으로 | NBR | 1990 | 0.83 | 500/3.45 | 145 | 5.3 | 67.9 |
| 63 | 혼합된 촉매 고체 | NBR | 1990 | 0.83 | 1000/6.90 | 130 | 5.0 | 61.1 |
| 64 | | NBR | 995 | 0.42% | 1000/6.90 | 130 | 5.0 | 40.2 |

- 1 Ir/중합체 : 중합체에 대한 이리듐 ppm
- 2 RT는 24 +/- 2 °C를 의미함
- 3 HD : 수소화도