

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C08F 8/04, C08C 19/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/28357 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07715 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. November 1998 (30.11.98) (30) Prioritätsdaten: 197 53 302.7 1. Dezember 1997 (01.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEUBE, Hartmann, F. [DE/DE]; Marschnerstrasse 12, D-67061 Ludwigshafen (DE). SCHMIDT-THÜMMES, Jürgen [DE/DE]; Mainstrasse 7, D-67141 Neuhofen (DE). ZELLER, Edgar [DE/DE]; Kniebisstrasse 18, D-68163 Mannheim (DE). MAAS, Heiko [DE/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, Postfach 21 11 60, D-67011 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF ETHYLENE UNSATURATED DOUBLE BONDS IN POLYMERIZATES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HYDRIERUNG VON ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN DOPPELBINDUNGEN IN POLYMERISATEN (57) Abstract The invention relates to a method for selective hydrogenation of ethylene unsaturated double bonds in polymerizates (P), whereby the polymerizates (P) are reacted with hydrogen in the presence of at least one hydrogenating catalyst, said catalyst being selected from salts and complex compounds of rhodium and/or ruthenium, in an aqueous dispersion of the polymerizates (P) that does not contain more than 20 volume percent of an organic solvent. The invention also relates to the hydrogenated polymerizate dispersions obtained according to the inventive method and to the polymerizates obtained from said polymerizate dispersions. In addition, the invention also relates to aqueous polymerizate dispersions containing polymers (P') which have the structure elements (I), (II) and (III) in accordance with claim 10 and have optional structure elements (IV) and/or (V) in accordance with claim 11. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Polymerisaten (P), wobei man die Polymerisate (P) mit Wasserstoff in Gegenwart wenigstens eines Hydrierkatalysators, ausgewählt unter Salzen und Komplexverbindungen des Rhodiums und/oder Rutheniums in einer wässrigen Dispersion der Polymerisate (P), die nicht mehr als 20 Vol.-% eines organischen Lösungsmittels enthält, durchführt. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die nach diesem Verfahren erhältlichen, hydrierten Polymerisatdispersionen, und die daraus erhältlichen Polymerisate. Die vorliegende Erfindung betrifft auch wässrige Polymerisatdispersionen, enthaltend Polymere (P'), die Strukturelemente (I), (II) und (III) gemäss Anspruch 10 und gegebenenfalls Strukturelemente (IV) und/oder (V) gemäss Anspruch 11 aufweisen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur selektiven Hydrierung von ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Polymerisaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Polymerisaten durch Umsetzung der Polymerisate mit Wasserstoff in Gegenwart wenigstens eines Hydrierkatalysators, ausgewählt unter Salzen und Komplexverbindungen des Rhodiums und/oder des Rutheniums.

Die Hydrierung ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen stellt ein wichtiges Verfahren zur Derivatisierung von Polymerisaten, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, dar. Eine Reihe derartiger Polymerisate werden in großtechnischem Maßstab hergestellt. Hier seien beispielhaft Polymerisate auf der Basis von Butadien und/oder Isopren genannt. Die in diesen Polymerisaten enthaltenen ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen sind Ausgangspunkte für Alterungsprozesse, wie sie unter Einwirkung von Licht, Sauerstoff und/oder Temperatur auftreten können. Derartige Alterungsprozesse haben oftmals, abhängig vom Grad der Belastung, eine dramatische Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Polymerisate bzw. der aus den Polymerisaten hergestellten Erzeugnisse sowie auffällige und störende Verfärbungen zu Folge. Durch Hydrierung der Doppelbindungen sollten sich derartige Schwachstellen entfernen lassen. Ferner ermöglicht die Hydrierung prinzipiell die Bereitstellung von Polymerklassen, die neu oder auf anderem Wege nur sehr viel aufwendiger herstellbar sind.

Bei der Entwicklung von Hydrierverfahren für Polymerisate ist grundsätzlich zu beachten, dass die zu hydrierenden Polymerisate neben den ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen auch andere gegenüber der Hydrierung reaktive Funktionalitäten aufweisen können. Das Hydrierverfahren sollte sich daher im Regelfall durch eine hohe Selektivität hinsichtlich der zu hydrierenden Doppelbindungen auszeichnen. Ferner birgt die Hydrierung grundsätzlich die Gefahr, dass auf dem Polymer reaktive Zwischenstufen erzeugt werden, die mit noch nicht abreagierten Doppelbindungen unter Vernetzung reagieren können.

Verfahren zur Hydrierung von Polymerisaten, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, sind grundsätzlich bekannt. Eine Übersicht über derartige Verfahren geben N. T. McManus et al. (J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. (C 35(2),

1995, 239-285). Allen beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, dass die Umsetzung in einem organischen Medium durchgeführt wird. Hierzu zählt die homogene Reaktion des gelösten Polymers in Gegenwart eines homogenen gelösten Katalysators in einem organischen Lösungsmittel sowie heterogene Reaktionen von Polymeren, die in einem organischen Lösungsmittel suspendiert sind in Gegenwart homogen gelöster Katalysatoren, sowie die Hydrierung von Polymerlösungen und/oder Polymerschmelzen in Gegenwart heterogener Katalysatoren. In der Regel wird bei der Hydrierung jedoch Gelbildung beobachtet, was auf Vernetzungsreaktionen hinweist.

Aus der EP-A 588097 ist die Hydrierung von Polymerisaten auf der Basis von Butadien/Acrylnitril bekannt. Bei diesen Verfahren werden die Polymerisate als wässrige Dispersionen in wenigstens der fünffachen Menge, bezogen auf die Dispersion, eines organischen Lösungsmittels in Gegenwart von Rutheniumkatalysatoren umgesetzt. Durch Zugabe spezieller Additive wird die Bildung von vernetzten Polymeren weitgehend unterdrückt. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verwendung der großen Lösungsmittelmengen.

Grundsätzlich besteht ein großes Interesse an der Übertragung der katalytischen Hydrierung von Polymerisaten, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, auf wässrige Reaktionssysteme. So sind einige großtechnisch bedeutende Polymerisate des Butadiens kommerziell als wässrige Polymerisatdispersionen verfügbar. Ferner stellt die Verwendung von Lösungsmitteln bei der Produktion einen nicht unwesentlichen Kostenfaktor dar. Die Vermeidung von Lösungsmitteln erscheint aus arbeitshygienischen Gründen und Umweltschutzaspekten wünschenswert.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Polymerisaten bereitzustellen, das einerseits ohne die Verwendung größerer Lösungsmittelmengen auskommt und andererseits eine hohe Selektivität der Hydrierungsreaktion der ethylenischen Doppelbindung gegenüber der Hydrierung anderer Funktionalitäten oder gegenüber Vernetzungsreaktionen gewährleistet.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch ein Verfahren gelöst werden, bei dem man die Polymerisate in Gegenwart von Rhodium- und/oder Ruthenium-enthaltenden Verbindungen oder Salzen als Hydrierkatalysatoren in einer wässrigen Dispersion der Polymerisate hydriert, die kein oder nur geringe Mengen organischer Lösungsmittel enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Polymerisaten P durch Umsetzung der Polymerisate mit Wasserstoff in Gegenwart wenigstens eines Hydrierkatalysators, der
5 unter den Salzen und Komplexverbindungen des Rhodiums und/oder des Rutheniums ausgewählt ist, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Hydrierung in einer wässrigen Dispersion der Polymerisate durchführt, die nicht mehr als 20 Vol.-% eines organischen Lösungsmittels enthält.

10

Die Hydrierung von Polymerisaten in wässriger Dispersion wurde bislang für nicht möglich erachtet. Es wurde angenommen, dass die Polymerisate für eine erfolgreiche Hydrierung in gelöstem oder geschmolzenem, zumindest aber in gequollenem Zustand vorliegen
15 müssen, damit die katalytisch aktiven Spezies an die reaktiven Stellen, d. h. die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen im Polymer, gelangen können. In organischen Reaktionsmedien werden hydrophobe Polymere naturgemäß gelöst oder zumindest gequollen vorliegen, nicht aber hingegen in Wasser oder wässrigen Reakti-
20 onssystemen. Aus diesem Grunde wurde die Hydrierung von hydrophoben Polymerisaten, wie bereits erwähnt, bisher stets in einem organischen Medium oder in geschmolzenem Zustand durchgeführt.

Diese Auffassung wird unter anderem von B. Cornils, Angew. Chem.
25 107, 1995, 1709-1711 bestätigt. Dort wird ausgeführt, dass katalytische Reaktionen in Zwei-Phasen-Systemen, worin das Substrat die hydrophobe Phase bildet und der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet, an ihre Grenzen stoßen, wenn die Edukte, hier die Polymerisate, zu wenig wasserlöslich sind und damit der
30 Transfer von organischem Substrat in die wässrige Phase oder an die Grenzfläche behindert wird. Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Ruthenium- und/oder Rhodium-enthaltenden Katalysatorsysteme hingegen scheinen in der Lage zu sein, unter den Reaktionsbedingungen wenigstens teilweise in die Grenzfläche Polymerphase/
35 Wasser einzudringen oder sie zu überschreiten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können als Hydrierkatalysatoren bzw. als Katalysatorvorstufen alle Salze und/oder Komplexverbindungen des Rutheniums oder des Rhodiums eingesetzt werden, die
40 unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen, d. h. Wasserstoffpartialdruck, Reaktionstemperatur, pH-Wert der Reaktionsmischung sowie gegebenenfalls anwesende Coliganden (bzw. als Coliganden wirkende organische oder anorganische Verbindungen) zur Bildung niedermolekularer, hydrieraktiver Spezies geeignet sind.

45

Zu diesem Zweck geeignete Salze des Rhodiums und des Rutheniums sind beispielsweise deren Hydride, Oxyde, Sulfide, Nitrate, Sulfate, Halogenide, z. B. deren Chloride, Carboxylate, z. B. deren Acetate, Propionate, Hexanoate oder Benzoate, deren Salze mit

5 Sulfonsäuren sowie gemischte Salze, d. h. Salze mit verschiedenen Anionen, z. B. die Oxidchloride. Weiterhin eignen sich Salze von komplexen Ionen des Rhodiums und/oder Rutheniums, beispielsweise die Salze der Rhodium- bzw. der Rutheniumsauerstoffsäuren, die Salze von Halogenoruthenaten und Halogenorhodaten, insbesondere

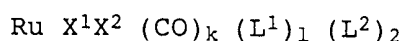
10 die Chlororuthenate und Chlororhodate, die Ammin- und Aquokomplexe der Rhodiumhalogenide und der Rutheniumhalogenide, insbesondere der Chloride, sowie die Salze von Nitroruthenaten. Beispiele für die vorgenannten Salze und komplexen Salze sind: Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(III)nitrosylchlorid, Ammoniumpentachloro-aquoruthenat(III), Hexamminruthenium(II)- und -ruthenium(III)chlorid, Dichlorobis(2,2'-dipyridyl)ruthenium(II), Tris(2,2'-dipyridyl)ruthenium(II)chlorid, Pentamminchlororuthenium(III)chlorid, Kaliumpentachloronitrosylruthenium(II), Ruthenium(IV)oxid, Tetraacetatochlorodiruthenium(II,III), Hexakisacetatotriaquo- μ -oxotriruthenium(III)acetat, Rhodium(III)chlorid,

20 Rhodium(III)hydroxyd, Rhodium(III)nitrat, Rhodium(III)sulfat, Ammoniumpentachloro-aquorhodat(III), Kaliumpentachlororhodat(III), Natriumhexachlororhodat(III), Triammintrichlororhodium(III), Triäthylendiaminrhodium(III)chlorid, Rhodium(II)acetat-Dimer, Hexakisacetatotriaquo- μ -oxotrisherhodium(III), Rhodium(IV)oxid und Kaliumhexanitrorhodat(III). Ebenfalls geeignet sind neutrale Komplexe des Rhodiums und des Rutheniums. Hierbei sei angemerkt, dass die Übergänge zwischen Salzen des Rutheniums bzw. Rhodiums sowie salzartigen und neutralen Komplexen fließend sind und die

30 vorliegende Einteilung nur ordnenden Charakter hat. Beispiele für neutrale Komplexe umfassen die 2,4-Pentandionate des Rhodiums und des Rutheniums wie Ruthenium(III)tris-2,4-pentandionat, Rhodium(I)dicarbonyl-2,4-pentandionat, Rhodium(III)tris-2,4-pentandionat, Bisethylenrhodium(I)-2,4-pentandionat und Norbornadien-

35 rhodium(I)-2,4-pentandionat, die Carbonylkomplexe des Rutheniums und des Rhodiums wie Dodecacarbonyltetrarhodium, Hexadecacarbonylrhodium, Tetracarbonyldi- μ -chlorodirhodium(I) und Dodecacarbonyltriruthenium.

40 Weiterhin sind Komplexe des Rutheniums der allgemeinen Formel



mit phosphororganischen Verbindungen geeignet, worin

- X¹ und X² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlorid, das Anion einer Carbonsäure, z. B. Acetat, Benzoat oder Hexanoat oder einer Sulfonsäure, z. B. Phenylsulfonat, Acetylacetonat, Phenyl, das gegebenenfalls substituiert ist, stehen,
- 5
- k und l unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 stehen, mit der Massgabe, dass $k + l = 1$ oder 2 ist,
- 10 L¹ ausgewählt ist unter Carbonyl, Pyridin, Benzonitril, Dibenzophosphol, Cycloolefinen und einem Liganden der allgemeinen Formel PR₃, worin
- 15 R für Alkyl, Alkyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Aryl, vorzugsweise Phenyl, das gegebenenfalls auch substituiert sein kann, und Aryloxy, und
- L² für PR₃ und (L²)₂ auch für R₂P-A-PR₂ stehen kann, worin R die oben genannte Bedeutung aufweist und A für Alkylen oder Arylen steht.
- 20

In diesem Zusammenhang steht Alkyl sowohl für lineares, als auch verzweigtes Alkyl, das vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, z. B. Methyl,

25 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl und n-Decyl. Alkyloxy steht in der Regel für C₁-C₁₂-Alkyloxy und vorzugsweise C₁-C₄-Alkyloxy, z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, 2-Butyloxy, tert.-Butoxy, n-Hexyloxy, 2-Ethylhexyloxy. Der Alkylrest kann

30 ferner Hydroxy- oder Aminofunktionen aufweisen oder durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Iminogruppen unterbrochen sein. Beispiele für derartige Reste sind 2-Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, 2-Aminoethyl, 5-Hydroxy-3-oxopentyl. Aryl steht beispielsweise für Phenyl oder Naphthyl, die einen oder

35 mehrere Substituenten aufweisen können. Geeignete Substituenten sind Halogen, z. B. Chlorid, Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, Alkyloxy, insbesondere C₁-C₄-Alkyloxy und Hydroxy, das gegebenenfalls auch ethoxyliert sein kann. Bevorzugtes Aryl ist Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl, p-tert.-Butylphenyl und p-Hy-

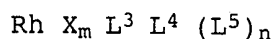
40 droxyphenyl, das auch ethoxyliert sein kann (EO-Grad 1 bis 50). Alkylen steht vorzugsweise für 1,2-Ethylen oder 1,2- bzw. 1,3-Propylen, die gegebenenfalls substituiert sind und/oder Teil eines Carbocyclus oder eines Heterocyclus sind. Arylen umfasst insbesondere o-Phenylen, o,o-Diphenylen und (o,o-Diphenylen)me-

45 than.

Beispiele für Liganden PR_3 sind Triphenylphosphin, Triisopropylphosphin, Tris-n-butylphosphin, Tris-n-octylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Trisanisylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Triethylphosphit und Tri-n-butylphosphit.

5

Weiterhin eignen sich als Hydrierkatalysatoren Rhodiumphosphinkomplexe der allgemeinen Formel



10

worin

X für Halogenid, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, das Anion einer Carbonsäure, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonat, Hydrid oder das Diphenyltriazinanion steht,

15

L^3 , L^4 und L^5 unabhängig voneinander für CO, Olefine, Cycloolefine, Dibenzophosphol, Benzonitril, PR_3 oder $R_2P-A-PR_2$ stehen,

20 m für 1 oder 2 und n für 0, 1 oder 2 stehen,

mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Liganden L^3 , L^4 und L^5 für eine der oben genannten phosphorenhaltenden Liganden der allgemeinen Formel PR_3 oder $R_2P-A-PR_2$ steht.

25

X steht vorzugsweise für Hydrid, Chlorid, Bromid, Acetat, Tosylat, Acetylacetonat oder das Diphenyltriacinanion, insbesondere für Hydrid, Chlorid oder Acetat.

30 Beispiele für geeignete Phosphinkomplexe des Rutheniums bzw. des Rhodiums sind: Carbonylchlorohydridobis(tricyclohexylphosphin)ruthenium(II), Carbonylchlorohydridobis(triisopropylphosphin)ruthenium(II), Carbonylchlorohydridobis(triphenylphosphin)ruthenium(II), Carbonylchlorostyrylbis(tricyclohexylphosphin)ruthenium(II), Carbonylchlorostyrylbis(triisopropylphosphin)ruthenium(II), Carbonylchlorobenzoatobis(triphenylphosphin)ruthenium(II), Dichlorotris(triphenylphosphin)ruthenium(II), Bis(triphenylphosphin)rutheniumdicarbonylchlorid, Acetatohydridotris(triphenylphosphin)ruthenium(II), Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I), Hydridotetrakis(triphenylphosphin)rhodium(I), Hydridotris(dibenzophosphol)rhodium(I).

Die Hydrieraktivität der oben genannten Ruthenium- und Rhodiumsalze sowie der Komplexverbindungen kann grundsätzlich durch Zugabe von phosphorenhaltenden Verbindungen, die zur Ausbildung wenigstens einer koordinativen Bindung zwischen dem Phosphoratom

45

- und dem Übergangsmetall in der Lage sind, gesteigert werden. Beispiele für geeignete phosphorenhaltende Verbindungen sind die oben genannten Verbindungen der allgemeinen Formel PR_3 und $R_2P-A-PR_2$ sowie ferner Trifluorphosphan, Dibenzophosphol etc. Derartige Verbindungen können auch dahingehend modifiziert sein, daß sie noch weitere zur Koordination mit dem Metallatom geeignete Atome oder Atomgruppen, wie Amino- oder Iminogruppen, z. B. Oxazolin und Imidazolin-Gruppen, aufweisen. Die Wirkungsweise derartiger phosphorenhaltender Verbindungen ist vermutlich so zu erklären, daß sie die Bildung hydrieraktiver Spezies aus dem jeweils eingesetzten Ruthenium- oder Rhodiumprecursor unterstützen. Bevorzugte phosphorenhaltende Verbindungen sind die oben genannten Verbindungen der allgemeinen Formel PR_3 oder $R_2P-A-PR_2$.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Hydrierkatalysatoren Salze und/oder Komplexverbindungen des Rutheniums eingesetzt. Diese werden vorzugsweise mit den oben genannten phosphorenhaltenden Verbindungen, insbesondere mit Verbindungen der allgemeinen Formel PR_3 und/oder $R_2P-A-PR_2$
- 20 eingesetzt. In diesem Fall werden die phosphorhaltigen Verbindungen insbesondere ausgewählt unter Triisopropylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tris-n-octylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin, Trisanisylphosphin und Tris(p-tolyl)phosphin.
- 25 Bei einer speziellen Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird ein Katalysatorsystem eingesetzt, das wenigstens eines der oben genannten Pentandionate des Rutheniums, insbesondere Ruthenium(III)tris-2,4-pentandionat und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel PR_3 und/oder $R_2P-A-PR_2$, insbesondere Triisopropylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tricyclohexylphosphin und/oder
- 30 Triphenylphosphin umfasst.

- Das molare Verhältnis von phosphorenhaltender Verbindung zu Metallatom liegt in der Regel im Bereich von 1:2 bis 40:1, vorzugsweise 1:1 bis 20:1 und im Falle einer Kombination eines Rutheniumpentandionats mit einer phosphorenhaltenden Verbindung im Bereich von 1:2 bis 20:1, vorzugsweise 2:1 bis 10:1. Vorzugsweise werden derartige Katalysatorsysteme vor ihrem Einsatz in der Hydrierungsreaktion durch Zusammenmischen der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, z. B. auf 50 bis 150 °C, in einem geeigneten Lösungsmittel und gegebenenfalls unter Wasserstoffdruck, z. B. 1 bis 20 bar, hergestellt. Als Lösungsmittel kommen z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Chlorbenzol, Anisol, Cumol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran,
- 45 Dioxan, Amide wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropa-

nol, n-Butanol, tert.-Butanol oder Ketone, wie Aceton oder Methyläthylketon, in Frage.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydrierverfahren kommen
5 prinzipiell alle wässrigen Dispersionen von Polymerisaten mit
ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Betracht. Hierzu
zählen sowohl Dispersionen, die durch radikalische Polymerisation
von wässrigen Monomeremulsionen hergestellt werden (Primärdisper-
sionen), als auch solche, deren Polymerisate auf anderem Wege
10 hergestellt werden und anschließend in eine wässrige Dispersion
überführt werden (Sekundärdispersionen). Der Begriff Polymerisat-
dispersion umfasst grundsätzlich auch Dispersionen von Mikrokap-
seln.

15 Geeignete Polymerisate P, die ethylenisch ungesättigte Doppelbin-
dungen enthalten sind Homo- oder Copolymerisate konjugierter
Diene, die in der Regel 10 bis 100 Gew.-% wenigstens eines konju-
gierten Diens als Monomer (a) enthalten. Geeignete Dien-Monomere
(a) umfassen beispielsweise Butadien, Isopren, Chloropren, 1-Me-
20 thylbutadien, 2,3-Dimethylbutadien, 2-(Tri-C₁-C₄-alkyl)silylbuta-
dien, wie 2-Triethylsilyl-1,3-butadien, und deren Mischungen. Be-
vorzugte Monomere (a) sind Butadien und Isopren, insbesondere
Butadien.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße
Verfahren für die Hydrierung von Polymerisaten P eingesetzt, die
aus wenigstens einem konjugierten Dien als Monomer (a) und wenig-
stens einem weiteren, mit dem Dien copolymerisierbaren Monomer
(b) aufgebaut sind. Derartige Copolymere sind in der Regel aus 10
30 bis 99 Gew.-%, insbesondere 20 bis 95 Gew.-% Monomeren (a) und 1
bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% Monomeren (b) aufge-
baut.

Geeignete Monomere (b) sind beispielsweise Olefine, z. B. Ethy-
35 len, Propylen, vinylaromatische Monomere, z. B. Styrol, α -Methyl-
styrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinylester aliphatischer
oder verzweigter C₁-C₁₈-Monocarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinyl-
propionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vi-
nyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinyl Laurat und Vinylstearat,
40 Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden ethylenischen
ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acryl-
säure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure,
mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbeson-
dere 1 bis 4 C-Atomen aufweisenden Alkanolen wie z. B. Methanol,
45 Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobuta-
nol, tert.-Butanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, oder C₅-C₁₀-Cyclo-
alkanolen wie Cyclopentanol oder Cyclohexanol und hierunter be-

sonders bevorzugt die Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure, z. B. Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und tert.-Butylacrylat. Weiterhin kommen als Monomere (b) ethylenisch ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril oder Methacrylnitril in Betracht. Bevorzugte Monomere (b) sind Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril.

Neben den Monomeren (a) und (b) können die zu hydrierenden Polymerisate P auch modifizierende Monomere (c) in einpolymerisierter Form enthalten. Die Polymerisate P können in der Regel bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere (a), (b) und (c), derartige modifizierende Monomere (c) einpolymerisiert enthalten. Zu den modifizierenden Monomeren (c) zählen Monomere (c'), die eine erhöhte Wasserlöslichkeit (z. B. > 60 g/l bei 25 °C und 1 bar) aufweisen. Die Monomere (c') umfassen z. B. die vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, die Amide der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid und Methacrylamid, die N-Alkylolamide der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid, die Hydroxyalkylester der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. 2-Hydroxyethylacrylat und -methacrylat, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Alkalimetallsalze, z. B. Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, ferner N-Vinyl lactam, z. B. N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam. Derartige Monomere (c') werden in der Regel in untergeordnetem Maße, d. h. < 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere (a), (b) und (c), vorzugsweise \leq 10 Gew.-%, beispielsweise in Mengen von bis zu 0,1 bis 10 Gew.-% und speziell 0,5 bis 8 Gew.-%, eingesetzt.

Weiterhin umfassen die Monomere (c) auch Monomere (c''), die wenigstens zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z. B. die Diester zweiwertiger Alkohole mit ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren. Beispiele hierfür sind Alkylenglykoldiacrylate und Dimethacrylate wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, weiterhin Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat und -methacrylat, Tricyclodeceny lacrylat und -methacrylat, N,N'-Divinylimidazol-2-on oder Triallylcyanurat. Derartige Monomere werden, so-

fern erwünscht in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere (a) + (b) + (c) eingesetzt

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen insbesondere bei der Hydrierung von Polymerisatdispersionen zum Tragen, die Monomere (b) und/oder (c) einpolymerisiert enthalten, die funktionelle Gruppen aufweisen, welche grundsätzlich einer Hydrierung zugänglich sind. Hierzu zählen insbesondere Monomere mit Carbonylgruppen, Nitrilgruppen und/oder Arylgruppen, z. B. Phenylgruppen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens betreffen die Hydrierung von Polymerisatdispersionen, deren Polymerisate P im Wesentlichen aus Butadien und/oder Isopren, insbesondere Butadien als alleinigem Monomer (a), und aus Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Isobuten und/oder (Meth)acrylsäurealkylestern als Monomeren (b) aufgebaut sind.

Bevorzugte Monomerkombinationen (a)/(b) sind Butadien und/oder Isopren mit Styrol und/oder α -Methylstyrol, Butadien mit Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, Butadien und Isopren mit Acrylnitril und/oder Methacrylnitril; Butadien mit Acrylnitril und Styrol; Butadien mit Isobuten; Butadien mit (Meth)acrylsäurealkylestern.

Eine spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Hydrierung von Polymerisatdispersionen, deren Polymerisate P im Wesentlichen aufgebaut sind aus

- 30 - 20 bis 95 Gew.-% Monomeren (a), ausgewählt unter Butadien und Isopren, und
- 5 bis 80 Gew.-% Monomeren (b), ausgewählt unter Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril,

wobei die Anteile der Monomere (a) und (b) sich zu 100 Gew.-% addieren. Selbstverständlich können derartige Polymerisate modifizierende Monomere (c) in den oben bezeichneten Mengen einpolymerisiert enthalten, und zwar vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere (a), (b) und (c). Bevorzugte Monomere (c) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid.

Die Herstellung derartiger Polymerisate P ist dem Fachmann bekannt und kann grundsätzlich durch anionische, radikalische oder Ziegler-Natta-Polymerisation in Lösung, in Substanz, in Suspension oder in Emulsion durchgeführt werden. Je nach Reaktionstyp

liegen die konjugierten Diene 1,4-polymerisiert und/oder 1,2-polymerisiert vor. Für das erfindungsgemäße Hydrierverfahren werden vorzugsweise Polymerisate eingesetzt, die durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation der vorgenannten Monomere (a) und gegebenenfalls (b) und/oder (c) (einschließlich Mini- und Mikroemulsionspolymerisation) hergestellt wurden. Diese Verfahren sind dem Fachmann hinreichend bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben, beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. A21., S. 373-393. In der Regel werden solche Polymerisate in Gegenwart von Radikalinitiatoren und gegebenenfalls oberflächenaktiven Substanzen wie Emulgatoren und Schutzkolloiden (s. beispielsweise Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 192-208) hergestellt.

Geeignete radikalische Polymerisationsinitiatoren umfassen organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Benzoylhydroperoxid, Diisopropylbenzoylperoxid, anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid, Salze der Peroxomono- und/oder Peroxodischwefelsäure, insbesondere die Ammonium- und/oder Alkalimetallperoxidisulfate (Persulfate), sowie Azoverbindungen, wobei die Persulfate besonders bevorzugt sind. Bevorzugt sind auch kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z. B. tert.-Butylhydroperoxid und das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure (als elektrolytfreies Redoxinitiatorsystem), und kombinierte Systeme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, enthalten, z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriumbisulfit und anstelle von Wasserstoffperoxid auch tert. Butylhydroperoxid, Alkalimetallperoxidisulfate und/oder Ammoniumperoxidisulfat eingesetzt werden können. Anstelle eines wasserlöslichen Eisen(II)-Salzes kann auch eine Kombination aus wasserlöslichen Fe/V-Salzen eingesetzt werden.

Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

Gegebenenfalls kann die Monomermischung in Gegenwart von üblichen Polymerisationsreglern, wie Mercaptanen, z. B. tert.-Dodecylmercaptan, polymerisiert werden. Diese werden dann in einer Menge

von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, verwendet.

Hinsichtlich der verwendbaren Emulgatoren bestehen keine besondere
5 ren Einschränkungen. Bevorzugt sind neutrale Emulgatoren wie ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₉) oder ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest C₈ bis C₃₆) und/oder anionische Emulgatoren wie die Alkali- und Ammoniumsalze von Fettsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis
10 C₂₄), Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₂₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₈ bis C₂₂) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₀), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₈ bis C₂₂) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₄ bis C₁₈). Als anioni-
15 sche Emulgatoren kommen weiterhin Alkali- oder Ammoniumsalze von Mono- oder Di-C₄-C₂₄-alkylderivaten des Bis(phenylsulfonsäure)ethers in Frage, z. B. technische Gemische, die 50 bis 80 % des monoalkylierten Produkts enthalten. Derartige Emulgatoren sind aus der US-A 4 269 749 bekannt, die technischen Gemische
20 sind beispielsweise unter der Bezeichnung Dowfax®2A1 (Dow Chemical) im Handel erhältlich.

Besonders bevorzugt sind die Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze, insbesondere die Natriumsalze von Alkylarylsulfonsäuren,
25 Alkylsulfonsäuren, (z. B. sulfoniertes C₁₂-C₁₈-Paraffin; als Emulgator K30 der Bayer AG im Handel), Alkylsulfaten (z. B. Natriumlaurylsulfonat als Texapon®K12 von der Firma Henkel im Handel) und von den Schwefelsäurehalbestern ethoxilierter Alkanole (z. B. sulfatiertes Ethoxilat des Laurylalkohols mit 2 bis 3 EO-Einheiten;
30 als Texapon®NSO der Henkel KGaA im Handel). Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind die Natrium- oder Kaliumsalze von Fettsäuren (C₁₂-C₂₃-Alkylreste), z. B. Kaliumoleat. Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag,
35 Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208. Anstelle von oder im Gemisch mit Emulgatoren können aber auch konventionelle Schutzkolloide wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder amphiphile Blockpolymere mit kurzen hydrophoben Blöcken zur Co-Stabilisierung eingesetzt werden. In der Regel wird die verwendete Menge an
40 Emulgatoren, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, 5 Gew.-% nicht überschreiten.

Die radikalische Polymerisationsreaktion kann in Gesamtansatzvorlage (Batch-Verfahren) durchgeführt werden, vorzugsweise wird jedoch,
45 insbesondere im technischen Maßstab, nach dem Zulaufverfahren gearbeitet. Hierbei wird die überwiegende Menge (in der Regel 50 bis 100 Gew.-%) der zu polymerisierenden Monomeren dem Polyme-

risationsgefäß gemäß dem Fortschreiten der Polymerisation der bereits im Polymerisationsgefäß befindlichen Monomeren zugesetzt. Das radikalische Initiatorsystem kann hierbei sowohl vollständig im Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines
5 Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise der Polymerisationsreaktion zugeführt werden. Im einzelnen hängt dies in bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird das
10 Initiatorsystem nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Vorzugsweise wird die Polymerisationsreaktion in Gegenwart einer wässrigen Polymerisatdispersion als Polymersaat (Saat-Latex)
15 durchgeführt. Derartige Verfahren sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der DE-A 42 13 967, DE-A 42 13 968, EP-A 567 811, EP-A 567 812 oder EP-A 567 819 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Grundsätzlich kann die Saat je nach gewünschter Eigenschaft vorgelegt oder während
20 der Polymerisation kontinuierlich oder stufenweise zugegeben werden. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation mit vorgelegter Saat. Die Menge an Saatpolymer liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomere a) bis d). Vorzugs-
25 weise weisen die Polymerisatteilchen des verwendeten Saatlatex gewichtsmittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 10 bis 100 nm, vorzugsweise 20 bis 60 nm und insbesondere etwa 30 nm auf. Vorzugsweise wird eine Polystyrolsaat verwendet.

30 Die Polymerisationsreaktion wird vorzugsweise unter Druck durchgeführt. Die Polymerisationsdauer kann in einem weiten Bereich variieren. Sie liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 15 Stunden, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 10 Stunden. Auch die Polymerisationstemperatur ist in einem weiten Bereich variabel. Sie
35 beträgt, je nach verwendetem Initiator, etwa 0 bis 110 °C.

Die auf diese Weise hergestellten Polymerisatdispersionen weisen in der Regel Feststoffgehalte bis zu 75 Gew.-% auf. Von besonderer Bedeutung sind Polymerisatdispersionen mit Feststoffgehalten
40 von 40 bis 70 Gew.-%. Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Hydrierverfahren können die Dispersionen mit diesen Feststoffgehalten eingesetzt werden. Gegebenenfalls müssen die Dispersionen jedoch zuvor auf einen geeigneten Feststoffgehalt verdünnt werden. Bevorzugt liegt der Feststoffgehalt der im Verfahren eingesetzten
45 Dispersion im Bereich von 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

Die in den Polymerisattdispersionen in der Regel noch enthaltenen oberflächenaktiven Substanzen sowie weitere Stoffe, die beispielsweise bei Emulsionspolymerisationen als übliche Polymerisationshilfsmittel verwendet werden, wirken sich im erfindungsgemä-

5 Ben Hydrierverfahren nicht störend aus. Es empfiehlt sich jedoch die Polymerisattdispersionen vor der Hydrierung zuvor chemisch oder physikalisch zu desodorieren. Eine physikalische Desodorierung durch Abstreifen der Restmonomere mittels Wasserdampf ist beispielsweise aus der EP-A 584 458 bekannt. Die EP-A 327 006

10 wiederum empfiehlt die Anwendung konventioneller Destillationsverfahren. Die chemische Desodorierung erfolgt vorzugsweise durch eine sich an die Hauptpolymerisation anschließende Nachpolymerisation. Derartige Verfahren werden beispielsweise in der DE-A 383 4734, der EP-A 379 892, der EP-A 327 006, der DE-A 44 19 518,

15 der DE-A 44 35 422 sowie der DE-A 44 35 423 beschrieben.

Die Durchführung der erfindungsgemäßen Hydrierung erfolgt in der Regel so, dass man einen der obengenannten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Coli-

20 ganden, beispielsweise die obengenannten phosphorenhaltenden Verbindungen, gegebenenfalls gelöst in einem organischen Lösungsmittel, zu der Polymerisattdispersion gibt. Gegebenenfalls stellt man die Dispersion durch Verdünnen mit Wasser oder einer Wasser-Emulgator-Mischung oder mit einem mit Wasser mischbaren organi-

25 schen Lösungsmittel auf einen geeigneten Feststoffgehalt ein. Dann stellt man den gewünschten Wasserstoffdruck ein und erhitzt auf eine geeignete Reaktionstemperatur. Hierbei kann man z. B. so vorgehen, dass man zuerst nach Zugabe des Katalysators zu der Dispersion einen geringeren Wasserstoffüberdruck einstellt, dann

30 den Reaktionsansatz auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt und dann den für die Reaktion erforderlichen Wasserstoffüberdruck einstellt. Es ist oftmals zweckmäßig, zuvor das Reaktionsgefäß mit einem inerten Gas, beispielsweise Stickstoff, zu spülen.

35 Geeignete Lösungsmittel zum Verdünnen umfassen insbesondere die obengenannten C₁-C₄-Alkanole, Ketone wie Aceton und Ethylmethylketon, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan oder Amide wie N,N-Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon. Der Lösungsmittelgehalt der zu hydrierenden Polymerisattdispersion wird jedoch

40 in der Regel 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion nicht überschreiten. Vorzugsweise wird die wässrige Polymerisattdispersion, sofern erforderlich ausschließlich mit Wasser oder einer Wasser-Emulgator-Mischung verdünnt.

Es erweist sich jedoch oftmals als zweckmäßig, insbesondere bei Verwendung von Coliganden wie den obengenannten phosphorenthaltenden Verbindungen, die jeweils gewünschte Ruthenium- und/oder Rhodiumverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Coli-
5 ganden zu vereinigen (s. o.), und die hierbei erhaltene Lösung oder Suspension, der Polymerisatdispersion zuzugeben. Gegebenenfalls wird diese Lösung bzw. Suspension, bevor sie zur Polymerisatdispersion gegeben wird, mit Wasserstoff oder einem anderen Reduktionsmittel, z. B. mit Wasserstoff bei Drücken im Bereich
10 von 1 bis 20 bar und Temperaturen im Bereich von 50 bis 150 °C umgesetzt, wobei die katalytisch aktive Spezies gebildet wird. Die Aktivierung kann auch in situ, d. h. in der Polymerisatdispersion erfolgen.

15 Die Hydrierung erfolgt in der Regel bei einem Partialdruck des Wasserstoffs im Bereich von 0,5 bis 600 bar, vorzugsweise 50 bis 400 bar, insbesondere 100 bis 300 bar. Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel im Bereich von 20 bis 250 °C, vorzugsweise 50 bis 200 °C, insbesondere 100 bis 180 °C. Jenach Art des Katalysatorsystems und dem gewünschten Umsatz werden Katalysatormengen im
20 Bereich von 1 bis 1000 ppm Ruthenium und/oder Rhodium, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu hydrierenden Polymerisatdispersion, vorzugsweise 5 bis 500 ppm eingesetzt. Die Reaktionsdauer liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 30 Stunden, vorzugsweise 2 bis
25 25 Stunden und insbesondere 3 bis 20 Stunden.

Die Reaktion kann je nach gewünschter Eigenschaft des hydrierten Polymers bis zu einem bestimmten Umsatz geführt werden, der in bekannter Weise durch Wahl der Reaktionsparameter wie Wasser-
30 stoffdruck und Temperatur sowie Art und Menge des eingesetzten Katalysatorsystems eingestellt werden kann. Eine Umsatzbestimmung kann beispielsweise IR-spektrometrisch durch Kontrolle der für ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen typischen Banden im Bereich von 900 bis 1000 cm^{-1} erfolgen.

35 Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hydrierten Polymerisatdispersionen zeichnen sich dadurch aus, dass die ethylenischen Doppelbindungen der in ihnen enthaltenen Polymerisaten P selektiv auch in Gegenwart anderer hydrieraktiver Doppelbindungen, bei-
40 spielsweise aromatische C-C-Doppelbindungen, Carbonylgruppen, Nitrilfunktionen etc., hydriert worden sind.

Die so erhältlichen Polymerisatdispersionen sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die aus ihnen er-
45 hältlichen Polymerisate, die in bekannter Weise aus den Dispersionen gewonnen werden (s. u.) und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, zeichnen sich durch eine hohe, im Ver-

gleich mit den nicht-hydrierten Grunddispersionen deutlich verbesserte Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen wie Licht, Sauerstoff und/oder erhöhter Temperatur aus. Dies prädestiniert die erfindungsgemäßen Polymerisate für den Einsatz in Außenanwendungen, beispielsweise als Bindemittel für Dispersionsfarben und Beschichtungsmassen, als Ausrüstung für Textilien, Leder und Papier.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Hydrierung wässriger Dispersionen von Styrol-Butadien-Polymeren. Polymerisatdispersionen, die Butadien und Styrol in einpolymerisierter Form enthalten, werden vorzugsweise durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt und sind wichtige großtechnische Produkte. Sie sind in vieler Hinsicht Polymerisaten auf der Basis Styrol/Butylacrylat vergleichbar, wobei das einpolymerisierte Butadien die Rolle des "weichmachenden" Butylacrylats übernimmt. Zwar besitzt Butadien gegenüber Butylacrylat einen beträchtlichen Kostenvorteil, da ersteres direkt aus dem C₄-Schnitt des Steamcrackers abgetrennt werden kann, wohingegen letzteres in wenigstens zwei Schritten ausgehend von Steamcrackerprodukten hergestellt werden muss, jedoch weisen andererseits butadienenthaltende Polymerisate die oben aufgeführten Nachteile hinsichtlich ihrer Witterungsbeständigkeit auf, so dass ihre Anwendungsmöglichkeiten bisher stark eingeschränkt waren.

Das erfindungsgemäße Hydrierungsverfahren führt bei den vorgenannten Polymeren auf der Basis von Butadien/Styrol überraschenderweise zu Polymeren P', die hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften den nicht hydrierten Polymerisaten wenigstens vergleichbar, wenn nicht gar überlegen sind und eine deutlich geringere Empfindlichkeit gegenüber Umweltbedingungen aufweisen. Sowohl die hydrierten Polymerisatdispersionen als auch die darin enthaltenen Polymere P' sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die Polymere P' können in bekannter Weise durch Entfernung des Wassers und von gegebenenfalls vorhandenen Lösungsmitteln, z. B. durch Fällung und Filtration, durch Trocknung wie Sprüh- oder Gefriertrocknung oder in Verdampfungsextrudern, aus den wässrigen Dispersionen gewonnen werden.

Die erfindungsgemäß hydrierten Polymere P', die ausgehend von Polymerisaten P auf der Basis von Styrol und/oder α -Methylstyrol als Monomere (a) und Butadien und/oder Isopren als Monomere (b) erhältlich sind, sind im Wesentlichen aus Struktureinheiten I, II und III

45

V kann bis zu 40 mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl der Struktureinheiten I, II und III, z. B. 0,5 bis 35 mol-%, betragen.

Die hydrierten Polymere P' zeichnen sich durch eine hohe Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen, beispielsweise eine niedrige Vergilbungs- und Versprödungsneigung aus. Darüber hinaus zeichnen sich die Polymere P' durch eine gegenüber den nicht-hydrierten Polymerisate P verbesserte Reißfestigkeit und eine erhöhte Reißdehnung aus. Ein unerwünschter Molekulargewichtsaufbau durch Ver-
10 netzung im Verlaufe der Hydrierung wurde ebensowenig beobachtet wie die Hydrierung der Phenylgruppen in derartigen Polymerisaten.

Die Polymere P' bzw. ihre Dispersionen können beispielsweise als
15 Bindemittel für Dichtungs- oder Beschichtungsmassen, beispielsweise in Dispersionsfarben, in Kunststoffputzen, speziell für Außenanwendungen, ferner als Haftkleber, als kautschukelastische Komponente in Formmassen eingesetzt werden.

20 Beispiele

I. Ausgangsdispersionen D1 und D2

Dispersion D1: Eine Monomeremulsion aus 28 kg Butadien, 9,2 kg
25 Styrol und 8,0 kg wässrigem Kaliumoleat (17,4 gew.-%ig) in 45 kg Wasser wurde bei 10 °C mit 38,4 g Diisopropylbenzoylhydroperoxid und 37 g Dodecylmercaptan bis zu einem Umsatz von 80 % polymerisiert. Anschließend wurde der Restmonomergehalt durch kombinierte chemische und physikalische Desodorierung auf < 10 ppm Butadien
30 und 400 ppm Styrol reduziert (bestimmt mittels Gaschromatographie des Serums).

Dispersion D2: In einem Polymerisationsgefäß wurden 5 kg Wasser und Saatlatex (Polystyrolsaat, 30 nm) vorgelegt und auf 75 °C er-
35 wärmt. Hierzu gab man 6 g Natriumpersulfat sowie 5 Gew.-% der Monomeremulsion. Anschließend gab man, zeitgleich beginnend unter Beibehaltung der Temperatur, über separate Zuläufe 2280 g einer 5 gew.-%igen, wässrigen Natriumpersulfatlösung und die verbliebene Menge der Monomeremulsion innerhalb 3 h zu, wobei der Druck
40 6 bar nicht überstieg. Anschließend polymerisierte man eine weitere Stunde unter Beibehaltung der Temperatur. Anschließend reduzierte man den Gehalt an Restmonomeren auf Werte < 10 ppm durch kombinierte chemische und physikalische Desodorierung.

45 Die Monomeremulsion bestand aus
14250 g eines Monomergemischs aus Butadien und Styrol im Gewichtsverhältnis 1:2,1,

750 g Acrylsäure,
105 g Texapon®NSO (Henkel KGaA) und
7400 g Wasser.

5

II. Hydrierte Dispersionen (Beispiele 1 bis 6)

a) Herstellung der Katalysatorlösung

10 In einem Autoklaven mit einem Volumen von 0,3 l legte man unter Argonatmosphäre 100 g Toluol, 5,0 g Ruthenium(III)tris-2,4-pentandionat und 10,15 g Tris-n-butylphosphin vor. Anschließend gab man bei Raumtemperatur 5 bar Wasserstoffdruck auf den Autoklaven, erwärmte auf 100 °C und erhöhte den Wasserstoffdruck auf 10 bar. Wasserstoffdruck und Temperatur behielt man 2 h bei, kühlte dann die Reaktionsmischung ab und überführte sie in ein inertes Vorratsgefäß.

15

b) Erfindungsgemäßes Hydrierverfahren

20

Beispiel 1:

Unter Inertgasbedingungen gab man 45,4 g der unter IIa hergestellten Katalysatorlösung unter intensiver Durchmischung zu 1 kg der Dispersion D1 aus I. Diese Mischung überführte man in einen Autoklaven mit einem Volumen von 2,5 l, der zuvor durch mehrfaches Evakuieren und Befüllen mit Stickstoff inertisiert war. Dann gab man bei Raumtemperatur 10 bar Wasserstoff auf den Autoklaven, erwärmte auf 110 °C und erhöhte dann den Wasserstoffdruck auf 50 bar. Wasserstoffdruck und Temperatur wurden 15 h beibehalten. Nach dem Abkühlen wurde die so erhaltene Dispersion analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

25

30

35

Beispiel 2:

Die Hydrierung erfolgte analog Beispiel 1, jedoch wurden auf 1 kg Dispersion D1 18,1 g Katalysatorlösung eingesetzt.

40

Beispiel 3:

Die Hydrierung erfolgte analog Beispiel 2, jedoch betrug nunmehr die Reaktionstemperatur 150 °C und der Wasserstoffdruck 100 bar.

45

Beispiel 4:

Die Hydrierung erfolgte analog Beispiel 3, jedoch in Gegenwart von 4,5 g Katalysatorlösung.

5

Beispiel 5:

Unter Inertgasbedingungen gab man unter intensiver Durchmischung eine Mischung aus 0,09 g Katalysatorlösung aus IIa und 0,09 g Toluol zu einer Mischung aus 50 g der Dispersion D2 aus I und 50 g Wasser. Diese Mischung überführte man in einen inertisierten Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 300 ml. Anschließend gab man bei Raumtemperatur 10 bar Wasserstoff auf den Autoklaven, erwärmte auf 150 °C und erhöhte dann den Wasserstoffdruck auf 100 bar. Temperatur und Druck behielt man 15 h bei. Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur ab und analysierte die Dispersion ohne weitere Behandlung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

20 Beispiel 6:

Die Hydrierung erfolgte analog Beispiel 5. Der Katalysator wurde in Form einer Mischung aus 0,045 g Katalysatorlösung aus IIa und 0,135 g Toluol eingesetzt. Der Wasserstoffdruck lag während der Reaktion bei 280 bar. Die analytischen Werte der Dispersion sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

	Ru ¹⁾ [ppm]	T _G ²⁾ [°C]	I/I ₀ ³⁾	
			960 cm ⁻¹	910 cm ⁻¹
D1	0	-55	1,00	1,00
35 Beispiel 1*	500	-46	1,00	0,46
Beispiel 2*	200	-47	0,95	0,05
Beispiel 3*	200	n.b.	< 0,05	< 0,05
Beispiel 4*	50	-54	< 0,85	< 0,60
D2	0	32	1,00	1,00
40 Beispiel 5*	10	32	< 0,05	< 0,05
Beispiel 6*	5	32	0,15	< 0,05

* erfindungsgemäß

1) Eingesetztes Ruthenium, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Dispersion

45

2) Bestimmt durch DSC (Differential-Kalorimetrie), ausgewertet durch "mid-point-Methode" nach ASTM D 3418-82

- 3) Verhältnis normierter Intensitäten von IR-Banden hydrierter Proben (I) und nicht hydrierter Proben (I_0). Die IR-Bande bei 960 cm^{-1} resultiert aus der Doppelbindung einer 1,4-verknüpften Butadieneinheit und die Bande bei 910 cm^{-1} aus der Doppelbindung einer 1,2-verknüpften Butadieneinheit. Die Intensitäten wurden durch Integration der jeweiligen Bande und Vergleich der so ermittelten Peakfläche gegen die Peakfläche der Bande bei 699 cm^{-1} (Styroleinheit) normiert.

10 III. Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften

Die Dispersion D1 aus I und die Dispersion aus Beispiel 1 wurden in bekannter Weise zu Filmen vergossen und getrocknet. Aus den getrockneten Filmen bereitete man Probenkörper mit einer Länge von 20 mm und einer Breite von 4 mm. Die Probendicke lag bei etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ bis $600\text{ }\mu\text{m}$.

Die so bereiteten Proben wurden einer Spannungs-/Dehnungsmessung nach DIN 53455-3 mit einer konventionellen Zugprüfmaschine unterworfen. Die Abzugsgeschwindigkeit lag bei 100 mm/min , die Probentemperatur bei $23\text{ }^\circ\text{C}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

	Ru ¹⁾ [ppm]	Reißfestigkeit ²⁾ [N/mm ²]	Reißdehnung ²⁾ [%]
Dispersion D1	0	1,14	315
Beispiel 1 ³⁾	500	3,90	1646

1) siehe Tabelle 1

2) bestimmt an Polymerfilmen gemäß DIN 53455

3) erfindungsgemäß

35

135/cb/iT

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Hydrierung von ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in Polymerisaten P durch Umsetzung der Polymerisate P mit Wasserstoff in Gegenwart wenigstens eines Hydrierkatalysators, ausgewählt unter Salzen und Komplexverbindungen des Rhodiums und/oder Rutheniums, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einer wässrigen Dispersion der Polymerisate P durchführt, die nicht mehr als 20 Vol.-% eines organischen Lösungsmittels enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator wenigstens ein Salz und/oder eine Komplexverbindung des Rutheniums und wenigstens eine phosphorenhaltende Verbindung, die eine koordinative Verbindung mit dem Ruthenium ausbilden kann, umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphorenhaltende Verbindung ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel PR_3 und $R_2P-A-PR_2$, worin die Reste R gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyloxy, Cycloalkyloxy und Aryloxy oder Fluor stehen können und A einen bivalenten Kohlenwasserstoffrest bedeutet.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 bis 1000 ppm Ruthenium, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, einsetzt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 250 °C und Wasserstoffpartialdrücken im Bereich von 0,5 bis 600 bar durchführt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion Polymerisate P enthält, die im Wesentlichen aus wenigstens einem konjugiertem Dien als Monomer (a) und wenigstens einem mit dem Dien copolymerisierbaren Monomer (b) und gegebenenfalls einem modifizierenden Monomer (c) aufgebaut sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisate P im Wesentlichen aufgebaut sind aus 20 bis 95 Gew.-% Monomeren (a), ausgewählt unter Butadien und Isopren, und

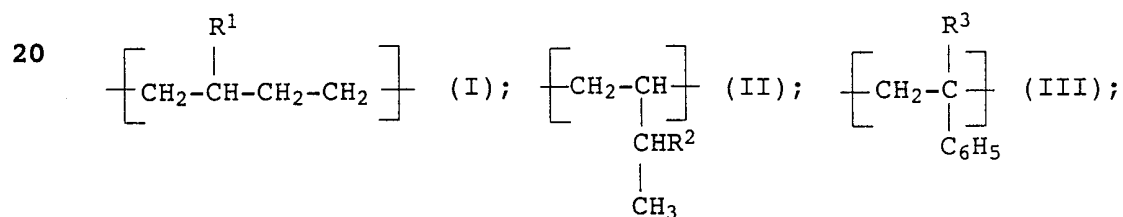
5 bis 80 Gew.-% Monomeren (b), ausgewählt unter Styrol und α -Methylstyrol und Acrylnitril,

5 wobei die Anteile der Monomere (a) und (b) sich zu 100 Gew.-% addieren.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisate P bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere (a), (b) und (c), modifizierende Monomere (c) in einpolymerisierter Form enthalten.

9. Wässrige Polymerisatdispersionen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

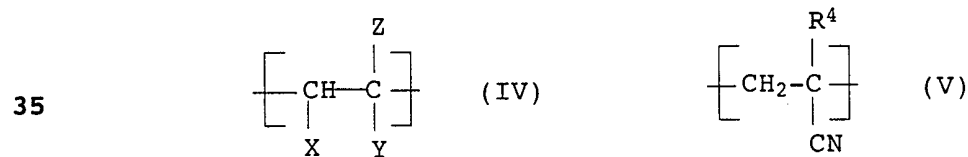
15 10. Wässrige Polymerisatdispersion, enthaltend Polymere P', die im Wesentlichen aufgebaut sind aus Struktureinheiten I, II und III



25

worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen.

30 11. Wässrige Polymerisatdispersion gemäß Anspruch 10, worin die Polymere P' zusätzlich Struktureinheiten IV und/oder V



enthalten, worin

40 X ausgewählt ist unter Wasserstoff, COOH und $\text{CH}_2\text{-COOH}$,

Y ausgewählt ist unter COOH, CONH_2 , CONHCH_2OH

Z ausgewählt ist unter Wasserstoff und CH_3 und für $\text{X} = \text{H}$ auch CH_2COOH bedeuten kann, oder

45 X und Y für $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ oder $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}-\text{C}(\text{O})-$ stehen, worin R für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ oder Aryl steht, wenn $\text{Z} = \text{H}$ oder Methyl ist und

R^4 in Formel V Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

12. Polymere, erhältlich durch Entfernen des Wassers und gegebenenfalls den Lösungsmitteln aus den wässrigen Polymerisatdispersionen gemäß den Ansprüchen 9 bis 11.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08F8/04 C08C19/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 208 296 A (G. L. REMPEL) 4 May 1993 cited in the application see the whole document ---	1-12
Y	US 3 993 855 A (J. W. KANG) 23 November 1976 see column 2, line 32 - column 3, line 30; claims 1-19 ---	1-12
Y	EP 0 061 337 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 29 September 1982 see the whole document ---	1-12
Y	EP 0 240 697 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 14 October 1987 see claims 1-9 ---	1-12
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 1999

Date of mailing of the international search report

22/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07715

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92 17512 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 15 October 1992 see claims 1-11 ---	1-12
A	US 5 258 467 A (G. L. REMPEL) 2 November 1993 see claims 1-10 ---	1
A	GB 2 070 023 A (JOHNSON MATTHEY & CO., LTD.) 3 September 1981 see claims 1-18 ---	1
A	US 3 898 208 A (R. L. KRAUSE) 5 August 1975 see claims 1-11 ---	1
A	US 4 452 950 A (L. G. WIDEMAN) 5 June 1984 see claims 1-15 ---	1
A	N. K. SINGHA: "A NEW METHOD TO HYDROGENATE NITRILE RUBBER IN THE LATEX FORM" RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, vol. 68, no. 2, May 1995, pages 281-286, XP000517239 OHIO, US see page 281 - page 286 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5208296 A	04-05-1993	CA 2101687 A	03-03-1994
		DE 69307441 D	27-02-1997
		DE 69307441 T	15-05-1997
		EP 0588097 A	23-03-1994
		JP 6184223 A	05-07-1994
US 3993855 A	23-11-1976	CA 1093249 A	06-01-1981
		DE 2637767 A	17-03-1977
		FR 2322157 A	25-03-1977
		GB 1530336 A	25-10-1978
		JP 1424744 C	15-02-1988
		JP 52041690 A	31-03-1977
		JP 62026322 B	08-06-1987
EP 61337 A	29-09-1982	CA 1224498 A	21-07-1987
		JP 57169432 A	19-10-1982
		US 4517390 A	14-05-1985
EP 240697 A	14-10-1987	JP 8032802 B	29-03-1996
		JP 62201945 A	05-09-1987
		CA 1302615 A	02-06-1992
		DE 3785960 A	01-07-1993
		DE 3785960 T	11-11-1993
		US 5244943 A	14-09-1993
WO 9217512 A	15-10-1992	US 5221714 A	22-06-1993
		AU 649935 B	02-06-1994
		AU 1764792 A	02-11-1992
		BR 9205822 A	27-09-1994
		CA 2053974 A	05-10-1992
		DE 69213446 D	10-10-1996
		DE 69213446 T	20-03-1997
		EP 0580740 A	02-02-1994
		ES 2093258 T	16-12-1996
		JP 6506255 T	14-07-1994
		US 5258467 A	02-11-1993
DE 69301351 D	29-02-1996		
DE 69301351 T	30-05-1996		
EP 0588099 A	23-03-1994		
JP 6184222 A	05-07-1994		
GB 2070023 A	03-09-1981	CA 1180346 A	01-01-1985
		DE 3107084 A	07-01-1982
		JP 56133219 A	19-10-1981
		NL 8100875 A	16-09-1981
		US 4469849 A	04-09-1984
US 3898208 A	05-08-1975	NONE	
US 4452950 A	05-06-1984	AU 559579 B	12-03-1987
		AU 2477584 A	30-08-1984
		BR 8400562 A	25-09-1984
		CA 1216598 A	13-01-1987
		EP 0117221 A	29-08-1984
		JP 1761774 C	28-05-1993
		JP 4041161 B	07-07-1992
		JP 59161415 A	12-09-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07715

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F8/04 C08C19/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08F C08C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 208 296 A (G. L. REMPEL) 4. Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-12
Y	US 3 993 855 A (J. W. KANG) 23. November 1976 siehe Spalte 2, Zeile 32 - Spalte 3, Zeile 30; Ansprüche 1-19 ---	1-12
Y	EP 0 061 337 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 29. September 1982 siehe das ganze Dokument ---	1-12
Y	EP 0 240 697 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 14. Oktober 1987 siehe Ansprüche 1-9 ---	1-12
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. April 1999		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22/04/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07715

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 92 17512 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 15. Oktober 1992 siehe Ansprüche 1-11 ----	1-12
A	US 5 258 467 A (G. L. REMPEL) 2. November 1993 siehe Ansprüche 1-10 ----	1
A	GB 2 070 023 A (JOHNSON MATTHEY & CO., LTD.) 3. September 1981 siehe Ansprüche 1-18 ----	1
A	US 3 898 208 A (R. L. KRAUSE) 5. August 1975 siehe Ansprüche 1-11 ----	1
A	US 4 452 950 A (L. G. WIDEMAN) 5. Juni 1984 siehe Ansprüche 1-15 ----	1
A	N. K. SINGHA: "A NEW METHOD TO HYDROGENATE NITRILE RUBBER IN THE LATEX FORM" RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Bd. 68, Nr. 2, Mai 1995, Seiten 281-286, XP000517239 OHIO, US siehe Seite 281 - Seite 286 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07715

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5208296 A	04-05-1993	CA 2101687 A	03-03-1994
		DE 69307441 D	27-02-1997
		DE 69307441 T	15-05-1997
		EP 0588097 A	23-03-1994
		JP 6184223 A	05-07-1994
US 3993855 A	23-11-1976	CA 1093249 A	06-01-1981
		DE 2637767 A	17-03-1977
		FR 2322157 A	25-03-1977
		GB 1530336 A	25-10-1978
		JP 1424744 C	15-02-1988
		JP 52041690 A	31-03-1977
		JP 62026322 B	08-06-1987
EP 61337 A	29-09-1982	CA 1224498 A	21-07-1987
		JP 57169432 A	19-10-1982
		US 4517390 A	14-05-1985
EP 240697 A	14-10-1987	JP 8032802 B	29-03-1996
		JP 62201945 A	05-09-1987
		CA 1302615 A	02-06-1992
		DE 3785960 A	01-07-1993
		DE 3785960 T	11-11-1993
		US 5244943 A	14-09-1993
WO 9217512 A	15-10-1992	US 5221714 A	22-06-1993
		AU 649935 B	02-06-1994
		AU 1764792 A	02-11-1992
		BR 9205822 A	27-09-1994
		CA 2053974 A	05-10-1992
		DE 69213446 D	10-10-1996
		DE 69213446 T	20-03-1997
		EP 0580740 A	02-02-1994
		ES 2093258 T	16-12-1996
		JP 6506255 T	14-07-1994
		US 5258467 A	02-11-1993
DE 69301351 D	29-02-1996		
DE 69301351 T	30-05-1996		
EP 0588099 A	23-03-1994		
JP 6184222 A	05-07-1994		
GB 2070023 A	03-09-1981	CA 1180346 A	01-01-1985
		DE 3107084 A	07-01-1982
		JP 56133219 A	19-10-1981
		NL 8100875 A	16-09-1981
		US 4469849 A	04-09-1984
US 3898208 A	05-08-1975	KEINE	
US 4452950 A	05-06-1984	AU 559579 B	12-03-1987
		AU 2477584 A	30-08-1984
		BR 8400562 A	25-09-1984
		CA 1216598 A	13-01-1987
		EP 0117221 A	29-08-1984
		JP 1761774 C	28-05-1993
		JP 4041161 B	07-07-1992
		JP 59161415 A	12-09-1984