



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월26일
 (11) 등록번호 10-1367536
 (24) 등록일자 2014년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 31/22 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)
 B01J 23/46 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0017475
 (22) 출원일자 2007년02월21일
 심사청구일자 2011년12월29일
 (65) 공개번호 10-2007-0085161
 (43) 공개일자 2007년08월27일
 (30) 우선권주장
 10 2006 008 521.3 2006년02월22일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02005080456 A1
 W02004035596 A1
 W02002014376 A1

(73) 특허권자
 란세스 도이치란트 게엠베하
 독일 50569 쾰른 케네디플라츠 1
 (72) 발명자
 오브레흐트, 베르너
 독일 데-47447 뫼르스 베토벤스트라쎄 4
 옹, 크리스토퍼
 독일 데-51375 레버쿠첸 모르스브로이허 스트라쎄
 44
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **니트릴 고무의 복분해에 대해 증가된 활성을 갖는 촉매의용도**

(57) 요약

본 발명은 니트릴 고무의 복분해를 증가된 활성으로 수행할 수 있는 특정한 촉매의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

필러, 울리아 마리아

독일 데-89134 블라우슈타인 프란츠-레하르-스트라
췌 16

뉘켄, 오스카

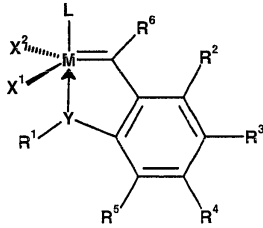
독일 데-81927 뮌헨 이그나츠-퀸터-스트라췌 12

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 촉매를 사용하는, 니트릴 고무의 복분해 방법.

<화학식 1>



[식 중,

M은 루테튬 또는 오스뮴이고,

Y는 산소 (O), 황 (S), N-R¹ 라디칼 또는 P-R¹ 라디칼이고,

X¹ 및 X²는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로젠, 유사 할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₂₄-아릴옥시, C₃-C₂₀-알킬디케토네이트, C₆-C₂₄-아릴디케토네이트, C₁-C₂₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알킬술포네이트, C₆-C₂₄-아릴술포네이트, C₁-C₂₀-알킬티올, C₆-C₂₄-아릴티올, C₁-C₂₀-알킬술포닐 또는 C₁-C₂₀-알킬술포닐이고,

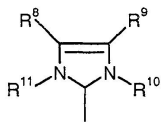
R¹은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술포닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있고,

R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 유기 또는 무기 라디칼이고,

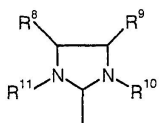
R⁶은 수소이거나, 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이고,

L은 P(R⁷)₃ 라디칼이고, 여기서 라디칼 R⁷은 각각 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-시클로알킬 또는 아릴, 또는 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼 ("Im")이며, 상기 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 하기 화학식 2a 또는 2b의 구조를 갖고,

<화학식 2a>



<화학식 2b>



상기 식에서,

R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알콕시, C₂-C₂₀-알케닐옥시, C₂-C₂₀-알키닐

옥시, C₆-C₂₀-아릴옥시, C₂-C₂₀-알콕시카르보닐, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₂₀-아릴티오, C₁-C₂₀-알킬술폰닐, C₁-C₂₀-알킬술포네이트, C₆-C₂₀-아릴술포네이트 또는 C₁-C₂₀-알킬술포닐이고, 여기서 R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹ 라디칼 중 하나 이상은 서로 독립적으로 하나 이상의 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₁-C₁₀-알콕시 또는 C₆-C₂₄-아릴로 임의로 치환될 수 있는데, 여기서 이들 전술한 치환기는 할로젠, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 다시 치환될 수 있다]

청구항 2

제1항에 있어서, 이미다졸리딘 라디칼 (Im) 중 R¹⁰ 및 R¹¹이 동일하거나 상이하며, 각각 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₁₀-알킬술포네이트, 또는 C₆-C₁₀-아릴술포네이트인 방법.

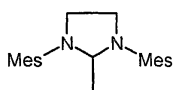
청구항 3

제1항에 있어서, 이미다졸리딘 라디칼 (Im) 중 R¹⁰ 및 R¹¹이 동일하거나 상이하며, 각각 i-프로필, 네오펜틸, 아다만틸, 페닐, 메탄술포네이트, 또는 p-톨루엔술포네이트인 방법.

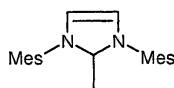
청구항 4

제1항에 있어서, 이미다졸리딘 라디칼 (Im)이 하기 화학식 3a, 3b, 3c, 3d, 3e 또는 3f의 구조를 갖는 것인 방법.

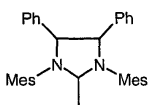
<화학식 3a>



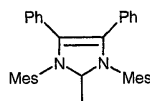
<화학식 3b>



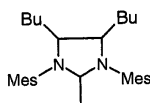
<화학식 3c>



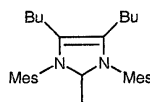
<화학식 3d>



<화학식 3e>



<화학식 3f>



[식 중, Mes는 각각의 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다]

청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 1 중 X^1 및 X^2 가 동일하거나 상이하며, 각각 불소, 염소, 브롬, 벤조에이트, C_1-C_5 -카복실레이트, C_1-C_5 -알킬, 페녹시, C_1-C_5 -알콕시, C_1-C_5 -알킬티올, C_6-C_{24} -아릴티올, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_1-C_5 -알킬술포네이트인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 1 중 X^1 및 X^2 가 동일하고, 각각 염소, CF_3COO , CH_3COO , CFH_2COO , $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 ($p-CH_3-C_6H_4-SO_3$), 메실레이트 ($CH_3SO_3^-$) 또는 CF_3SO_3 (트리플루오로메탄술포네이트)인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 화학식 1 중 R^1 라디칼이 C_1-C_{30} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_2-C_{20} -알케닐옥시, C_2-C_{20} -알키닐옥시, C_6-C_{24} -아릴옥시, C_2-C_{20} -알콕시카르보닐, C_1-C_{20} -알킬아미노, C_1-C_{20} -알킬티오, C_6-C_{24} -아릴티오, C_1-C_{20} -알킬술포닐 또는 C_1-C_{20} -알킬술펜일 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 화학식 1 중 라디칼 R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 가 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로젠, 니트로, CF_3 , 또는 C_1-C_{30} -알킬, C_3-C_{30} -시클로알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_2-C_{20} -알키닐, C_6-C_{24} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_2-C_{20} -알케닐옥시, C_2-C_{20} -알키닐옥시, C_6-C_{24} -아릴옥시, C_2-C_{20} -알콕시카르보닐, C_1-C_{20} -알킬아미노, C_1-C_{20} -알킬티오, C_6-C_{24} -아릴티오, C_1-C_{20} -알킬술포닐 또는 C_1-C_{20} -알킬술펜일 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 C_1-C_{30} -알킬, C_1-C_{20} -알콕시, 할로젠, C_6-C_{24} -아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있는 것인 방법.

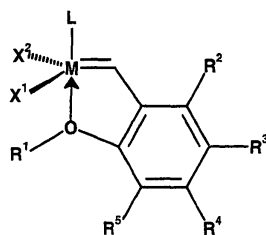
청구항 9

제1항에 있어서, 라디칼 R^6 이 수소, C_1-C_{30} -알킬 라디칼, C_2-C_{20} -알케닐 라디칼, C_2-C_{20} -알키닐 라디칼 또는 C_6-C_{24} -아릴 라디칼인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 하기 화학식 4의 촉매를 사용하는 방법.

<화학식 4>



[식 중,

M, L, X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 화학식 1에서 주어진 의미를 가진다]

청구항 11

제10항에 있어서, 화학식 4에서

M이 루테튬이고,

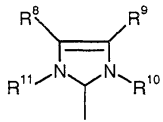
X^1 및 X^2 가 둘 다 염소이고,

R^1 이 이소프로필 라디칼이고,

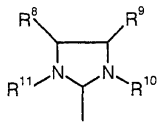
R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 가 모두 수소이고,

L이 하기 화학식 2a 또는 2b의 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼인 방법.

<화학식 2a>



<화학식 2b>



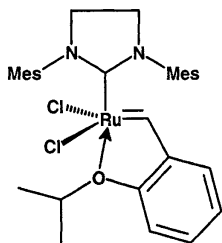
[식 중,

R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{30} -알킬, C_3 - C_{20} -시클로알킬, C_2 - C_{20} -알케닐, C_2 - C_{20} -알키닐, C_6 - C_{24} -아릴, C_1 - C_{20} -카르복실레이트, C_1 - C_{20} -알콕시, C_2 - C_{20} -알케닐옥시, C_2 - C_{20} -알키닐 옥시, C_6 - C_{24} -아릴옥시, C_2 - C_{20} -알콕시카르보닐, C_1 - C_{20} -알킬티오, C_6 - C_{24} -아릴티오, C_1 - C_{20} -알킬술폰닐, C_1 - C_{20} -알킬 술포네이트, C_6 - C_{24} -아릴술포네이트 또는 C_1 - C_{20} -알킬술포닐이다]

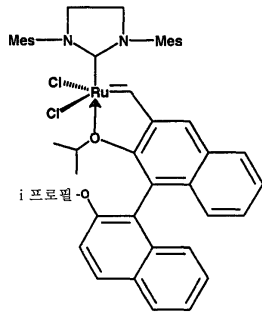
청구항 12

제1항에 있어서, 하기 화학식 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 또는 19의 촉매를 사용하는 방법.

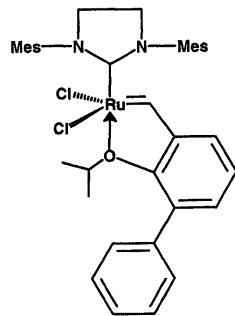
<화학식 5>



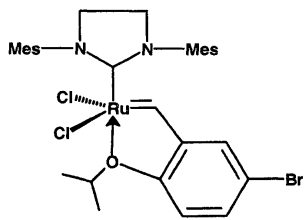
<화학식 6>



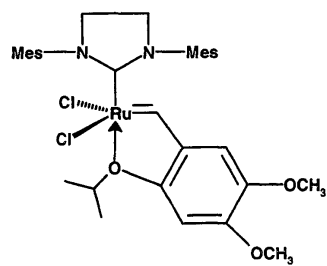
<화학식 7>



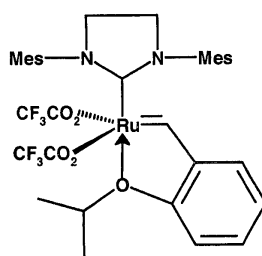
<화학식 8>



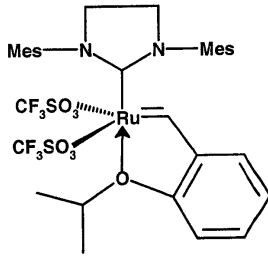
<화학식 9>



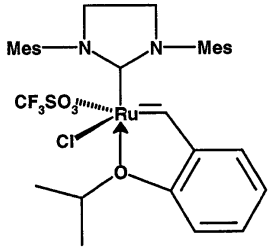
<화학식 10>



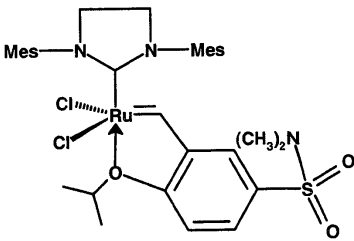
<화학식 11>



<화학식 12>



<화학식 19>

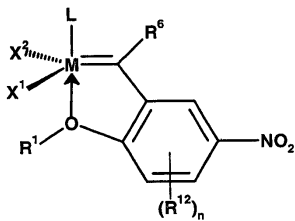


[식 중, Mes는 각각의 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다]

청구항 13

제1항에 있어서, 하기 화학식 13의 촉매를 사용하는 방법.

<화학식 13>



[식 중,

M, L, X¹, X², R¹ 및 R⁶은 화학식 1에 대해 주어진 의미를 가지고,

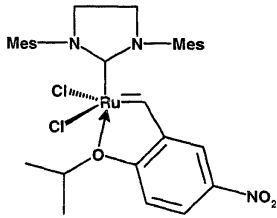
라디칼 R¹²는 동일하거나 상이하며, 수소를 제외하고는 화학식 1에서 R², R³, R⁴ 및 R⁵ 라디칼에 대해 주어진 의미를 가지고,

n은 0, 1, 2 또는 3이다]

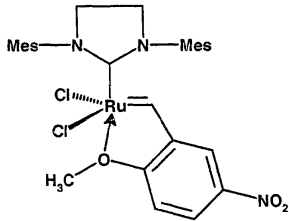
청구항 14

제1항에 있어서, 하기 화학식 14 또는 15의 촉매를 사용하는 방법.

<화학식 14>



<화학식 15>

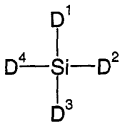


[식 중, Mes는 각각의 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다]

청구항 15

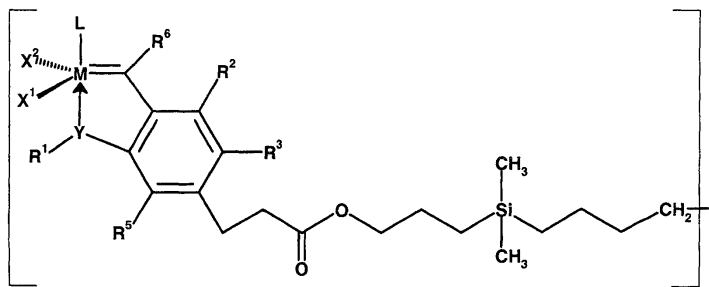
제1항에 있어서, 하기 화학식 16의 촉매를 사용하는 방법.

<화학식 16>



[식 중, D¹, D², D³ 및 D⁴는 각각 상기 화학식 16의 규소에 메틸렌기를 통해 결합되는 하기 화학식 17의 구조를 가진다]

<화학식 17>



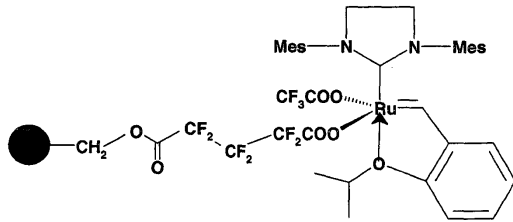
[식 중,

M, L, X¹, X², R¹, R², R³, R⁵ 및 R⁶은 화학식 1에 대해 주어진 의미를 가진다]

청구항 16

제1항에 있어서, 하기 화학식 18의 촉매를 사용하는 방법.

<화학식 18>



[식 중, 기호 ● 은 지지체를 나타내고, Mes는 각각의 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다]

청구항 17

제1항에 있어서, 사용된 촉매의 양이 사용된 니트릴 고무를 기준으로 하여 귀금속 5 내지 1000 ppm인 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 사용된 촉매의 양이 사용된 니트릴 고무를 기준으로 하여 귀금속 5 내지 500 ppm인 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 사용된 촉매의 양이 사용된 니트릴 고무를 기준으로 하여 귀금속 5 내지 250 ppm인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 코올레핀의 부재 또는 존재하에 복분해를 수행하는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 직쇄형 또는 분지형 C₂-C₁₆-올레핀인 코올레핀의 부재 또는 존재하에 복분해를 수행하는 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 스티렌, 1-헥센 또는 1-옥텐인 코올레핀의 부재 또는 존재하에 복분해를 수행하는 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 하나 이상의 공액 디엔, 하나 이상의 α,β-불포화 니트릴, 및 필요한 경우 하나 이상의 추가의 공중합성 단량체의 반복 유닛을 포함하는 공중합체 또는 삼원공중합체를 니트릴 고무로서 사용하는 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 사용된 니트릴 고무의 무니 (Mooney) 점도 (100 °C에서 ML 1+4)가 30 내지 70인 방법.

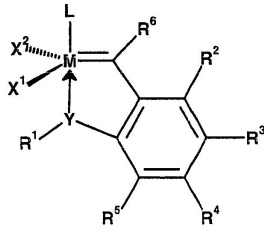
청구항 25

제1항에 있어서, 사용된 니트릴 고무의 무니 (Mooney) 점도 (100 °C에서 ML 1+4)가 30 내지 50인 방법.

청구항 26

하기 화학식 1의 촉매의 존재하에 니트릴 고무를 복분해시키고, 수득한 분해된 니트릴 고무를 후속적으로 수소화하는 것을 특징으로 하는, 수소화 니트릴 고무의 제조 방법.

<화학식 1>



[식 중,

M은 루테튬 또는 오스뮴이고,

Y는 산소 (O), 황 (S), N-R¹ 라디칼 또는 P-R¹ 라디칼이고,

X¹ 및 X²는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로젠, 유사 할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₂₄-아릴옥시, C₃-C₂₀-알킬디케토네이트, C₆-C₂₄-아릴디케토네이트, C₁-C₂₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알킬술포네이트, C₆-C₂₄-아릴술포네이트, C₁-C₂₀-알킬티올, C₆-C₂₄-아릴티올, C₁-C₂₀-알킬술포닐 또는 C₁-C₂₀-알킬술포닐이고,

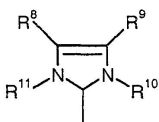
R¹은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술포닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있고,

R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 유기 또는 무기 라디칼이고,

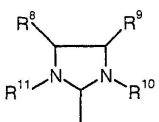
R⁶은 수소이거나, 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이고,

L은 P(R⁷)₃ 라디칼이고, 여기서 라디칼 R⁷은 각각 서로 독립적으로 C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-시클로알킬 또는 아릴, 또는 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼 ("Im")이며, 상기 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 하기 화학식 2a 또는 2b의 구조를 갖고,

<화학식 2a>



<화학식 2b>



상기 식에서,

R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알콕시, C₂-C₂₀-알케닐옥시, C₂-C₂₀-알키닐옥시, C₆-C₂₀-아릴옥시, C₂-C₂₀-알콕시카르보닐, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₂₀-아릴티오, C₁-C₂₀-알킬술포닐, C₁-C₂₀-알킬술포네이트, C₆-C₂₀-아릴술포네이트 또는 C₁-C₂₀-알킬술포닐이고, 여기서 R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹ 라디칼 중 하나 이상은 서로 독립적으로 하나 이상의 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₁-C₁₀-알콕시 또는 C₆-

C₂₄-아릴로 임의로 치환될 수 있는데, 여기서 이들 전술한 치환기는 할로젠, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 다시 치환될 수 있다]

청구항 27

제26항에 있어서, 수득한 분해된 니트릴 고무를 후속적으로 수소화하는 것을 특징으로 하는, 수소화 니트릴 고무의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

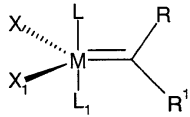
- [0001] [특허 문헌 1] EP-A-0 419 952
- [0002] [특허 문헌 2] WO-A-02/100905
- [0003] [특허 문헌 3] WO-A-02/100941
- [0004] [특허 문헌 4] WO-A-96/04289
- [0005] [특허 문헌 5] WO-A-97/06185
- [0006] [특허 문헌 6] WO-A-03/002613
- [0007] [특허 문헌 7] US 2004/0127647 A1
- [0008] [특허 문헌 8] WO-A-00/71554
- [0009] [특허 문헌 9] US-A-2004/0132891
- [0010] [특허 문헌 10] US 2002/0107138 A1
- [0011] [특허 문헌 11] WO-A-2004/035596
- [0012] [특허 문헌 12] US-A-3,700,637
- [0013] [특허 문헌 13] DE-A-25 39 132
- [0014] [특허 문헌 14] EP-A-0 134 023
- [0015] [특허 문헌 15] DE-A-35 41 689
- [0016] [특허 문헌 16] DE-A-35 40 918
- [0017] [특허 문헌 17] EP-A-0 298 386
- [0018] [특허 문헌 18] DE-A-35 29 252
- [0019] [특허 문헌 19] DE-A-34 33 392
- [0020] [특허 문헌 20] US-A-4,464,515
- [0021] [특허 문헌 21] US-A-4,503,196
- [0022] [특허 문헌 22] EP-A-0 471 250
- [0023] [특허 문헌 23] US-A-4,631,315
- [0024] [특허 문헌 24] US-A-6,683,136

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0025] 본 발명은 니트릴 고무의 복분해를 위한 특정한 촉매의 용도에 관한 것이다.

- [0026] "NBR"로 약칭할 수도 있는 니트릴 고무라는 용어는 하나 이상의 α, β -불포화 니트릴, 하나 이상의 공액 디엔, 및 필요한 경우 하나 이상의 추가의 공중합성 단량체의 공중합체 또는 삼원공중합체인 고무를 말한다.
- [0027] "HNBR"로 약칭할 수도 있는 수소화 니트릴 고무는 니트릴 고무의 수소화로 제조한다. 따라서, 공중합된 디엔 유닛의 C=C 이중 결합은 HNBR에서는 완전히 또는 부분적으로 수소화되어 있다. 공중합된 디엔 유닛의 수소화도는 통상 50 내지 100% 범위이다.
- [0028] 수소화 니트릴 고무는 매우 양호한 내열성, 오존 및 화학약품에 대한 우수한 저항성 및 우수한 내유성을 갖는 특수 고무이다.
- [0029] HNBR의 전술한 물리적 및 화학적 특성은 매우 양호한 기계적 특성, 특히 높은 내마모성과 연관이 있다. 이러한 이유로, HNBR은 다양한 용도로 광범위하게 사용되어 왔다. HNBR은, 예를 들어 자동차 분야에서의 봉합제, 호스, 벨트 및 클램핑(clamping) 부품, 또한 오일 추출 분야에서의 고정자, 유정 봉합제 및 밸브 봉합제, 및 항공기 산업, 전자 산업, 기계 공학 및 조선업에서의 다수 부품에 사용된다.
- [0030] 시판용 HNBR 등급은 통상 55 내지 105 범위의 무니 (Mooney) 점도 (100 °C에서 ML 1+4)를 갖는데, 이는 약 200,000 내지 500,000 범위의 중량 평균 분자량 M_w (측정 방법: 폴리스티렌 등가물에 대한 겔 투과 크로마토그래피 (GPC))에 해당한다. 여기서 측정되며 분자량 분포의 폭에 대한 정보를 제공하는 다분산 지수 PDI ($PDI = M_w/M_n$, 여기서 M_w 는 중량 평균 분자량이고, M_n 은 수 평균 분자량임)는 흔히 3 이상이다. 잔류 이중 결합 함량은 통상 1 내지 18% 범위이다 (IR 분광법으로 측정함).
- [0031] HNBR의 가공성은 상대적으로 높은 무니 점도로 인해 엄격한 제한을 받는다. 다수의 용도에 대해서, 더 낮은 분자량을 가짐으로써 더 낮은 무니 점도를 갖는 HNBR 등급이 바람직할 것이다. 이는 가공성을 결정적으로 향상시킬 것이다.
- [0032] 종래부터 분해에 의해서 HNBR의 사슬 길이를 줄이려는 다수의 시도가 있어왔다. 예를 들면, 분자량을 예컨대 롤 밀 상에서 또는 스크루 장치 내에서의 열기계적 처리 (소연; mastication)에 의해 감소시킬 수 있다 (EP-A-0 419 952). 그러나, 상기 열기계적 분해는 부분적 산화의 결과로 히드록실, 케토, 카르복실 및 에스테르기와 같은 관능기가 분자에 혼입되고, 게다가 중합체의 미세구조가 실질적으로 변경되는 단점이 있다.
- [0033] 55 미만의 무니 점도 (100 °C에서 ML 1+4) 또는 약 200,000 g/mol 미만의 수 평균 분자량 (M_n)에 해당하는 낮은 몰 질량을 갖는 HNBR의 제조는, 첫째로 NBR을 수소화할 때에 무니 점도가 급격히 증가하고, 둘째로 수소화에 사용된 NBR 공급물의 몰 질량을 원하는 대로 감소시킬 수 없기 때문에 (원하는 대로 감소시킬 수 있다면 생성물이 지나치게 끈적끈적해지기 때문에 사용가능한 산업 플랜트에서 더 이상 후처리를 수행할 수 없게 됨), 오랜 기간 동안 기존에 확립된 제조 방법에 의해서는 가능하지 않았다. 기존 산업 플랜트에서 무난하게 가공할 수 있는 NBR 공급물의 최저 무니 점도는 약 30 무니 단위 (100 °C에서 ML 1+4)이다. 이러한 NBR 공급물을 사용하여 수득한 수소화 니트릴 고무의 무니 점도는 약 55 무니 단위 (100 °C에서 ML 1+4)이다.
- [0034] 보다 최근의 종래 기술에서는, 수소화 전에 분해에 의해서 니트릴 고무의 분자량을 30 무니 단위 미만의 무니 점도 (100 °C에서 ML 1+4) 또는 70,000 g/mol 미만의 수 평균 분자량 (M_n)으로 감소시킴으로써 상기 문제점을 해결하였다. 분자량의 감소는 통상 저분자량 1-올레핀을 첨가하는 복분해에 의해서 달성된다. 복분해 반응은 유리하게는 수소화 반응에서와 동일한 용매 중에서 (동일 반응계에서) 수행하여 분해된 NBR 공급물을 분해 반응 완료 후 후속하는 수소화 적용 전에 용매로부터 단리시킬 필요가 없도록 한다. 극성 기, 특히 니트릴기에 대한 용인성을 갖는 복분해 촉매를 복분해 반응의 촉매작용에 사용한다.
- [0035] WO-A-02/100905 및 WO-A-02/100941에는 올레핀 복분해에 의한 니트릴 고무 출발 중합체의 분해 및 후속하는 수소화를 포함하는 방법이 기술되어 있다. 여기서는, 니트릴 고무를 제1 단계에서 코올레핀, 및 오스뮴, 루테튬, 몰리브덴 또는 텅스텐 착물을 기제로 하는 특정 촉매의 존재하에 반응시키고, 제2 단계에서 수소화시킨다. WO-A-02/100941에 따르면, 상기 경로로 30,000 내지 250,000 범위의 중량 평균 분자량 (M_w), 3 내지 50 범위의 무니 점도 (100 °C에서 ML 1+4) 및 2.5 미만의 다분산 지수 (PDI)를 갖는 수소화 니트릴 고무를 수득할 수 있다.

[0036] 복분해 촉매는 특허 WO-A-96/04289 및 WO-A-97/06185에 공지되어 있다. 이는 대체로 하기 구조를 가진다.



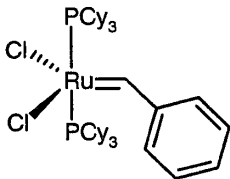
[0037]

[0038] [식 중, M은 오스뮴 또는 루테튬이고, R 및 R¹은 광범위한 구조적 다양성을 가진 유기 라디칼이고, X 및 X₁은 음이온성 리간드이고, L 및 L₁은 비-하전 전자 공여체이다.]

[0039] 통상의 용어 "음이온성 리간드"는 이러한 복분해 촉매와 관련된 문헌에서, 중심 금속과 별도로 간주되는 경우 폐쇄된 전자 껍질에 의해 항상 음으로 하전되는 리간드를 설명하기 위해 사용된다.

[0040] 이러한 촉매는 폐환 복분해 (RCM), 교차-복분해 (CM) 및 개환 복분해 (ROMP)에 적합하다. 그러나, 상기 촉매가 니트릴 고무를 분해시키는 데 반드시 적합한 것은 아니다.

[0041] "그루브스 (Grubbs) I 촉매"군으로부터의 촉매 일부를 사용하여 니트릴 고무의 복분해 반응을 성공적으로 수행할 수 있다. 적합한 촉매로는, 예를 들어 특정한 치환 패턴을 갖는 루테튬 촉매, 예컨대 하기 화학식의 촉매 비스(트리시클로헥실포스핀)벤질리덴루테튬 디클로라이드가 있다.



그루브스 I 촉매

[0042]

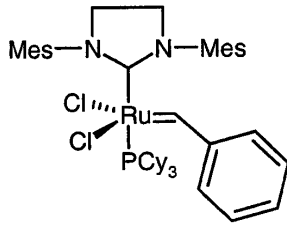
[0043] 복분해 및 수소화 후, 니트릴 고무는 지금까지 종래 기술에 따라 제조할 수 있었던 수소화 니트릴 고무보다 더 낮은 분자량 및 더 좁은 분자량 분포를 가진다.

[0044] 그러나, 복분해를 수행하는 데 사용되는 그루브스 I 촉매의 양이 많다. WO-A-03/002613의 실험에서는, 사용된 니트릴 고무를 기준으로, 예를 들어 307 ppm 및 61 ppm의 Ru를 사용한다. 필요한 반응 시간 또한 길고, 분해 후의 분자량은 여전히 상대적으로 높다 (WO-A-03/002613의 실시예 3을 참조하면, M_w = 180,000 g/mol 및 M_n = 71,000 g/mol).

[0045] US 2004/0127647 A1에는 이봉 또는 다봉 (multimodal)의 분자량 분포를 갖는 저분자량 HNBR 고무 및 상기 고무의 가황물을 기재로 한 블렌드가 기술되어 있다. 복분해를 수행하기 위해서는, 실시예에 따라 0.5 phr의 그루브스 I 촉매가 사용되는데, 이는 사용된 니트릴 고무를 기준으로 루테튬 614 ppm에 해당한다.

[0046] 또한, WO-A-00/71554에는 해당 기술 분야에 "그루브스 II 촉매"로 공지되어 있는 촉매의 군이 개시되어 있다.

[0047] 이러한 "그루브스 II 촉매", 예를 들면 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-2-(이미다졸리데닐리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테튬(페닐메틸렌) 디클로라이드 촉매를 NBR의 복분해에 사용하는 경우, 코올레핀을 사용하지 않고도 복분해를 성취한다 (US-A-2004/0132891). 후속하는 수소화 (바람직하게는 동일 반응계에서 수행함) 후, 수소화 니트릴 고무는 그루브스 I 유형의 촉매를 사용한 경우보다 더 낮은 분자량 및 더 좁은 분자량 분포 (PDI)를 가진다. 따라서 분자량 및 분자량 분포와 관련하여, 복분해는 그루브스 I 유형의 촉매를 사용한 경우보다 그루브스 II 유형의 촉매를 사용한 경우에 더 효과적으로 진행된다. 그러나, 상기 효과적인 복분해에 필요한 루테튬의 양은 여전히 상대적으로 많다. 긴 반응 시간 또한 그루브스 II 촉매를 사용하여 복분해를 수행하는 데 여전히 요구된다.



그루브스 II 촉매

[0048]

[0049]

전술한 니트릴 고무의 복분해 방법 모두에서, 목적하는 저분자량 니트릴 고무를 제조하기 위해서는, 상대적으로 다량의 촉매를 사용해야 하고, 긴 반응 시간이 필요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0050]

따라서, 본 발명의 목적은 가능한 한 겔화 없이, 동시에 현재까지 시판되는 복분해 촉매의 활성보다 높은 활성으로 니트릴 고무를 복분해하고, 그에 따라 반응 속도를 향상시킬 수 있고, 필적하는 귀금속 함량으로 설정된, 분해된 니트릴 고무의 분자량 감소량을 더 높일 수 있는 촉매를 제공하기 위한 것이다.

[0051]

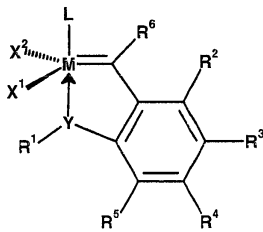
이 목적은 놀랍게도 하기 화학식 1의 촉매를 사용함으로써 달성할 수 있었다.

발명의 구성 및 작용

[0052]

본 발명은 니트릴 고무의 복분해를 위한 하기 화학식 1의 촉매의 용도를 제공한다.

화학식 1



[0053]

[식 중,

[0054]

M은 루테튬 또는 오스뮴이고,

[0055]

Y는 산소 (O), 황 (S), N-R¹ 라디칼 또는 P-R¹ 라디칼 (여기서, R¹은 이하에 정의한 바와 같음)이고,

[0056]

X¹ 및 X²는 동일하거나 상이한 리간드이고,

[0057]

R¹은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술폰닐 또는 알킬술폰피닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있고,

[0058]

R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 유기 또는 무기 라디칼이고,

[0059]

R⁶은 수소이거나, 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이고,

[0060]

L은 리간드이다]

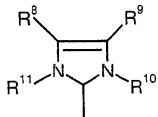
[0061]

화학식 1의 촉매는 대체로 공지되어 있다. 대표적인 상기 부류의 화합물은 호베이다 (Hoveyda) 등에 의해 US 2002/0107138 A1 및 문헌 [Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592]에 기술된 촉매, 및 그렐라 (Grela)에 의해 WO-A-2004/035596, 문헌 [Eur. J. Org. Chem 2003, 963-966] 및 문헌 [Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038]에 기술되고, 문헌 [J. Org. Chem, 2004, 69, 6894-96] 및 문헌 [Chem. Eur. J 2004, 10, 777-784]에 기술된 촉매이다. 촉매는 시판용을 사용하거나, 언급된 참고문헌에 기술된 바와 같이 제조할 수 있다.

[0062]

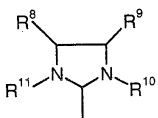
- [0063] 놀랍게도, 화학식 1의 구조적 특성을 갖는 촉매를 사용하여 겔을 형성하지 않고 니트릴 고무의 복분해를 수행할 수 있으며, 이러한 촉매는 추가로 그루브스 II 촉매보다 높은 활성을 나타낸다.
- [0064] 본 특허 출원의 목적을 위해 사용된 "치환"이라는 용어는 지시된 라디칼 또는 원자 상의 수소 원자가 각 경우에 지시된 기 중 하나로 대체되었음을 의미하는데, 단 지시된 원자의 원자수를 초과하지는 않으며, 치환은 안정한 화합물을 제공한다.
- [0065] 본 특허 출원 및 발명의 목적을 위해, 상기 또는 하기에 일반적인 용어 또는 바람직한 범위로 주어진 모든 라디칼, 파라미터의 정의 또는 설명은 각각의 범위 및 바람직한 범위의 조합을 비롯하여 임의 방식으로 서로 조합할 수 있다.
- [0066] 화학식 1의 촉매에서, L은 리간드, 통상 전자 공여체 기능을 갖는 리간드이다. L은 $P(R^7)_3$ 라디칼일 수 있으며, 여기서 라디칼 R^7 은 각각 서로 독립적으로 C_1 - C_6 -알킬, C_3 - C_8 -시클로알킬 또는 아릴 또는 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼 ("Im")이다.
- [0067] C_1 - C_6 -알킬로는, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필 또는 n-헥실이 있다.
- [0068] C_3 - C_8 -시클로알킬로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸을 들 수 있다.
- [0069] 아릴로는 골격 탄소수 6 내지 24의 방향족 라디칼을 들 수 있다. 골격 탄소수 6 내지 10의 바람직한 일환식, 이환식 또는 삼환식의 탄소환식 방향족 라디칼로는, 예를 들면 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐 및 안트라세닐이 있다.
- [0070] 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 통상 하기 화학식 2a 또는 2b의 구조를 가진다.

화학식 2a



[0071]

화학식 2b



[0072]

[식 중,

[0073]

[0074] R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_1 - C_{20} -알킬, C_3 - C_{20} -시클로알킬, 바람직하게는 C_3 - C_{10} -시클로알킬, C_2 - C_{20} -알케닐, 바람직하게는 C_2 - C_{10} -알케닐, C_2 - C_{20} -알키닐, 바람직하게는 C_2 - C_{10} -알키닐, C_6 - C_{24} -아릴, 바람직하게는 C_6 - C_{14} -아릴, C_1 - C_{20} -카르복실레이트, 바람직하게는 C_1 - C_{10} -카르복실레이트, C_1 - C_{20} -알콕시, 바람직하게는 C_1 - C_{10} -알콕시, C_2 - C_{20} -알케닐옥시, 바람직하게는 C_2 - C_{10} -알케닐옥시, C_2 - C_{20} -알키닐옥시, 바람직하게는 C_2 - C_{10} -알키닐옥시, C_6 - C_{20} -아릴옥시, 바람직하게는 C_6 - C_{14} -아릴옥시, C_2 - C_{20} -알콕시카르보닐, 바람직하게는 C_2 - C_{10} -알콕시카르보닐, C_1 - C_{20} -알킬티오, 바람직하게는 C_1 - C_{10} -알킬티오, C_6 - C_{20} -아릴티오, 바람직하게는 C_6 - C_{14} -아릴티오, C_1 - C_{20} -알킬술포닐, 바람직하게는 C_1 - C_{10} -알킬술포닐, C_1 - C_{20} -알킬술포네이트, 바람직하게는 C_1 - C_{10} -알킬술포네이트, C_6 - C_{20} -아릴술포네이트, 바람직하게는 C_6 - C_{14} -아릴술포네이트, 또는 C_1 - C_{20} -알킬술포닐, 바람직하게는 C_1 - C_{10} -알킬술포닐이다]

[0075] R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 라디칼 중 하나 이상은 서로 독립적으로 하나 이상의 치환기, 바람직하게는 직쇄형 또는 분지

형 C₁-C₁₀-알킬, C₃-C₈-시클로알킬, C₁-C₁₀-알콕시 또는 C₆-C₂₄-아릴로 임의로 치환될 수 있는데, 여기서 이들 전술한 치환기는 바람직하게는 할로젠, 특히 염소 또는 브롬, C₁-C₅-알킬, C₁-C₅-알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 다시 치환될 수 있다.

[0076] 화학식 1의 신규 촉매의 바람직한 구현예에서, R⁸ 및 R⁹는 각각 서로 독립적으로 수소, C₆-C₂₄-아릴, 특히 바람직하게는 페닐, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬, 특히 바람직하게는 프로필 또는 부틸이거나, 또는 이들이 결합한 탄소 원자와 함께 시클로알킬 또는 아릴 라디칼을 형성하는데, 여기서 전술한 모든 라디칼은 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬, C₁-C₁₀-알콕시, C₆-C₂₄-아릴, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카르복실, 디술파이드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 라디칼로 다시 치환될 수 있다.

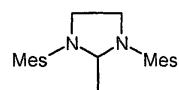
[0077] 신규 촉매의 바람직한 구현예에서, R¹⁰ 및 R¹¹ 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₀-알킬, 특히 바람직하게는 i-프로필 또는 네오펜틸, C₃-C₁₀-시클로알킬, 바람직하게는 아다만틸, C₆-C₂₄-아릴, 특히 바람직하게는 페닐, C₁-C₁₀-알킬술포네이트, 특히 바람직하게는 메탄술포네이트, C₆-C₁₀-아릴술포네이트, 특히 바람직하게는 p-톨루엔술포네이트이다.

[0078] 전술한 R¹⁰ 및 R¹¹ 라디칼은 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₅-알킬, 특히 메틸, C₁-C₅-알콕시, 아릴, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카르복실, 디술파이드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

[0079] 특히, R¹⁰ 및 R¹¹ 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 i-프로필, 네오펜틸, 아다만틸 또는 메시틸이다.

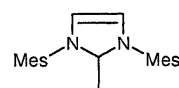
[0080] 특히 바람직한 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 하기 화학식 3a 내지 3f의 구조를 가지며, 여기서 Mes는 각각의 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다.

화학식 3a



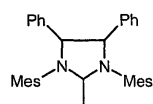
[0081]

화학식 3b



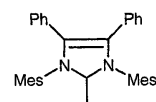
[0082]

화학식 3c



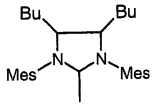
[0083]

화학식 3d



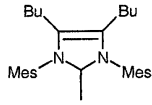
[0084]

화학식 3e



[0085]

화학식 3f



[0086]

[0087] 화학식 1의 촉매에서, X^1 및 X^2 는 동일하거나 상이하고, 예를 들면 수소, 할로젠, 유사 할로젠, 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30} -알킬, C_6-C_{24} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_6-C_{24} -아릴옥시, C_3-C_{20} -알킬디케토네이트, C_6-C_{24} -아릴디케토네이트, C_1-C_{20} -카르복실레이트, C_1-C_{20} -알킬술포네이트, C_6-C_{24} -아릴술포네이트, C_1-C_{20} -알킬티올, C_6-C_{24} -아릴티올, C_1-C_{20} -알킬술포닐 또는 C_1-C_{20} -알킬술포닐일 수 있다.

[0088] 전술한 X^1 및 X^2 라디칼은 또한 하나 이상의 추가 라디칼, 예를 들면 할로젠, 바람직하게는 불소, C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_{10} -알콕시 또는 C_6-C_{24} -아릴 라디칼로 치환될 수 있는데, 여기서 후자의 라디칼 또한 할로젠, 바람직하게는 불소, C_1-C_5 -알킬, C_1-C_5 -알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 다시 치환될 수 있다.

[0089] 바람직한 구현예에서, X^1 및 X^2 는 동일하거나 상이하고, 각각 할로젠, 특히 불소, 염소 또는 브롬, 벤조에이트, C_1-C_5 -카르복실레이트, C_1-C_5 -알킬, 페녹시, C_1-C_5 -알콕시, C_1-C_5 -알킬티올, C_6-C_{24} -아릴티올, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_1-C_5 -알킬술포네이트이다.

[0090] 특히 바람직한 구현예에서, X^1 및 X^2 는 동일하고, 각각 할로젠, 특히 염소, CF_3COO , CH_3COO , CFH_2COO , $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 ($p-CH_3-C_6H_4-SO_3$), 메실레이트 (CH_3SO_3) 또는 CF_3SO_3 (트리플루오로메탄술포네이트)이다.

[0091] 화학식 1에서, R^1 라디칼은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알킬닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알킬닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술포닐 또는 알킬술포닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

[0092] R^1 라디칼은 통상 C_1-C_{30} -알킬, C_3-C_{20} -시클로알킬, C_2-C_{20} -알케닐, C_2-C_{20} -알킬닐, C_6-C_{24} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_2-C_{20} -알케닐옥시, C_2-C_{20} -알킬닐옥시, C_6-C_{24} -아릴옥시, C_2-C_{20} -알콕시카르보닐, C_1-C_{20} -알킬아미노, C_1-C_{20} -알킬티오, C_6-C_{24} -아릴티오, C_1-C_{20} -알킬술포닐 또는 C_1-C_{20} -알킬술포닐 라디칼이며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

[0093] R^1 은 바람직하게는 C_3-C_{20} -시클로알킬 라디칼, C_6-C_{24} -아릴 라디칼, 또는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{30} -알킬 라디칼이며, 후자는 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합, 또는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 산소 또는 질소가 임의로 삽입될 수 있다. R^1 은 특히 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_{12} -알킬 라디칼이다.

[0094] C_3-C_{20} -시클로알킬 라디칼로는, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸을 들 수 있다.

[0095] C_1-C_{12} -알킬 라디칼로는, 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-도데실

일 수 있다. 특히, R¹은 메틸 또는 이소프로필이다.

[0096] C₆-C₂₄-아릴 라디칼은 골격 탄소수 6 내지 24의 방향족 라디칼이다. 골격 탄소수 6 내지 10의 특히 바람직한 일환식, 이환식 또는 삼환식의 탄소환식 방향족 라디칼로는 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐 또는 안트라세닐을 예로서 언급할 수 있다.

[0097] 화학식 1에서, R², R³, R⁴ 및 R⁵ 라디칼은 동일하거나 상이하고, 수소, 유기 또는 무기 라디칼일 수 있다.

[0098] 바람직한 구현예에서, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로젠, 니트로, CF₃, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술폰일 또는 알킬술피닐며, 이들 각각은 하나 이상의 알킬, 알콕시, 할로젠, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

[0099] R², R³, R⁴ 및 R⁵는 통상 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 할로젠, 바람직하게는 염소 또는 브롬, 니트로, CF₃, C₁-C₃₀-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₂-C₂₀-알케닐옥시, C₂-C₂₀-알키닐옥시, C₆-C₂₄-아릴옥시, C₂-C₂₀-알콕시카르보닐, C₁-C₂₀-알킬아미노, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₂₄-아릴티오, C₁-C₂₀-알킬술폰일 또는 C₁-C₂₀-알킬술피닐이며, 이들 각각은 하나 이상의 C₁-C₃₀-알킬, C₁-C₂₀-알콕시, 할로젠, C₆-C₂₄-아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

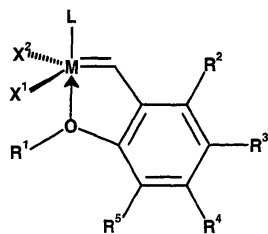
[0100] 특히 유용한 구현예에서, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 상이하고, 각각 니트로, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, 또는 C₆-C₂₀-시클로알킬 라디칼, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₂₀-알콕시 라디칼, 또는 C₆-C₂₄-아릴 라디칼, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸이다. C₁-C₃₀-알킬 라디칼 및 C₁-C₂₀-알콕시 라디칼에는 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합, 또는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 산소 또는 질소가 임의로 삽입될 수 있다.

[0101] 또한, R², R³, R⁴ 또는 R⁵ 라디칼 중 둘 이상은 지방족 또는 방향족 구조를 통해 브릿지화될 수 있다. 예를 들면, R³ 및 R⁴는 이들이 결합한 화학식 1의 페닐 고리 내 탄소 원자를 포함하여, 페닐 고리 상 융합을 형성하여 전체적으로 나프틸 구조를 이룬다.

[0102] 화학식 1에서, R⁶은 수소 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이다. R⁶은 바람직하게는 수소 또는 C₁-C₃₀-알킬 라디칼, C₂-C₂₀-알케닐 라디칼, C₂-C₂₀-알키닐 라디칼 또는 C₆-C₂₄-아릴 라디칼이다. R⁶은 특히 바람직하게는 수소이다.

[0103] 본 발명에 따른 용도에 특히 적절한 촉매는 하기 화학식 4의 촉매이다.

화학식 4



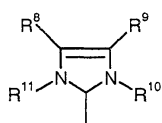
[0104] [식 중,
 [0105] M, L, X¹, X², R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 화학식 1에서 주어진 의미를 갖는다]

[0107] 상기 촉매는 대체로, 예를 들면 US 2002/0107138 A1 (호베이다 외)에 공지되어 있고, 여기에 지시된 제조 방법으로 수득할 수 있다.

[0108] M은 루테튬이고,

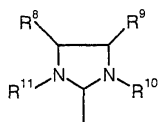
- [0109] X^1 및 X^2 는 둘 다 할로젠, 특히 둘 다 염소이고,
- [0110] R^1 은 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{12} -알킬 라디칼이고,
- [0111] R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 화학식 1에 대해 주어진 의미를 가지고,
- [0112] L은 화학식 1에 대해 주어진 의미를 갖는 화학식 4의 촉매가 특히 바람직하다.
- [0113] M은 루테튬이고,
- [0114] X^1 및 X^2 는 둘 다 염소이고,
- [0115] R^1 은 이소프로필 라디칼이고,
- [0116] R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 모두 수소이고,
- [0117] L은 하기 화학식 2a 또는 2b의 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼인 화학식 4의 촉매가 특히 매우 바람직하다.

[0118] <화학식 2a>



[0119]

[0120] <화학식 2b>



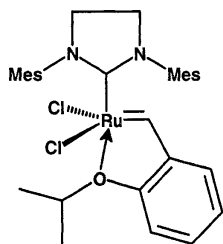
[0121]

[0122] [식 중,

[0123] R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{30} -알킬, C_3 - C_{20} -시클로알킬, C_2 - C_{20} -알케닐, C_2 - C_{20} -알키닐, C_6 - C_{24} -아릴, C_1 - C_{20} -카르복실레이트, C_1 - C_{20} -알콕시, C_2 - C_{20} -알케닐옥시, C_2 - C_{20} -알키닐 옥시, C_6 - C_{24} -아릴옥시, C_2 - C_{20} -알콕시카르보닐, C_1 - C_{20} -알킬티오, C_6 - C_{24} -아릴티오, C_1 - C_{20} -알킬술포닐, C_1 - C_{20} -알킬 술포네이트, C_6 - C_{24} -아릴술포네이트 또는 C_1 - C_{20} -알킬술포닐이다]

[0124] 화학식 4의 부류에 속하는 하기 화학식 5의 촉매가 특히 매우 바람직하다.

화학식 5

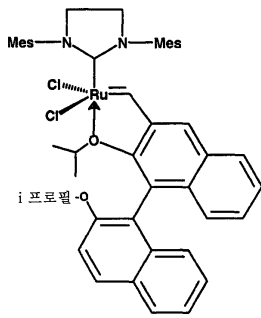


[0125]

[0126] 상기 촉매는 문헌에서 "호베이다 촉매"로도 언급된다.

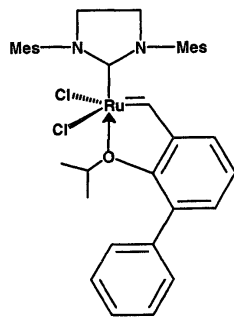
[0127] 화학식 4의 부류에 속하는 적절한 추가 촉매는 하기 화학식 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 및 19의 촉매이며, 여기서 Mes는 각각의 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다.

화학식 6



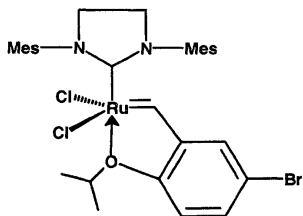
[0128]

화학식 7



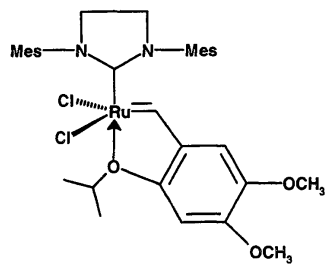
[0129]

화학식 8



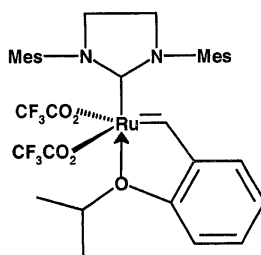
[0130]

화학식 9



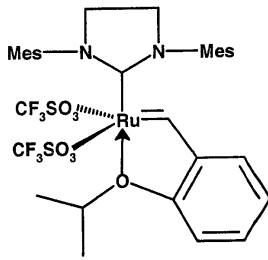
[0131]

화학식 10



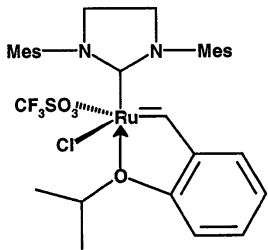
[0132]

화학식 11



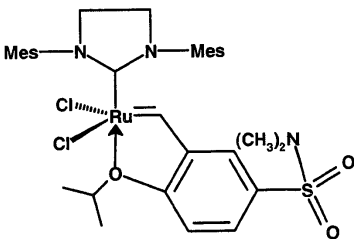
[0133]

화학식 12



[0134]

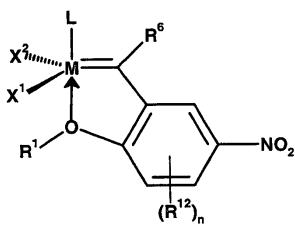
화학식 19



[0135]

[0136] 본 발명에 따른 용도에 특히 적합한 추가 촉매는 하기 화학식 13의 촉매이다.

화학식 13



[0137]

[0138] [식 중,

[0139] M, L, X¹, X², R¹ 및 R⁵은 화학식 1에 대해 주어진 의미를 가지고,

[0140] R¹² 라디칼은 동일하거나 상이하며, 수소를 제외하고는 R², R³, R⁴ 및 R⁵ 라디칼에 대해 주어진 의미를 가지고,

[0141] n은 0, 1, 2 또는 3이다]

[0142] 상기 촉매는 대체로, 예를 들면 WO-A-2004/035596 (그렐라)에 공지되어 있고, 여기에 지시된 제조 방법으로 수득할 수 있다.

[0143] M은 루테튬이고,

[0144] X¹ 및 X²는 모두 할로젠, 특히 둘 다 염소이고,

[0145] R¹은 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₂-알킬 라디칼이고,

[0146] R¹²는 화학식 1에 대해 주어진 의미를 가지고,

[0147] n은 0, 1, 2 또는 3이고,

[0148] L은 화학식 1에 대해 주어진 의미를 가지는 화학식 13의 촉매가 특히 바람직하다.

[0149] M은 루테튬이고,

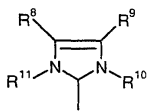
[0150] X¹ 및 X²는 둘 다 염소이고,

[0151] R¹은 이소프로필 라디칼이고,

[0152] n은 0이고,

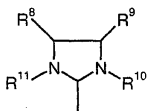
[0153] L은 하기 화학식 2a 또는 2b의 치환 또는 비치환 이미다졸리딘 라디칼인 화학식 13의 촉매가 특히 매우 바람직하다.

[0154] <화학식 2a>



[0155]

[0156] <화학식 2b>



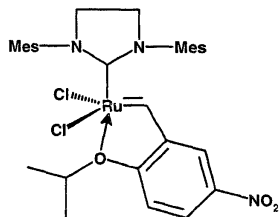
[0157]

[0158] [식 중,

[0159] R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형의 환식 또는 비환식 C₁-C₃₀-알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알콕시, C₂-C₂₀-알케닐옥시, C₂-C₂₀-알키닐 옥시, C₆-C₂₄-아릴옥시, C₂-C₂₀-알콕시카르보닐, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₂₄-아릴티오, C₁-C₂₀-알킬술포닐, C₁-C₂₀-알킬 술포네이트, C₆-C₂₄-아릴술포네이트 또는 C₁-C₂₀-알킬술포닐이다]

[0160] 화학식 13의 부류에 속하는 특히 적절한 촉매는 하기 화학식 14의 구조를 가지며, 문헌에서는 "그렐라 촉매"로도 지칭된다.

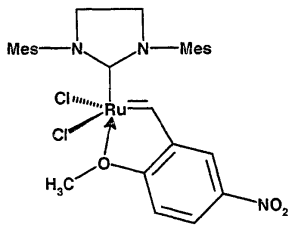
화학식 14



[0161]

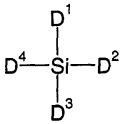
[0162] 화학식 13의 부류에 속하는 적절한 추가 촉매는 하기 화학식 15의 구조를 가진다.

화학식 15



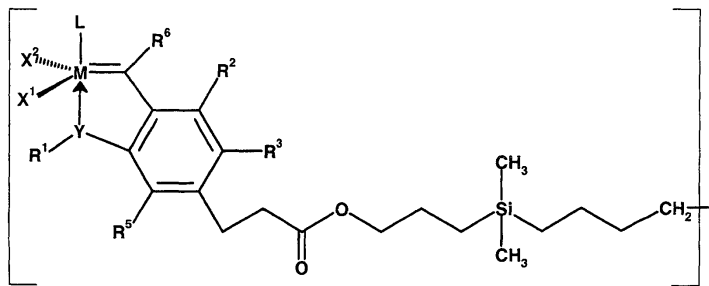
- [0163]
- [0164] 별도의 구현예에서는, 하기 화학식 14의 수지상 촉매를 사용할 수도 있다.

화학식 16



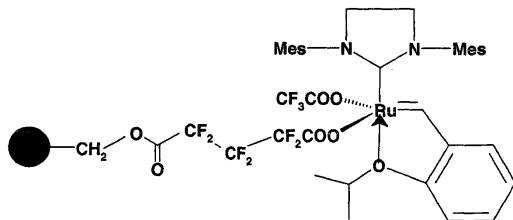
- [0165]
- [0166] [식 중, D¹, D², D³ 및 D⁴는 각각 상기 화학식 16의 귀소에 메틸렌기를 통해 결합되는 하기 화학식 17의 구조를 가진다]

화학식 17



- [0167]
- [0168] [식 중,
- [0169] M, L, X¹, X², R¹, R², R³, R⁵ 및 R⁶은 화학식 1에 대해 주어진 의미를 가지거나, 또는 전술한 바를 바꿈하거나 특히 바꿈한 모든 구현예에서 주어진 의미를 가질 수 있다]
- [0170] 이러한 화학식 16의 촉매는 US 2002/0107138 A1에 공지되어 있고, 여기에 주어진 정보에 따라 제조할 수 있다.
- [0171] 추가의 별도 구현예에서는, 하기 화학식 18의 촉매를 사용할 수 있다.

화학식 18



- [0172]
- [0173] [식 중, 기호 ● 은 지지체를 나타낸다]
- [0174] 지지체는 바람직하게는 폴리(스티렌-디비닐벤젠)공중합체 (PS-DVB)이다.
- [0175] 상기 화학식 18의 촉매는 대체로 문헌 [Chem. Eur. J. 2004 10, 777-784]에 공지되어 있고, 여기에 기술된 제조 방법으로 수득할 수 있다.

- [0176] 전술한 화학식 1, 4 내지 16, 18 및 19의 촉매는 모두 NBR 복분해에 그대로 사용할 수도 있고, 고상 지지체에 적용하여 고정시킬 수도 있다. 고체 상 또는 지지체로서, 첫째로 복분해의 반응 혼합물에 대해 불활성이고, 둘째로 촉매의 활성을 약화시키지 않는 물질을 사용할 수 있다. 예를 들면, 촉매를 고정시키기 위한 금속, 유리, 중합체, 세라믹, 유기 중합체 스피어 또는 무기 줄-겔을 사용할 수 있다.
- [0177] 전술한 특정한 화학식 1, 4 내지 16, 18 및 19의 촉매는 모두 니트릴 고무의 복분해에 아주 적합하다.
- [0178] 본 발명에 따른 용도에서, 화학식 1의 촉매의 존재하에 니트릴 고무를 복분해 반응시킨다.
- [0179] 본 발명에 따른 복분해 촉매의 사용량은 특정 촉매의 성질 및 촉매 활성에 좌우된다. 사용된 촉매의 양은 사용된 니트릴 고무를 기준으로 하여 통상 귀금속 5 내지 1000 ppm, 바람직하게는 5 내지 500 ppm, 특히 5 내지 250 ppm이다.
- [0180] NBR 복분해는 코올레핀의 부재 또는 존재하에 수행할 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C₂-C₁₆-올레핀이다. 적합한 코올레핀으로는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 스티렌, 1-헥센 및 1-옥텐이 있다. 1-헥센 또는 1-옥텐을 사용하는 것이 바람직하다. 코올레핀이 액체일 경우 (예를 들어, 1-헥센의 경우처럼), 코올레핀의 양은 사용된 니트릴 고무를 기준으로 하여 바람직하게는 0.2 내지 20 중량% 범위이다. 예를 들어 에틸렌의 경우처럼 코올레핀이 기체일 경우, 코올레핀의 양은 실온에서 반응 용기에 1×10⁵ Pa 내지 1×10⁷ Pa 범위의 압력, 바람직하게는 5.2×10⁵ Pa 내지 4×10⁶ Pa 범위의 압력을 구축하도록 선택된다.
- [0181] 복분해 반응은 사용된 촉매를 비활성화시키지 않고 임의의 다른 방식으로 반응에 악영향을 주지도 않는 적합한 용매 중에서 수행할 수 있다. 바람직한 용매로는 디클로로메탄, 벤젠, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 및 시클로헥산을 들 수 있지만 이에 제한되는 것은 아니다. 특히 바람직한 용매는 클로로벤젠이다. 일부 경우에, 예를 들어 1-헥센의 경우처럼 코올레핀 자체가 용매로 기능할 수 있는 경우에는, 부가적인 추가 용매의 첨가는 생략할 수 있다.
- [0182] 복분해의 반응 혼합물에 사용되는 니트릴 고무의 농도는 중요하지 않지만, 반응 혼합물의 과도하게 높은 점도 및 이와 연관된 혼합 문제로 인해서 반응이 악영향을 받지 않도록 주의해야 함은 당연하다. 반응 혼합물 중 NBR의 농도는 전체 반응 혼합물을 기준으로 하여 바람직하게는 1 내지 20 중량% 범위, 특히 바람직하게는 5 내지 15 중량% 범위이다.
- [0183] 복분해는 통상 10 내지 150 °C 범위의 온도, 바람직하게는 20 내지 100 °C 범위의 온도에서 수행한다.
- [0184] 반응 시간은 다수의 인자, 예를 들면 NBR의 유형, 촉매의 유형, 사용된 촉매의 농도 및 반응 온도에 좌우된다. 반응은 전형적으로는 통상의 조건 하에서 3 시간 내에 완료된다. 복분해의 진행을 표준 분석 방법, 예를 들면 GPC 측정 또는 점도의 측정에 의해서 모니터링할 수 있다.
- [0185] 복분해 반응에 니트릴 고무 ("NBR")로, 하나 이상의 공액 디엔, 하나 이상의 α, β-불포화 니트릴, 및 필요한 경우 하나 이상의 추가 공중합성 단량체의 반복 유닛을 포함하는 공중합체 또는 삼원공중합체를 사용할 수 있다.
- [0186] 공액 디엔은 임의의 성질을 가질 수 있다. (C₄-C₆) 공액 디엔을 사용하는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 특히 매우 바람직하다. 1,3-부타디엔이 특히 바람직하다.
- [0187] α, β-불포화 니트릴로, 임의의 공지된 α, β-불포화 니트릴, 바람직하게는 (C₃-C₅) α, β-불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.
- [0188] 따라서, 특히 바람직한 니트릴 고무는 아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔의 공중합체이다.
- [0189] 공액 디엔 및 α, β-불포화 니트릴 이외에, 당업자에게 공지된 하나 이상의 추가 공중합성 단량체, 예를 들면 α, β-불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 이들의 에스테르 또는 아마이드를 사용할 수 있다. α, β-불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산으로는, 푸마르산, 말레산, 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다. α, β-불포화 카르복실산의 에스테르로는, 이의 알킬 에스테르 및 알콕시알킬 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. α, β-불포화 카르복실산의 특히 바람직한 알킬 에스테르로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아

크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 옥틸 아크릴레이트가 있다. α, β -불포화 카르복실산의 특히 바람직한 알콕시알킬 에스테르로는 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트가 있다. 알킬 에스테르, 예를 들면 앞서 언급한 알킬 에스테르와 알콕시알킬 에스테르, 예를 들면 앞서 언급한 형태와의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0190] 사용될 NBR 중합체 중 공액 디엔 및 α, β -불포화 니트릴의 비율은 광범위하게 변할 수 있다. 공액 디엔의 비율 또는 그 합 비율은 전체 중합체를 기준으로 하여 통상 40 내지 90 중량% 범위, 바람직하게는 55 내지 75 중량% 범위이다. α, β -불포화 니트릴의 비율 또는 그 합 비율은 전체 중합체를 기준으로 하여 통상 10 내지 60 중량% 범위, 바람직하게는 25 내지 45 중량% 범위이다. 각 경우에 단량체의 비율은 합쳐서 100 중량% 이하이다. 추가 단량체는 전체 중합체를 기준으로 하여 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 이 경우에, 공액 디엔(들) 및/또는 α, β -불포화 니트릴(들)의 해당 비율은 추가 단량체의 비율로 대체되고, 각 경우에 모든 단량체의 비율은 합쳐서 100 중량% 이하이다.

[0191] 진술한 단량체의 중합에 의한 니트릴 고무의 제조는 당업자에게 적절하게 공지되어 있고, 중합체 관련 문헌에 포괄적으로 기술되어 있다.

[0192] 본 발명의 목적을 위해 사용할 수 있는 니트릴 고무는 또한, 예를 들어 란세스 도이치란트 게엠베하 (Lanxess Deutschland GmbH)로부터 상표명 페르부난 (등록상표; Perbunan) 및 크리낙 (등록상표; Krynac)의 제품으로서 시판중이다.

[0193] 복분해에 사용되는 니트릴 고무는 30 내지 70, 바람직하게는 30 내지 50 범위의 무니 점도 (100 °C에서 ML 1+4)를 가진다. 이는 200,000 내지 500,000 범위, 바람직하게는 200,000 내지 400,000 범위의 중량 평균 분자량 (M_w)에 해당한다. 사용되는 니트릴 고무는 또한 2.0 내지 6.0 범위, 바람직하게는 2.0 내지 4.0 범위의 다분산 지수 $PDI = M_w/M_n$ (여기서 M_w 는 중량 평균 분자량이고 M_n 은 수 평균 분자량임)을 가진다.

[0194] 무니 점도의 측정은 ASTM 표준 D 1646에 따라 수행한다.

[0195] 본 발명에 따른 복분해 방법으로 수득한 니트릴 고무는 5 내지 30, 바람직하게는 5 내지 20 범위의 무니 점도 (100 °C에서 ML 1+4)를 가진다. 이는 10,000 내지 200,000 범위, 바람직하게는 10,000 내지 150,000 범위의 중량 평균 분자량 (M_w)에 해당한다. 또한, 수득한 니트릴 고무는 1.5 내지 4.0 범위, 바람직하게는 1.7 내지 3 범위의 다분산 지수 $PDI = M_w/M_n$ (여기서 M_n 은 수 평균 분자량임)을 가진다.

[0196] 본 발명에 따른 복분해 공정에 이어, 수득한 분해된 니트릴 고무의 수소화를 수행할 수 있다. 이를 당업자에게 공지된 방식으로 수행할 수 있다.

[0197] 균질 또는 비균질 수소화 촉매를 사용하여 수소화를 수행할 수 있다. 또한, 동일 반응계에서, 즉 이전에 복분해를 수행한 동일한 반응 용기에서 분해된 니트릴 고무를 단리할 필요없이 수소화를 수행할 수도 있다. 수소화 촉매는 단순하게 반응 용기에 첨가된다.

[0198] 사용되는 촉매는 통상 로듐, 루테튬 또는 티타늄을 기재로 하지만, 금속으로서 또는 바람직하게는 금속 화합물의 형태로 백금, 이리듐, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 코발트 또는 구리를 사용할 수도 있다 (예를 들어, US-A-3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-0 134 023, DE-A-35 41 689, DE-A-35 40 918, EP-A-0 298 386, DE-A-35 29 252, DE-A-34 33 392, US-A-4,464,515 및 US-A-4,503,196 참조).

[0199] 수소화에 적합한 균질상 촉매 및 용매는 이하에 기술되며 DE-A-25 39 132 및 EP-A-0 471 250에도 공지되어 있다.

[0200] 선택적 수소화는, 예를 들어 로듐- 또는 루테튬-함유 촉매의 존재하에 달성할 수 있다. 예를 들어, 화학식 $(R^1_m B)_n MX_n$ 의 촉매를 사용하는 것이 가능한데, 식 중 M은 루테튬 또는 로듐이고, R^1 라디칼은 동일하거나 상이하고, 각각 C_1-C_8 -알킬기, C_4-C_8 -시클로알킬기, C_6-C_{15} -아릴기 또는 C_7-C_{15} -아릴알킬기이다. B는 인, 비소, 황 또는 술폭시드기 S=O이고, X는 수소 또는 음이온, 바람직하게는 할로젠, 특히 바람직하게는 염소 또는 브롬이고, l은 2, 3 또는 4이고, m은 2 또는 3이고, n은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 3이다. 바람직한 촉매로는 트리스(트리페닐포스핀)로듐(I) 클로라이드, 트리스(트리페닐포스핀)로듐(III) 클로라이드 및 트리스(디메틸술폭시드)로듐(III) 클로라이드 및 화학식 $(C_6H_5)_3P)_4RhH$ 의 테트라키스(트리페닐포스핀)로듐 히드라이드, 및 트

리페닐포스핀이 트리시클로헥실포스핀에 의해 완전히 또는 부분적으로 대체된 상응하는 화합물이 있다. 촉매는 소량 사용할 수 있다. 중합체의 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 1 중량% 범위, 바람직하게는 0.03 내지 0.5 중량% 범위, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.3 중량% 범위의 양이 적절하다.

[0201] 통상적으로 화학식 $R^1_m B$ (R^1 , m 및 B는 촉매에 대해 앞서 주어진 의미를 가진다)의 리간드인 조촉매와 함께 촉매를 사용하는 것이 적절하다. 바람직하게는, m은 3이고 B는 인이고 R^1 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있다. 트리아릴, 트리시클로알킬, 트리아릴, 트리아릴, 디아릴-모노알킬, 디아릴-모노시클로알킬, 디알킬-모노아릴, 디알킬-모노시클로알킬, 디시클로알킬-모노아릴 또는 디시클로알킬-모노아릴 라디칼을 갖는 조촉매가 바람직하다.

[0202] 조촉매의 예로는, 예를 들어 US-A-4,631,315에서 찾을 수 있다. 바람직한 조촉매는 트리페닐포스핀이다. 조촉매는 바람직하게는 수소화되는 니트릴 고무의 중량을 기준으로 하여 0.3 내지 5 중량% 범위, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량% 범위의 양으로 사용된다. 또한, 조촉매에 대한 로듐-함유 촉매의 중량비는 바람직하게는 1:3 내지 1:55 범위, 더 바람직하게는 1:5 내지 1:45 범위이다. 수소화되는 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로 하여, 조촉매를 0.1 내지 33 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량부, 특히 매우 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 특히 2 초과 5 미만 중량부로 사용하는 것이 적절하다.

[0203] 상기 수소화의 실시는 US-A-6,683,136로부터 당업자에게 충분히 공지되어 있다. 이는 통상 수소화될 니트릴 고무를 톨루엔 또는 모노클로로벤젠과 같은 용매 중에서 100 내지 150 °C 범위의 온도 및 50 내지 150 bar 범위의 압력으로 2 내지 10시간 동안 수소로 처리하여 수행한다.

[0204] 본 발명의 목적을 위해, 수소화는 출발 니트릴 고무 중에 존재하는 이중 결합의 50% 이상, 바람직하게는 70 내지 100%, 특히 바람직하게는 80 내지 100% 정도까지의 반응시킨다.

[0205] 비균질 촉매를 사용하는 경우, 이는 통상, 예를 들어 탄소, 실리카, 칼슘 카르보네이트 또는 바륨 술페이트 상에 지지된 팔라듐 기재의 지지 촉매이다.

[0206] 수소화 종결 후, ASTM 표준 D 1646에 따라 측정시, 10 내지 50, 바람직하게는 10 내지 30 범위의 무니 점도 (100 °C에서 ML 1+4)를 갖는 수소화 니트릴고무를 수득한다. 이는 2,000 내지 400,000 g/mol 범위, 바람직하게는 20,000 내지 200,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 (M_w)에 해당한다. 수득한 수소화 니트릴고무는 또한 1 내지 5 범위, 바람직하게는 1.5 내지 3 범위의 다분산 지수 $PDI = M_w/M_n$ (여기서 M_w 는 중량 평균 분자량이고, M_n 은 수 평균 분자량임)을 가진다.

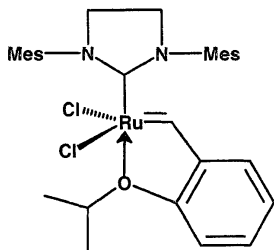
[0207] <실시예>

[0208] 각종 Ru 촉매의 존재하에서의 니트릴 고무의 복분해

[0209] 하기 실시예는, 루테튬 양이 동일한 경우에 화학식 1의 촉매의 복분해 활성은 그루브스 II 촉매를 사용하는 경우의 활성보다 더 높다는 점을 보여 준다.

[0210] 하기 촉매를 사용하였다.

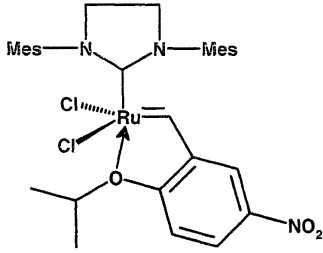
[0211] "호베이다 촉매" (본 발명에 따름)



[0212]

[0213] 호베이다 촉매는 알드리치사 (Aldrich)에서 제품 번호 569755로 입수하였다.

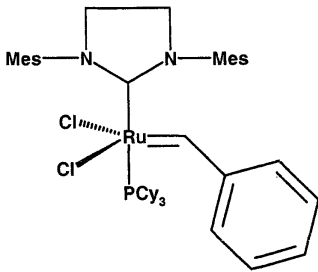
[0214] "그렐라 촉매" (본 발명에 따름)



[0215]

[0216] 그렐라 촉매는 문헌 [J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-6896]에 공개된 방법으로 제조하였다.

[0217] "그루브스 II 촉매" (비교용)



[0218]

[0219] 그루브스 II 촉매는 마테리아사 (Materia, 미국 캘리포니아주 파사데나 소재)에서 입수하였다.

[0220] 후술하는 분해 반응은 란세스 도이치란트 게엠베하의 니트릴 고무 페르부난(등록상표) NT 3435를 사용하여 수행하였다. 상기 니트릴 고무는 하기 특성을 가진다.

[0221] 아크릴로니트릴 함량: 35 중량%

[0222] 무니 점도 (100 °C에서 ML 1+4): 34 무니 단위

[0223] 잔류 수분 함량: 1.8 중량%

[0224] M_w : 240,000 g/mol

[0225] M_n : 100,000 g/mol

[0226] PDI (M_w/M_n): 2.4

[0227] 이하, 상기 니트릴 고무를 NBR로 약칭한다.

[0228] 수행한 복분해 반응의 개괄

[0229] 복분해는 각 경우에 사용 전 증류하고 실온에서 아르곤을 통과시킴으로써 불활성화한 클로로벤젠 (이하 알드리치사의 "MCB"로 지칭함) 293.3 g을 사용하여 수행하였다. NBR 40 g을 실온에서 10 시간에 걸쳐 클로로벤젠에 용해시켰다. 각 경우에 1-헥센 0.8 g (2 phr)을 NBR-함유 용액에 첨가하고 혼합물을 30분 동안 교반하여 균질화시켰다.

[0230] 복분해 반응은 하기 표에 지시한 양의 출발 물질을 사용하여 실온에서 수행하였다.

[0231] Ru 함유 촉매를 각 경우에 아르곤하에 실온에서 MCB 20 g에 용해시켰다. 촉매 용액을 제조한 후 즉시 MCB 중 NBR 용액에 촉매 용액을 첨가하였다. 하기 표에 지시한 반응 시간 후, 각 경우에 반응 용액으로부터 약 5 ml를 취하고, 즉시 에틸 비닐 에테르 약 0.2 ml와 혼합하여 반응을 중단시키고, 후속하여 DMAc (알드리치사의 N,N-디메틸아세트아미드) 5 ml로 희석시켰다. 각 경우에 용액 2 ml를 GPC병에 넣고 DMAc로 3 ml까지 희석시켰다. GPC 분석을 수행하기 전에, 각 경우에 테플론 (마체리-나겔사 (Machery-Nagel)의 크로마필 (Chromafil) PTFE 2.0 μ m)으로 제조된 0.2 μ m 시린지 필터를 사용하여 용액을 여과하였다. 이어서, 워터스 (Waters) 장치 (Mod. 510)를 사용하여 GPC 분석을 수행하였다. 분석은 폴리머 래버러토리즈사 (Polymer Laboratories)의 4개의 칼럼, 즉 1) PLgel 5 μ m Mixed-C, 300 \times 7.5 mm, 2) PLgel 5 μ m Mixed-C, 300 \times 7.5 mm, 3) PLgel 3 μ m Mixed-

E, 300×7.5 mm 및 4) PLgel 3 μm Mixed-E, 300×7.5 mm의 조합을 사용하여 수행하였다.

[0232] GPC 칼럼의 보정은 폴리머 스탠다즈 서비시즈사 (Polymer Standards Services)의 선형 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 사용하여 수행하였다. 검출기로서 워터스사의 RI 검출기 (워터스 410)를 사용하였다. DMAc를 용리제로 사용하여 70 °C에서 0.5 ml/분의 유속에서 분석하였다. GPC 곡선은 밀레니엄사 (Millennium)의 소프트웨어를 사용하여 평가하였다.

[0233] GPC 분석에 의해서 본래의 NBR 고무 (분해 전) 및 분해된 니트릴 고무 모두에 대해 하기 특성을 측정하였다.

[0234] M_w [kg/mol]: 중량 평균 몰 질량

[0235] M_n [kg/mol]: 수 평균 몰 질량

[0236] PDI: 몰 질량 분포 폭 (M_w/M_n)

[0237] 실시예 1 내지 3

[0238] 2 phr의 1-헥센의 존재하에서 "호베이다 촉매"와 "그루브스 II 촉매"의 활성 비교

[0239] 실시예 1 및 2에서, 2종의 루테늄 함량 (23.8 ppm 및 161.4 ppm)에서, "호베이다 촉매"의 활성을 "그루브스 II 촉매"의 활성과 비교하였다. 이 활성 비교는 2.0 phr의 1-헥센을 사용하여 행하였다.

[0240] 실시예 3에서, 복분해는 루테늄 첨가량 8.6 ppm 및 1-헥센의 양 2.0 phr로 "호베이다 촉매"를 사용하여 행하였다.

[0241] 실시예 1.1 (본 발명에 따름)

161 ppm의 루테늄 및 2.0 phr의 1-헥센을 사용하는 "호베이다 촉매"

NBR		"호베이다 촉매" (MW = 626.14 g/mol)			1-헥센		온도
양 [g]	양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	양 [g]	양 [phr]	[°C]	
40	40	0.1	161.4	0.8	2.0	23	

분석 데이터	"호베이다 촉매"/반응시간 [분]				
	0	30	60	185	425
M_w [kg/mol]	240	22	16	14	13
M_n [kg/mol]	100	14	12	10	10
PDI	2.4	1.57	1.33	1.40	1.30

[0242]

[0243] 실시예 1.1에서 수득한 분해된 니트릴 고무는 겔을 함유하지 않았다.

[0244] 실시예 1.2 (비교용)

161 ppm의 루테늄 및 2.0 phr의 1-헥센을 사용하는 "그루브스 II 촉매"

NBR		"그루브스 II 촉매"			1-헥센		온도
양 [g]	양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	[g]	[phr]	[°C]	
40	54.2	0.14	161.4	0.8	2.0	23	

분석 데이터	"그루브스 II 촉매"/반응 시간 [분]				
	0	30	60	185	425
M_w [kg/mol]	240	86	65	35	28
M_n [kg/mol]	100	40	35	19	17
PDI	2.4	2.13	1.87	1.88	1.68

[0245]

[0246] 실시예 1.1 및 1.2에서의 분자량 M_w 및 M_n 의 감소를 비교하면, 루테늄 양 161 ppm에서 "호베이다 촉매"의 활성이 "그루브스 II 촉매"의 활성보다 상당히 높다는 점을 알 수 있다. "호베이다 촉매"를 사용하는 경우에 복분해 반응은 약 30 분 후에 끝나지만, "그루브스 II 촉매"를 사용하는 경우에는 반응 시간이 425 분이 지나도록 복분해가 완결되지 못했다. 각각의 경우, 동일한 반응 시간에서는 "호베이다 촉매"가 "그루브스 II 촉매" 보다 물 질량이 적었다.

[0247] 실시예 2.1 (본 발명에 따름)

23.8 ppm의 루테늄 및 2.0 phr의 1-헥센을 사용하는 "호베이다 촉매"

NBR	"호베이다 촉매" (MW = 626.14 g/mol)			1-헥센		온도 [°C]	
	양 [g]	양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	양 [g]		양 [phr]
40	5.9	0.014		23.8	0.8	2.0	23

분석 데이터	"호베이다 촉매"/반응 시간 [분]				
	0	30	60	185	425
M_w [kg/mol]	240	79	77	72	70
M_n [kg/mol]	100	55	40	40	39
PDI	2.4	1.44	1.90	1.82	1.77

[0248]

[0249] 실시예 2.1에서 "호베이다 촉매"를 사용하여 분해된 니트릴 고무는 겔을 함유하지 않았다.

[0250]

실시예 2.2 (비교용)

23.8 ppm의 루테늄 및 2.0 phr의 1-헥센을 사용하는 "그루브스 II 촉매"

NBR	"그루브스 II 촉매"			1-헥센		온도 [°C]	
	양 [g]	양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	[g]		[phr]
40	8	0.02		23.8	0.8	2.0	23

분석 데이터	"그루브스 II 촉매"/반응 시간 [분]					
	0	30	60	185	425	1325
M_w [kg/mol]	240	190	180	150	125	118
M_n [kg/mol]	100	67	63	59	62	51
PDI	2.4	2.83	2.86	2.54	2.02	2.31

[0251]

[0252] 실시예 2.1 및 2.2에서 분자량 M_w 및 M_n 을 비교하면, 한 루테늄 양 (24 ppm) 및 동일한 1-헥센 양 (2 phr)에서, 호베이다 촉매 (V)의 활성이 그루브스 II 촉매의 활성보다 상당히 높다는 것을 알 수 있다. 각각의 경우, 동일한 반응 시간에서 호베이다 촉매 (V)는 그루브스 II 촉매보다 물 질량이 적었다.

[0253] 실시예 3 (본 발명에 따름)

8.6 ppm의 루테늄 및 2.0 phr의 1-헥센을 사용하는 “호베이다 촉매”

NBR				“호베이다 촉매”		1-헥센		온도
양	양	양	Ru	[g]	[phr]	[°C]		
[g]	[mg]	[phr]	[ppm]					
40	2.12	0.0053	8.56	0.8	2.0	23		

분석 데이터	“호베이다 촉매”/반응 시간					
	[분]					
	0	30	60	185	425	1325
M_w [kg/mol]	240	154	136	121	100	86
M_n [kg/mol]	100	69	60	54	48	45
PDI	2.4	2.23	2.27	2.24	2.08	1.91

[0254]

[0255] 실시예 3 (“호베이다 촉매”/8.6 ppm의 루테늄)과 실시예 2.2 (“그루브스 II 촉매”/23.8 ppm의 루테늄)를 비교하면, 동일한 반응 시간에서 평균 분자량 M_w 및 M_n은 루테늄 양이 상당히 적어도 “호베이다 촉매”를 사용하는 경우가 “그루브스 II 촉매”를 사용하는 경우보다 더 낫다는 것을 알 수 있다.

[0256] 이 실시예 3에서 “호베이다 촉매”를 사용하여 분해된 니트릴 고무 역시 겔을 함유하지 않았다.

[0257] 실시예 4 및 5

[0258] 2 phr의 1-헥센의 존재하에서 “그렐라 촉매”와 “그루브스 II 촉매”의 활성 비교

[0259] 실시예 4 및 5에서는, 2종의 루테늄 함량 (23-24 ppm 및 60 ppm)에서, “그렐라 촉매”의 활성을 “그루브스 II 촉매”의 활성과 비교하였다. 이 활성 비교는 각 경우에 2.0 phr의 1-헥센을 사용하여 행하였다.

[0260] 실시예 4.1 (본 발명에 따름)

22.9 ppm의 루테늄 및 2 phr의 1-헥센을 사용하는 “그렐라 촉매”

NBR				“그렐라 촉매”		1-헥센		온도
				(MW: 671.13 g/mol)				
양	양	양	Ru	양	양	[°C]		
[g]	[mg]	[phr]	[ppm]	[g]	[phr]			
40	6.1	0.015	22.9	0.8	2.0	23		

분석 데이터	“그렐라 촉매”/반응 시간				
	[분]				
	0	30	60	185	425
M_w [kg/mol]	240	109	98	-	86
M_n [kg/mol]	100	61	50	-	44
PDI	2.4	1.79	1.96	-	1.95

[0261]

[0262] 실시예 4.2 (비교용)

23.8 ppm의 루테늄 및 2 phr의 1-헥센을 사용하는 "그루브스 II 촉매"

NBR		"그루브스 II 촉매"			1-헥센		온도
양 [g]	양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	양 [g]	양 [phr]	[°C]	
40	8.0	0.02	23.8	0.8	2.0	23	

분석 데이터	"그루브스 II 촉매"/반응 시간 [분]				
	0	30	60	185	425
M_w [kg/mol]	240	190	180	150	125
M_n [kg/mol]	100	67	63	59	62
PDI	2.4	2.83	2.86	2.54	2.02

[0263]

[0264] 실시예 4.1 및 4.2에서 평균 분자량 M_w 및 M_n을 비교하면, 동일한 루테늄 양 (22.9/23.8 ppm) 및 동일한 1-헥센 양 (2 phr)에서, "그렐라 촉매"의 활성이 "그루브스 II 촉매"의 활성보다 상당히 높다는 것을 알 수 있다. 각각의 경우, 동일한 반응 시간에서 "그렐라 촉매"는 "그루브스 II 촉매"보다 분자량이 적었다.

[0265]

실시예 4.1에서 "그렐라 촉매"를 사용하여 분해된 니트릴 고무는 겔을 함유하지 않았다.

[0266]

실시예 5.1 (본 발명에 따름)

"59.5 ppm의 루테늄 및 2.0 phr의 1-헥센을 사용하는 "그렐라 촉매"

NBR		"그렐라 촉매" (MW: 671.13 g/mol)			1-헥센		온도
양 [g]	양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	양 [g]	양 [phr]	[°C]	
40	15.8	0.04	59.5	0.8	2.0	23	

분석 데이터	"그렐라 촉매"/반응 시간 [분]				
	0	30	60	185	425
M_w [kg/mol]	240	37	35	31	31
M_n [kg/mol]	100	23	22	20	20
PDI	2.4	1.61	1.59	1.50	1.55

[0267]

[0268]

실시예 5.2 (본 발명에 따름)

59.6 ppm의 루테늄과 2.0 phr의 1-헥센을 사용하는 "그루브스 II 촉매"

NBR		"그루브스 II 촉매"			1-헥센		온도
양 [g]	양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	양 [g]	양 [phr]	[°C]	
40	20.0	0.05	59.6	0.8	2.0	23	

분석 데이터	"그루브스 II 촉매"/반응 시간 [분]				
	0	30	60	185	425
M_w [kg/mol]	240	185	165	77	60
M_n [kg/mol]	100	84	78	38	35
PDI	2.4	2.13	2.11	2.03	1.71

[0269]

[0270] 실시예 5.1 및 5.2에서 평균 분자량 M_w 및 M_n 을 비교하면, 동일한 루테늄 양 (60 ppm) 및 동일한 1-헥센의 양 (2 phr)에서, "그렐라 촉매"의 활성이 "그루브스 II 촉매"의 활성보다 상당히 높다는 것을 알 수 있다. "그렐라 촉매"를 사용하는 경우에 M_w 및 M_n 의 최종값은 약 185 분 후에 얻어졌지만, "그루브스 II 촉매"를 사용하는 경우에는 반응 시간이 425 분이 지나도록 복분해가 완결되지 못했다. 각각의 경우, 동일한 반응 시간에서는 "그렐라 촉매"가 "그루브스 II 촉매" 보다 분자량이 적었다.

[0271] 실시예 5.1에서 "그렐라 촉매"를 사용하여 분해된 니트릴 고무는 겔을 함유하지 않았다.

[0272] 실시예 6

[0273] 1-헥센을 첨가하지 않은 경우에 "호베이다 촉매"와 "그루브스 II 촉매"의 활성 비교

[0274] 실시예 6.1 및 6.2에서, 루테늄 함량 60 ppm에서 "호베이다 촉매"의 활성을 "그루브스 II 촉매"의 활성과 비교하였다. 이 활성 비교는 1-헥센을 사용하지 않고 행하였다.

[0275] 실시예 6.1 (본 발명에 따름)

1-헥센의 첨가없이 59.3 ppm의 루테늄을 사용하는 "호베이다 촉매"

NBR	"호베이다 촉매"			1-헥센		온도 [°C]
	양 [g]	양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	양 [g]	
40	14.7	0.0368	59.3	0	0	23

분석 데이터	"호베이다 촉매"/반응 시간 [분]				
	0	30	60	185	425
M_w [kg/mol]	240	149	143	132	108
M_n [kg/mol]	100	66	63	62	54
PDI	2.4	2.26	2.27	2.13	2.00

[0276]

[0277] 실시예 6.2 (비교용)

1-헥센의 첨가없이 59.6 ppm의 루테늄을 사용하는 "그루브스 II 촉매"

NBR	"그루브스 II 촉매"			1-헥센		온도 [°C]
	양 [g]	양 [mg]	양 [phr]	Ru [ppm]	양 [g]	
40	20.0	0.05	59.6	0	0	23

분석 데이터	"그루브스 II 촉매"/반응 시간 [분]				
	0	30	60	185	425
M_w [kg/mol]	240	206	-	173	158
M_n [kg/mol]	100	92	-	74	75
PDI	2.4	2.24	-	2.34	2.11

[0278]

[0279] 실시예 6.1 및 6.2에서 평균 분자량 M_w 및 M_n 을 비교하면, 1-헥센을 첨가하지 않고 상당량의 루테늄 (약 60 ppm)에서, "호베이다 촉매"의 활성이 "그루브스 II 촉매"의 활성보다 높다는 것을 알 수 있다. "호베이다 촉매"를 사용하는 경우, 평균 분자량 M_w 및 M_n 은 동일한 반응 시간에서 "그루브스 II 촉매"를 사용한 경우보다 적었다.

[0280] 실시예 6.1에서 1-헥센을 첨가하지 않고 "호베이다 촉매"를 사용하여 수득한 분해된 니트릴 고무는 겔을 함유하지 않았다.

발명의 효과

[0281]

본 발명에 따른 화학식 1의 촉매를 사용함으로써, 겔을 형성하지 않으면서 동시에 종래의 복분해 촉매의 활성보다 높은 활성으로 니트릴 고무를 복분해시킬 수 있다. 이에 따라, 복분해 반응 속도가 향상되고, 니트릴 고무의 분자량이 감소한다.