

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-149893

(P2009-149893A)

(43) 公開日 平成21年7月9日(2009.7.9)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|-----------------|-------------|
| CO8C 2/04 (2006.01) | CO8C 2/04 | 4G169 |
| BO1J 38/00 (2006.01) | BO1J 38/00 3O1Q | 4J100 |
| BO1J 23/96 (2006.01) | BO1J 23/96 Z | |
| BO1J 31/24 (2006.01) | BO1J 31/24 Z | |
| BO1J 31/40 (2006.01) | BO1J 31/40 Z | |

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 52 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-324622 (P2008-324622) | (71) 出願人 | 505422707 |
| (22) 出願日 | 平成20年12月19日 (2008.12.19) | | ランクセス・ドイツランド・ゲーエムベ ーハー |
| (31) 優先権主張番号 | 07024945.3 | | ドイツ・51369・レーフェルクレーゼン (番地なし) |
| (32) 優先日 | 平成19年12月21日 (2007.12.21) | (74) 代理人 | 100064908 |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | 弁理士 志賀 正武 |
| | | (74) 代理人 | 100089037 |
| | | | 弁理士 渡邊 隆 |
| | | (74) 代理人 | 100108453 |
| | | | 弁理士 村山 靖彦 |
| | | (74) 代理人 | 100110364 |
| | | | 弁理士 実広 信哉 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 任意に水素化されたニトリルゴムから鉄残渣、ロジウムおよびルテニウム含有触媒残渣を除去する方法

(57) 【要約】

【課題】 任意に水素化されたニトリルゴムから鉄残渣、ロジウム - およびルテニウム含有触媒残渣を除去する方法を提供する。

【解決手段】 鉄残渣、ロジウムおよび/またはルテニウム含有触媒残渣を、このような鉄残渣、ロジウムおよび/またはルテニウム含有残渣を含む任意に水素化されたニトリルゴムの溶液から除去する方法であって、このような溶液を特定の官能化されたイオン交換樹脂と接触させることによる方法を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄残渣ならびにノまたはロジウムおよびノもしくはルテニウム含有触媒残渣を任意に水素化されたニトリルゴムから除去する方法であって、鉄残渣ならびにノまたはロジウムおよびノもしくはルテニウム含有触媒残渣を含む任意に水素化されたニトリルゴムの溶液を、(i)マクロレティキュラーであり、(ii)第1級アミン、第2級アミン、チオール、カルボジチオエート、チオ尿素、およびジチオカルバメート基から選択される少なくとも1種の官能基で修飾されており、かつ(iii)平均粒度が、乾燥物基準で、最小0.05mm~0.20mm未満である、官能化されたイオン交換樹脂と接触させることを含む、方法。

10

【請求項 2】

官能化された前記イオン交換樹脂と接触させようとする、任意に水素化されたニトリルゴムの前記溶液が、前記ルテニウム含有触媒残渣を、使用される前記の任意に水素化されたニトリルゴムを基準として、ルテニウムが5~1000ppm、好ましくは5~500ppm、特に5~250ppmの範囲となる量で含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

官能化された前記イオン交換樹脂と接触させようとする、任意に水素化されたニトリルゴムの前記溶液が、前記ロジウム含有触媒残渣を、使用される前記の任意に水素化されたニトリルゴムを基準として、ロジウムが5~200ppm、好ましくは10~100ppm、特に20~100ppmの範囲となる量で含む、請求項1または2に記載の方法。

20

【請求項 4】

官能化された前記イオン交換樹脂と接触させようとする、任意に水素化されたニトリルゴムの前記溶液が、鉄残渣を、使用される前記任意に水素化されたニトリルゴムを基準として、鉄が2~500ppm、好ましくは5~250ppm、特に10~100ppmとなる量で含む、請求項1、2、または3に記載の方法。

【請求項 5】

任意に水素化されたニトリルゴムの前記溶液が、前記任意に水素化されたニトリルゴムを、0.5~20% b.w.、好ましくは3~12% b.w.含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

任意に水素化された前記ニトリルゴムの、ジクロロメタン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、またはシクロヘキサン中の溶液が使用される、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 7】

官能化された前記イオン交換樹脂と接触させようとする、任意に水素化されたニトリルゴムの前記溶液が、(i)ニトリルゴムの、好ましくはルテニウム含有触媒の存在下におけるメタセシスによって、およびノまたは(ii)前記ニトリルゴム中に存在する炭素-炭素二重結合の、好ましくはロジウムもしくはルテニウム含有触媒を用いることによる水素化によって得られる、請求項1に記載の方法。

40

【請求項 8】

前記官能化されたイオン交換樹脂と接触される前記水素化されたニトリルゴムの前記溶液が、前記重合後にニトリルゴムの炭素-炭素二重結合の水素化を実施することによって得られる、請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも1種の共役ジエン、少なくとも1種の、-不飽和ニトリル、および任意に1種またはそれ以上のさらなる共重合可能なモノマーの繰り返し単位を含む任意に水素化された共重合体または三元重合体、好ましくは、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、および任意にさらなる共重合可能なモノマーの任意に水素化された共重合体を表す任意に水素化されたニトリルゴムの溶液が使用される、請求項1~8のいずれか一項に記載

50

の方法。

【請求項 10】

前記ニトリルゴム中に元々存在していた炭素 - 炭素二重結合の少なくとも 50 mol %、好ましくは少なくとも 80 mol %、より好ましくは 85 ~ 99.9 mol %、最も好ましくは 90 ~ 99.5 mol % が水素化されている水素化ニトリルゴムが使用される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記官能化されたイオン交換樹脂の官能基の濃度が、0.2 ~ 7.0 mol / L の範囲、好ましくは 0.5 ~ 5.0 mol / L の範囲、より好ましくは 0.7 ~ 3.0 mol / L の範囲、最も好ましくは 1.0 ~ 2.0 mol / L の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記官能化されたイオン交換樹脂の平均粒径が、乾燥物基準で、最小 0.05 ~ 0.2 mm 未満までの範囲、好ましくは、乾燥物基準で、最小 0.15 ~ 0.2 mm 未満の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

回分（不連続）式または連続式で実施される、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記イオン交換樹脂が塔に充填されており、前記ルテニウム含有触媒残渣を含む前記任意に水素化されたニトリルゴムの前記溶液を、連続方式で前記塔に通過させ、好ましくは 2 回以上、前記塔を通して循環させる、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 15】

任意に水素化されたニトリルゴムであって、いずれも前記任意に水素化されたニトリルゴムを基準として、ロジウムを最大で 20 ppm、ルテニウムを最大で 20 ppm、および鉄を最大で 50 ppm、好ましくは、ロジウムを最大で 10 ppm、ルテニウムを最大で 10 ppm、および鉄を最大で 40 ppm、より好ましくは、ロジウムを最大で 5 ppm、ルテニウムを最大で 5 ppm、および鉄を最大で 30 ppm、最も好ましくは、ロジウムを最大で 3 ppm、ルテニウムを最大で 3 ppm、および鉄を最大で 10 ppm 含む、任意に水素化されたニトリルゴム。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、任意に水素化されたニトリルゴムから鉄残渣、ロジウム - およびルテニウム含有触媒残渣を除去するための方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

ポリマーの水素化は、例えば、（特許文献 1）、（特許文献 2）、（特許文献 3）、および（特許文献 4）に開示されているように、周知の操作である。ところが、これに続くポリマーからの水素化触媒の分離については必ずしも詳細に記載されているわけではなく、あるいは記載すらされていない。

40

【0003】

より具体的には、特定のロジウム含有触媒は、ニトリルゴムの選択的水素化（すなわち、ニトリルゴム中に存在する炭素 - 窒素三重結合を同時に還元することなく炭素 - 炭素二重結合を還元すること）に特に好適であることが知られている。このような水素化ニトリルゴムは、不飽和ニトリルゴムと比較すると、熱によって誘発される劣化が起きにくい。

【0004】

例えば（特許文献 5）には、不飽和ニトリルゴムを選択的に水素化する方法においてヒドリドロジウムテトラキス（トリフェニルホスフィン）触媒すなわち $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ を使用することが教示されている。まず不飽和ニトリルゴムを好適な溶媒中に溶解させ

50

ることによって粘性のあるゴム溶液を得る。次いで、このゴム溶液に触媒を溶解させる。この水素化方法は、基質および触媒が同一相に含まれていることから均一系であると考えられる。得られたHNBRを析出させ、イソプロパノールで単純な洗浄を行う。水素化触媒の除去については、これ以上のことは開示されていない。

【0005】

(特許文献6)には、不飽和ニトリルゴムを水素化する同様の方法においてクロロロジウムトリス(トリフェニルホスフィン)($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$)を触媒として使用することが開示されている。水素化生成物は、水蒸気で処理するかまたはメタノール中に注ぐことによって反応溶液から分離された後、高温減圧下に乾燥される。ここでもやはり、水素化触媒がどのように除去され得るのかという教示はなされていない。

10

【0006】

さらに、特定のルテニウム含有触媒は、ニトリルゴムの選択的メタセシスまたは水素化のいずれかに特に好適であることが知られている。ニトリルゴムの均一系水素化にルテニウム含有触媒を利用する方法は、例えば(特許文献7)および(特許文献8)に開示されているように周知である。

【0007】

(特許文献7)においては、アンモニアおよび C_{1-20} 第1級アミンから選択される NH_2 含有化合物の存在下にニトリルゴムを水素化することが開示されている。(特許文献8)には、ニトリルゴムを水素化するためのロジウム-ルテニウム二金属錯体触媒を使用することが教示されている。しかしながら、水素化ニトリルゴムから触媒残渣をそれぞれどのように除去するかについては一切教示されていない。

20

【0008】

上述の均一系水素化法の利点は、水素化の実施に必要な触媒が最小量となることにある。しかしながら、このような方法の主な欠点は、一旦反応が完結した後に反応混合物から触媒を除去することが困難なことにある。これと比較すると、不均一法、すなわち触媒が反応媒体中に溶解していない場合は、触媒が濾過または遠心分離によって容易に除去されるであろう。

【0009】

さらには、主として非粘性の化学プロセス流体(chemical process stream)である反応混合物から特定の触媒を回収するためにイオン交換樹脂を使用することが先行技術より周知である。

30

【0010】

(特許文献9)においては、ジチオエート基を含む特定のイオン交換樹脂が開示されており、これは、第VII族金属の回収に好適であると説明されており、また、ロジウム含有触媒を化学プロセス流体から除去するのに有効であると主張されている。しかしながら、このような樹脂が実際に使用され得る反応混合物の種類については教示も提案もなされていない。

【0011】

イオン交換樹脂を用いてロジウム錯体を非粘性の化学プロセス流体から回収することも周知である。例えば(特許文献10)には、未精製のオキシ反応混合物をCOおよび水素の存在下に塩基性イオン交換体で処理することによって、(低分子量)オキシ反応混合物からロジウムカルボニル触媒を分離することが記載されている。(非特許文献1)には、水素化、ヒドロホルミル化、およびヒドロカルボキシル化に触媒として使用された第VII族貴金属錯体を回収するために、チオール基で官能化された樹脂を使用することが教示されている。上記触媒残渣を含む有機溶液がイオン交換樹脂で処理される。(非特許文献2)には、(i)廃セラミック触媒担体から貴金属を抽出することにより貴金属含有水溶液を調製し、(ii)次いでこの貴金属をイオン交換樹脂に吸着させるという2段階法が記載されている。最後に、(非特許文献3)は、 HCl および HNO_3 を用いて使用済み触媒から金属を抽出した後、続いてイオン交換塔を用いて金属を吸着させることによって白金およびロジウムを同時に回収することに関連するものである。

40

50

【 0 0 1 2 】

(特許文献 1 1)には、官能化されたイオン交換樹脂を、水素化ニトリルゴム、ロジウム含有触媒残渣、および炭化水素溶媒を含む炭化水素相と接触させることによってロジウム含有触媒残渣を水素化ニトリルゴムから除去する方法が開示されている。このような方法によって、10 ppm未満のロジウム(ロジウム重量/溶液重量基準)を含む粘性溶液からロジウムを除去することができると言われている。使用されるイオン交換樹脂は、好ましくは平均粒径が比較的大きく、0.2~2.5 mmである。

【 0 0 1 3 】

(特許文献 1 2)においては、ロジウム系触媒の存在下にニトリルゴムを水素化することによって得られた水素化ニトリルゴムの溶液から鉄およびロジウム含有残渣を除去することが開示されている。任意の金属容器もしくは管において最小限の腐食もしくは劣化が起こり得ることまたはニトリルゴムの重合に鉄含有化合物が活性剤として使用され得るといふ事実により、鉄含有残渣が存在する場合がある。(特許文献 1 2)の方法は、チオ尿素基を有する特定の単分散性マクロポラス型架橋スチレン-ジビニルベンゼン共重合体樹脂を利用するものである。イオン交換樹脂が単分散性であるということが、この方法を上首尾に実施することに重要である。

10

【 0 0 1 4 】

ポリマーのメタセシスもよく文書に記載されている操作であり、例えば、(特許文献 1 3)、(特許文献 1 4)、および(特許文献 1 5)に開示されているが、やはり、メタセシス生成物からの触媒残渣の分離については今のところ徹底的に研究されていない。特定のルテニウム含有触媒は、ニトリルゴムの選択的メタセシス、すなわち、ニトリルゴム中に存在する炭素-窒素三重結合を同時に還元することなく炭素-炭素二重結合を開裂させることに特に好適であることが知られている。

20

【 0 0 1 5 】

例えば、(特許文献 1 4)には、分子量が低減されたニトリルゴムを得る方法において、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリドを使用することが教示されている。同様に、(特許文献 1 5)においても、ニトリルゴムのメタセシスに、1,2-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)-ルテニウム(フェニルメチレン)ジクロリドを、たとえコオレフィンの非存在下であっても使用することが教示されている。このいずれの方法においても、まず最初にニトリルゴムを好適な溶媒に溶解することによって粘性ゴム溶液が得られる。必要に応じて反応溶液にコオレフィンが添加される。次いで、触媒がゴム溶液に溶解されてメタセシスが実施される。これらの2つの米国特許出願には、反応混合物から触媒残渣を除去することに関する開示は含まれていない。

30

【 0 0 1 6 】

(特許文献 1 6)には、反応混合物から金属錯体を除去する方法が開示されており、このような方法は、反応後に所望の生成物からルテニウムまたはオスミウムメタセシス触媒を分離するのに特に操作しやすいと言われている。上記分離方法においては、溶解促進化合物(好ましくは、ホスフィンまたはその誘導体)を含む第2の不混和な溶液が元の反応混合物に添加される。金属触媒は、一旦、溶解促進化合物と反応した後は、反応混合物から出て第2溶液中に移行する。次いで、この溶液が、反応溶液から除去される。(特許文献 1 6)においては、Cu、Mg、Ru、およびOs等の金属を除去することが教示されているが、ここには添加剤の添加が含まれており、これは、もし完全に除去されなかった場合は、任意の次の反応ステップ、例えばそれに続く水素化反応に使用される水素化触媒を阻害する可能性がある。第2に、2種の不混和な溶液を分離することは小規模では比較的容易であるが、商業規模または大規模になると極めて複雑な工程になる。

40

【 0 0 1 7 】

(特許文献 1 7)には、反応混合物をナノ濾過膜と接触させることによって反応混合物からメタセシス触媒を分離することが開示されている。反応混合物には、メタセシス触媒に加えて、さらに1種またはそれ以上の未変換の反応体オレフィン、任意に溶媒、および

50

1種またはそれ以上のオレフィン生成物が含まれている。ナノ濾過膜としては、好ましくは、オレフィン反応生成物の実質的な部分、未変換の反応体オレフィン、および任意に溶媒を含む濾液と、メタセシス触媒および任意にメタセシス触媒劣化生成物を含む濾過残渣とが回収されるようにポリイミドナノ濾過膜が使用される。(特許文献17)の方法は、ルテニウム系、モリブデン系、タングステン系、レニウム系、またはこれらの混合物系、好ましくはルテニウム系の均一系メタセシス触媒に適用可能であるとみなされている。(特許文献17)には、このような膜技術をロジウム種の除去にも利用する可能性に関する見解については述べられていない。したがって、上記ニトリルゴムがそれに続くステップで水素化される状況下においては、おそらく2度の別々の金属触媒回収工程が必要となり、その結果として相当なコスト増が生じたり、能力が不足する結果(negative capacity results)になる。

10

【0018】

(非特許文献4)には、グラブス(Grubbs)触媒を用いたオレフィンメタセシス反応中に生成する望ましくない濃色のルテニウム副生成物を除去するための方法が記載されている。閉環メタセシスによって得られたジアリルマロン酸ジエチル等の未精製の反応生成物は、トリフェニルホスフィンオキシドまたはジメチルスルホキシドで処理され、次いで、シリカゲルで濾過される。こうすることにより着色したルテニウム系の副生成物を除去することが可能になり、この除去が完全でない場合は蒸留時の二重結合の異性化や反応生成物の分解等の複雑化を招くことが知られているので、このことは重要である。しかしながら、(特許文献16)と同様に、ジメチルスルホキシド等の添加剤の使用および導入を後段で水素化される予定のニトリルゴムの溶液に適用すると、これが使用後に完全に除去されない場合は不利になる可能性がある。したがって、このような方法をニトリルゴム溶液に転用するのは実用的な代替策ではない。さらに、商業的方法という観点では、必要となるシリカゲル濾過工程が巨額なコストを招くであろう。

20

【0019】

(非特許文献5)においては、Ru触媒グラブスIの存在下における閉環メタセシスによって得られるジアリルマロン酸ジエチルを含む反応混合物に水溶性トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィンを添加することが開示されている。未精製の反応混合物をトリス(ヒドロキシメチル)ホスフィンおよびトリエチルアミンの塩化メチレン溶液に添加すると5分以内に溶液が黒/褐色から淡黄色に変化したことが観察されており、これは、トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィンがルテニウムに配位したことを示している。水を加えると、黄色が水相に移動し、無色の塩化メチレン相が残った。NMRによる調査から、所望の生成物はすべて塩化メチレン相に維持されており、ホスフィンはすべて水相に移動したことが示された。代替的实施形態においては、ルテニウム触媒副生成物を含むジアリルマロン酸ジエチル溶液を、過剰のシリカゲルを同時に存在させて、トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィンおよびトリエチルアミンの塩化メチレン中溶液と一緒に攪拌した。トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィンがシリカゲル上にグラフトされることが周知であるため、こうすることにより最良の結果が得られる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0020】

【特許文献1】米国特許第4,396,761号明細書

【特許文献2】米国特許第4,510,293号明細書

【特許文献3】米国特許第5,258,467号明細書

【特許文献4】米国特許第4,595,749号明細書

【特許文献5】米国特許第4,464,515号明細書

【特許文献6】英国特許第1,558,491(A)号明細書

【特許文献7】米国特許第5,075,388号明細書

【特許文献8】米国特許第6,084,033号明細書

【特許文献9】米国特許第5,118,716号明細書

50

- 【特許文献10】独国特許出願公開1954315号明細書
- 【特許文献11】米国特許第4,985,540号明細書
- 【特許文献12】米国特許第6,646,059(B2)号明細書
- 【特許文献13】米国特許出願公開第2003/0027958(A1)号明細書
- 【特許文献14】米国特許出願公開第2003/0088035(A1)号明細書
- 【特許文献15】米国特許出願公開第2004/0132891(A1)号明細書
- 【特許文献16】米国特許第6,376,690号明細書
- 【特許文献17】国際公開第2006/047105(A)号パンフレット

【非特許文献】

【0021】

【非特許文献1】Chemical Abstracts、第85巻、5888k(1976年)

【非特許文献2】Chemical Abstracts、第87巻、26590p(1977年)

【非特許文献3】Chemical Abstracts、第95巻、10502r(1981年)

【非特許文献4】Organic Letters、2001年、第3巻、第9号、pp.1411~1413

【非特許文献5】Tetrahedron Letters、第40巻、(1999年)、pp.4137~4140

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

上述の先行技術の方法があるものの、様々な金属残渣、特に貴金属を含む触媒残渣を、任意に水素化されたニトリルゴム、特にこのような任意に水素化されたニトリルゴムの粘性溶液から同時に除去することが可能な方法に関する改善の余地が残されている。

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明は、鉄残渣ならびに/またはロジウムおよび/もしくはルテニウム含有触媒残渣を任意に水素化されたニトリルゴムから除去する方法であって、鉄残渣ならびに/またはロジウムおよび/もしくはルテニウム含有触媒残渣を含む任意に水素化されたニトリルゴムの溶液を、(i)マクロレティキュラーであり、(ii)第1級アミン、第2級アミン、チオール、カルボジチオエート、チオ尿素、およびジチオカルバメート基から選択される少なくとも1種の官能基で修飾されており、かつ(iii)平均粒度が乾燥物基準で最小0.05mm~0.20mm未満である、官能化されたイオン交換樹脂と接触させることを含む、方法に関する。さらに本発明は、鉄および/またはロジウムおよび/またはルテニウム含有量が低い、任意に水素化されたニトリルゴムを包含する。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の方法は、鉄残渣ならびに/またはロジウムおよび/もしくはルテニウム含有触媒残渣を含む、任意に水素化されたニトリルゴムの溶液から出発する。

【0025】

任意に水素化されたニトリルゴムの溶液は、使用される任意に水素化されたニトリルゴムを基準として、ルテニウムが5~1000ppm、好ましくは5~500ppm、特に5~250ppmの範囲となる量のルテニウム含有触媒残渣を含んでいてもよい。

【0026】

これに替えて、またはこれに加えて、任意に水素化されたニトリルゴム溶液は、使用される任意に水素化されたニトリルゴムを基準として、ロジウムが5~200ppm、好ましくは10~100ppm、特に20~100ppmの範囲となる量のロジウム含有触媒残渣を含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

【0027】

これに替えて、またはこれに加えて、任意に水素化されたニトリルゴムの溶液は、使用される任意に水素化されたニトリルゴムを基準として、鉄が2～500ppm、好ましくは5～250ppm、特に10～100ppmの範囲となる量の鉄残渣を含んでいてもよい。鉄残渣は、重合容器または管内において起こる最小限の腐食により（特に、水素化されたニトリルゴムの場合において、水素化が塩化物含有触媒、特にウィルキンソン（Wilkinson's）触媒（Cl-Rh[P(C₆H₅)₃]₃）を使用して実施され、したがって水素化中にHClが副生成物として形成された場合）、任意に水素化されたニトリルゴムの溶液中に生じる場合がある。あるいは、鉄含有化合物がニトリルゴムの重合における活性化剤として使用され得ることから、鉄残渣が生じる場合がある。

10

【0028】

本発明に従う方法に付される任意に水素化されたニトリルゴムの溶液は、任意に水素化されたニトリルゴムを、0.5～20% b.w.、好ましくは3～12% b.w.含んでいてもよい。したがって、このような溶液は粘性を有している。

【0029】

任意に水素化されたニトリルゴムは、溶媒（典型的には有機溶媒）、好ましくはジクロロメタン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサソ、およびシクロヘキサン中に溶解される。

20

【0030】

任意に水素化されたニトリルゴムの溶液を得る方法は、鉄残渣ならびにノボロジウムおよびノボロジウムもしくはルテニウム含有触媒残渣を含んでいる限りは、決定的に重要ではない。関連する先行技術より様々な方法が周知である。

【0031】

典型的には、任意に水素化されたニトリルゴムのこの種の溶液は、(i)ニトリルゴムのメタセシスによって、および/または(ii)ニトリルゴム中に存在する炭素-炭素二重結合の水素化によって得たものであってもよい。

【0032】

一実施形態においては、ニトリルゴムを特にルテニウム含有触媒の存在下においてメタセシスすることによって得ることができるニトリルゴムの溶液が、本発明による方法に付される。

30

【0033】

他の実施形態においては、(i)ニトリルゴムを特にルテニウム含有触媒の存在下においてメタセシスし、そして(ii)これに続いて、ニトリルゴム中に存在する炭素-炭素二重結合の水素化を特にロジウムまたはルテニウム含有触媒を用いることによって実施することにより得られる入手可能な水素化されたニトリルゴムの溶液が、本発明による方法に付される。

【0034】

第3の実施形態においては、ニトリルゴムの炭素-炭素二重結合の水素化を特にロジウムまたはルテニウム含有触媒の存在下において実施することによって得られる水素化ニトリルゴムの溶液が、本発明の方法に付される。

40

【0035】

第4の実施形態においては、それぞれのモノマーを重合することによって得られるニトリルゴムの溶液が、本発明による方法に付される。

【0036】

本明細書における「ルテニウム含有触媒残渣」および「ロジウム含有触媒残渣」という用語は、それぞれ、任意のルテニウム（ロジウム）含有触媒だけでなく、その任意の分解生成物（ルテニウム（ロジウム）イオンを含む）を包含するものとする。

【0037】

本明細書における「鉄残渣」という用語は、任意の鉄含有化合物だけでなく、その任意

50

の分解生成物（鉄イオンを含む）を包含するものとする。

【0038】

ニトリルゴム（短縮して「NBR」とも称される）は、少なくとも1種の共役ジエン、少なくとも1種の、 α -不飽和ニトリル、および任意に1種またはそれ以上のさらなる共重合可能なモノマーの繰り返し単位を含む共重合体または三元共重合体である。

【0039】

共役ジエンはどのような性質のものであってもよい。好ましくは、 $(C_4 \sim C_6)$ 共役ジエンが使用される。1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、ピペリレン、またはこれらの混合物が特に好ましい。1,3-ブタジエンおよびイソプレンまたはこれらの混合物が特に非常に好ましい。その中でも1,3-ブタジエンが特に好ましい。

10

【0040】

α -不飽和ニトリルとしては、任意の周知の、 β -不飽和ニトリル、好ましくは、 $(C_3 \sim C_5)$ α -不飽和ニトリル（アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、またはこれらの混合物等）を使用することが可能である。アクリロニトリルが特に好ましい。

【0041】

したがって、特に好ましいニトリルゴムは、アクリロニトリルおよび1,3-ブタジエンの共重合体である。

【0042】

共役ジエンおよび α -不飽和ニトリルとは別に、当業者に周知の1種またはそれ以上のさらなる共重合可能なモノマー、例えば、 α -不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸、これらのエステルまたはアミドを使用することが可能である。

20

【0043】

α -不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、およびメタクリル酸が好ましい。

【0044】

α -不飽和カルボン酸のエステルとしては、これらのアルキルエステルおよびアルコキシアルキルエステルを使用することが好ましい。特に好ましい α -不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 tert-ブチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 tert-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、およびアクリル酸 オクチルである。特に好ましい α -不飽和カルボン酸のアルコキシアルキルエステルは、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、および(メタ)アクリル酸メトキシエチルである。アルキルエステル（例えば、上述したもの）とアルコキシアルキルエステル（例えば、上述した形態のもの）との混合物を使用することも可能である。

30

【0045】

NBRポリマー中に使用される共役ジエンと α -不飽和ニトリルとの比率は広い範囲内で変化させることができる。共役ジエンまたはその合計の比率は、通常、ポリマー全体を基準として40~90重量%の範囲にあり、好ましくは50~85重量%の範囲にあり、より好ましくは50~82重量%、最も好ましくは50~75重量%である。 α -不飽和ニトリルまたはその合計の比率は、通常、ポリマー全体を基準として、10~60重量%、好ましくは15~50重量%、より好ましくは18~50重量%、最も好ましくは25~50重量%である。各場合におけるモノマーの比率の合計は100重量%である。さらなるモノマーを存在させることもできる。その場合、これらは、ポリマー全体を基準として、0超~40重量%まで、好ましくは0.1~40重量%、特に好ましくは1~30重量%の量で存在する。この場合、各場合においてモノマー全体の比率の合計が100重量%となるように、共役ジエンおよび/または α -不飽和ニトリルの対応する比率をさらなるモノマーの比率で置き換える。

40

50

【0046】

上述のモノマーを重合させることによるニトリルゴムの調製自体は当業者が十分に周知しており、ポリマーの文献に包括的に記載されている。典型的には、このようなニトリルゴムは、ラジカル乳化重合によって調製される。ニトリルゴムは、例えば、ランクセス・ドイチュラント・ゲーエムベーハー（Lanxess Deutschland GmbH）からペルブナン（Perbunan）（登録商標）およびクライナック（Krynac）（登録商標）の商品名の製品範囲の製品としても市販されている。

【0047】

重合後に得られるニトリルゴムは、典型的には、ムーニー粘度（ML（1+4）、100）が、5～70、好ましくは30～50の範囲にある。これは、重量平均分子量Mwが50000～500000の範囲、好ましくは200000～400000の範囲にあることに相当する。さらにこのニトリルゴムは、多分散度PDI = Mw / Mn（Mwは重量平均分子量であり、Mnは数平均分子量である）が1.7～6.0、好ましくは2.0～3.0の範囲にある。ムーニー粘度の測定は、ASTM標準D 1646に従い実施される。

10

【0048】

このようなニトリルゴムを、本発明による方法に直接付すか、または次いでメタセシスに付すか、またはメタセシスに付した後に水素化を行うかのいずれかを行ってもよい。

【0049】

ステップ（i）におけるメタセシス反応の後に得られるニトリルゴムのムーニー粘度（ML（1+4）、100）は、典型的には2～30の範囲、好ましくは5～20の範囲にある。これは、重量平均分子量Mwが10000～200000の範囲、好ましくは10000～150000の範囲にあることに対応する。また、得られたニトリルゴムの多分散度PDI = Mw / Mn（Mnは数平均分子量である）は1.5～4.0の範囲、好ましくは1.7～3.0の範囲にある。

20

【0050】

ニトリルゴムのメタセシスは有機溶媒中で実施されることが多いので、分解されたニトリルゴムは、この種の有機溶媒中の溶液として得られる。典型的な溶媒は、使用されるメタセシス触媒を失活させないだけでなく、反応にいかなる他の形の悪影響も与えないものである。好ましい溶媒としては、これらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、およびシクロヘキサンが挙げられる。ハロゲン化溶媒が好ましく、特に好ましい溶媒はモノクロロベンゼンである。しかしながら、メタセシスは有機溶媒の非存在下にも実施してもよい。このような場合は、分解されたニトリルゴムが得られたら、次いでこれを適切な溶媒、例えば、上述したもののいずれかに分散させる。

30

【0051】

このようなメタセシス反応は当該技術分野において周知であり、例えば、国際公開第02/100905（A）号パンフレットおよび国際公開02/100941（A）号パンフレットに開示されている。このようなメタセシスに典型的に使用され得る触媒に関する広範囲にわたる概説は、出願番号07114656の欧州特許出願（未公開）に見ることができる。

40

【0052】

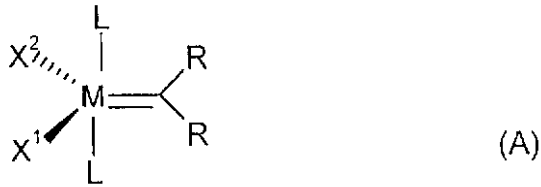
このようなメタセシス反応は当該技術分野において周知であり、例えば、国際公開第02/100905（A）号パンフレットおよび国際公開第02/100941（A）号パンフレットに開示されている。このようなメタセシスに典型的に使用され得るルテニウム含有触媒に関する広範囲にわたる概説は、出願番号07114656の欧州特許出願（未公開）において見ることができる。

【0053】

好適なメタセシス触媒は、一般式（A）、

50

【化1】



(式中、

Mは、ルテニウムであり、

R基は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{30}$ アルキル、シクロアルキル、好ましくは $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、アルケニル、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、アルキニル、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、アリール、好ましくは $C_6 \sim C_{24}$ アリール、カルボキシレート、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシレート、アルコキシ、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、アルケニルオキシ、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ アルキニルオキシ、アリールオキシ、好ましくは $C_6 \sim C_{24}$ アリールオキシ、アルコキシカルボニル、好ましくは $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、好ましくは $C_1 \sim C_{30}$ アルキルアミノ、アルキルチオ、好ましくは $C_1 \sim C_{30}$ アルキルチオ、アリールチオ、好ましくは $C_6 \sim C_{24}$ アリールチオ、アルキルスルホニル、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニル基であり、それぞれ、任意に、1種またはそれ以上のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリール基で置換されていてもよく、

X^1 および X^2 は、同一であっても異なってもよい、2個の配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

Lは、同一または異なる配位子、好ましくは無電荷の電子供与体を表す)の化合物である。

【0054】

一般式(A)の触媒において、 X^1 および X^2 は、同一であっても異なってもよい2個の配位子、好ましくはアニオン性配位子である。

【0055】

X^1 および X^2 は、例えば、水素、ハロゲン、擬ハロゲン、直鎖もしくは分岐の $C_1 \sim C_{30}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールオキシ、 $C_3 \sim C_{20}$ アルキルジケトナート、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールジケトナート、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホネート、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールスルホネート、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオール、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、または $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニル基であってもよい。上述の基 X^1 および X^2 は、1種またはそれ以上のさらなる基、例えば、ハロゲン、好ましくはフッ素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、または $C_6 \sim C_{24}$ アリールで置換されていてもよく、これらの基は、今度は、ハロゲン、好ましくはフッ素、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される1種またはそれ以上の置換基で置換されていてもよい。好ましい実施形態においては、 X^1 および X^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、ハロゲン、特にフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素、ベンゾエート、 $C_1 \sim C_5$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_5$ アルキル、フェノキシ、 $C_1 \sim C_5$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_5$ アルキルチオール、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールチオール、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または $C_1 \sim C_5$ アルキルスルホネートである。特に好ましい実施形態においては、 X^1 および X^2 は同一であり、それぞれ、ハロゲン、特に塩素、 CF_3COO 、 CH_3COO 、 CFH_2COO 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、 PhO (フェノキシ)、 MeO (メトキシ)、 EtO (エトキシ)、トシレート($p-CH_3-C_6H_4-SO$

3)、メシレート(2, 4, 6-トリメチルフェニル)、または CF_3SO_3 (トリフルオロメタンスルホネート)である。

【0056】

一般式(A)において、Lは、同一または異なる配位子、好ましくは無電荷の電子供与体を表す。

【0057】

この2個の配位子Lは、例えば、それぞれ互いに独立に、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスフェート、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチピン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン、チオエーテル、またはイミダゾリジン(「Im」)配位子であってもよい。好ましくは、2個の配位子Lは、それぞれ互いに独立に、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールホスフィン、 $C_1 \sim C_5$ アルキルホスフィン、もしくは $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルホスフィン配位子、スルホン化 $C_6 \sim C_{24}$ アリールホスフィンもしくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルホスフィン配位子、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールホスフィナイトもしくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルホスフィナイト配位子、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールホスホナイトもしくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルホスホナイト配位子、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールホスファイトもしくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルホスファイト配位子、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールアルシンもしくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアルシン配位子、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールアミンもしくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアミン配位子、ピリジン配位子、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールスルホキシドもしくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルホキシド配位子、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールエーテルもしくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルエーテル配位子、または $C_6 \sim C_{24}$ アリールアミドもしくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキルアミド配位子であり、これらはそれぞれ、フェニル基で置換されていてもよく、このフェニル基は、今度は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_5$ アルキル基、または $C_1 \sim C_5$ アルコキシ基で置換されていてもよい。

10

20

【0058】

配位子Lに関する「ホスフィン」という用語の意味には、例えば、 PPh_3 、 $P(p-Tol)_3$ 、 $P(o-Tol)_3$ 、 $PPh(CH_3)_2$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(p-FC_6H_4)_3$ 、 $P(p-CF_3C_6H_4)_3$ 、 $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(iso-Pr)_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(シクロペンチル)_3$ 、 $P(シクロヘキシル)_3$ 、 $P(ネオペンチル)_3$ 、および $P(ネオフェニル)_3$ が含まれる。

30

【0059】

ホスフィナイトとしては、例えば、トリフェニルホスフィナイト、トリシクロヘキシルホスフィナイト、トリイソプロピルホスフィナイト、およびメチルジフェニルホスフィナイトが挙げられる。

【0060】

ホスファイトとしては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリ-tert-ブチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、およびメチルジフェニルホスフェートが挙げられる。

【0061】

スチピンとしては、例えば、トリフェニルスチピン、トリシクロヘキシルスチピン、およびトリメチルスチベン(trimethylstibene)が挙げられる。

40

【0062】

スルホネートとしては、例えば、トリフルオロメタンスルホネート、トシレート、およびメシレートが挙げられる。

【0063】

スルホキシドとしては、例えば、 $CH_3S(=O)CH_3$ および $(C_6H_5)_2SO$ が挙げられる。

【0064】

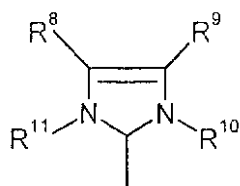
チオエーテルとしては、例えば、 CH_3SCH_3 、 $C_6H_5SCH_3$ 、 $CH_3OCH_2CH_2SCH_3$ 、およびテトラヒドロチオフエンが挙げられる。

50

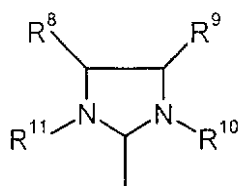
【0065】

イミダゾリジン基 (Im) は、通常は、一般式 (Ia) または (Ib)、

【化2】



(Ia)



(Ib)

10

(式中、

R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、直鎖もしくは分岐のC₁~C₃₀アルキル、C₃~C₂₀シクロアルキル、C₂~C₂₀アルケニル、C₂~C₂₀アルキニル、C₆~C₂₄アリール、C₁~C₂₀カルボキシレート、C₁~C₂₀アルコキシ、C₂~C₂₀アルケニルオキシ、C₂~C₂₀アルキニルオキシ、C₆~C₂₀アリールオキシ、C₂~C₂₀アルコキシカルボニル、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₆~C₂₀アリールチオ、C₁~C₂₀アルキルスルホニル、C₁~C₂₀アルキルスルホネート、C₆~C₂₀アリールスルホネート、またはC₁~C₂₀アルキルスルフィニルである)の構造を有する。

20

【0066】

所望により、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹の基のうちの1種またはそれ以上は、互いに独立に、1種またはそれ以上の置換基、好ましくは直鎖もしくは分岐のC₁~C₁₀アルキル、C₃~C₈シクロアルキル、C₁~C₁₀アルコキシ、またはC₆~C₂₄アリールで置換されていてもよく、この上述の置換基は、今度は、好ましくは、ハロゲン、特に塩素または臭素、C₁~C₅アルキル、C₁~C₅アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される1種またはそれ以上の基で置換されていてもよい。

【0067】

特に、R⁸およびR⁹が、それぞれ互いに独立に、水素、C₆~C₂₄アリール(特に好ましくはフェニル)、直鎖もしくは分岐のC₁~C₁₀アルキル(特に好ましくはプロピルまたはブチル)であるかまたはこれらが結合している炭素原子を含めてシクロアルキルもしくはアリール基と一緒に形成し、上述の基がいずれも、今度は、直鎖または分岐のC₁~C₁₀アルキル、C₁~C₁₀アルコキシ、C₆~C₂₄アリール、ならびにヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボキシル、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート基、およびハロゲンからなる群から選択される官能基からなる群から選択される1種またはそれ以上のさらなる基で置換されていてもよい、一般式(A)の触媒を使用してもよい。

30

【0068】

一実施形態においては、R¹⁰およびR¹¹基が、同一であっても異なってもよく、それぞれ、直鎖または分岐のC₁~C₁₀アルキル(特に好ましくはi-プロピルまたはネオペンチル)、C₃~C₁₀シクロアルキル(好ましくはアダマンチル)、C₆~C₂₄アリール(特に好ましくはフェニル)、C₁~C₁₀アルキルスルホネート(特に好ましくはメタンスルホネート)、C₆~C₁₀アリールスルホネート(特に好ましくはp-トルエンスルホネート)である一般式(A)の触媒が使用される。上述した種類のR¹⁰およびR¹¹基は、直鎖または分岐のC₁~C₅アルキル(特にメチル)、C₁~C₅アルコキシ、アリール、ならびにヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボキシル、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基からなる群から選択される1種また

40

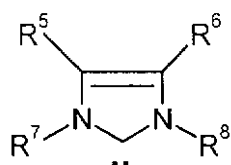
50

はそれ以上のさらなる基で任意に置換されていてもよい。特に、 R^{10} および R^{11} 基は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、*i*-プロピル、ネオペンチル、アダマンチル、またはメシチルである。

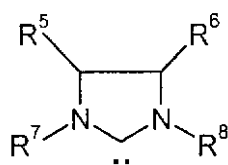
【0069】

ここで明瞭化のみを目的として確認しておくが、イミダゾリジン(「Im」)基の構造に関し本明細書において一般式(Ia)および(Ib)で表される構造は、この種のイミダゾリジン基に関し関連文献にしばしば示されたり使用されている、イミダゾリジン基のカルベン様構造を強調する以下の構造(Ia')および(Ib')、

【化3】



(Ia')



(Ib')

として表される構造と同義であるものとする。

【0070】

基本的には、様々な式(A)の代表的な触媒が、例えば、国際公開96/04289(A)号パンフレットおよび国際公開97/06185(A)号パンフレットより周知である。

【0071】

特に好ましくは、一般式(A)の配位子Lは、両方とも同一または異なるトリアルキルホスフィン配位子であり、そのアルキル基の少なくとも1つは、第2級アルキル基またはシクロアルキル基、好ましくはイソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、ネオペンチル、シクロペンチル、またはシクロヘキシルである。

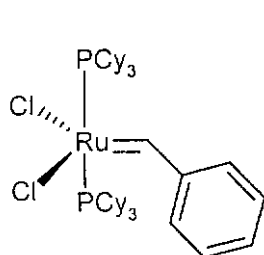
【0072】

特に好ましくは、一般式(A)の配位子Lの1つは、アルキル基の少なくとも1つが第2級アルキル基またはシクロアルキル基、好ましくは、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、ネオペンチル、シクロペンチル、またはシクロヘキシルである、トリアルキルホスフィン配位子である。

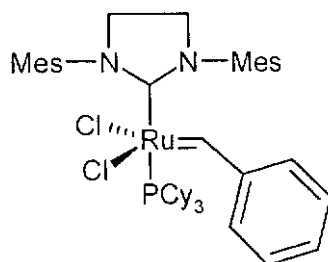
【0073】

一般式(A)に従う好ましい2種の触媒は、構造(II)(グラブス(I)触媒)および(III)(グラブス(II)触媒)、

【化4】



(II)



(III)

(式中、Cyはシクロヘキシルである)を有するものである。

【0074】

メタセシスは、一般式(B)、

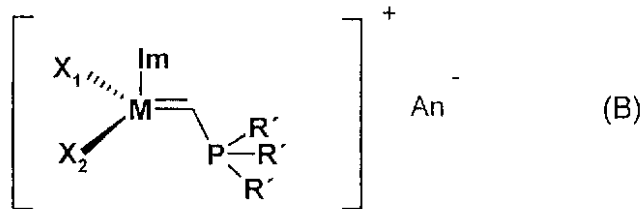
10

20

30

40

【化5】



(式中、
Mは、ルテニウムであり、
X¹およびX²は、同一であっても異なってもよい、アニオン性配位子であり、
R'基は、同一であっても異なってもよい有機基であり、
Imは、置換または無置換のイミダゾリジン基であり、
Anは、アニオンである)の触媒を用いて実施してもよい。

10

【0075】

これらの触媒は基本的に周知である(例えば、Angew. Chem. Int. Ed., 2004年、第43巻、pp. 6161~6165参照)。

【0076】

一般式(B)のX¹およびX²は、式(A)の一般的な意味、好ましい意味、および特に好ましい意味と同義であってもよい。

20

【0077】

イミダゾリジン基(Im)は、通常、式(A)の種類の触媒に関し上述した一般式(Ia)または(Ib)の構造を有する。

【0078】

一般式(B)のR'基は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、直鎖もしくは分岐のC₁~C₃₀アルキル、C₅~C₃₀シクロアルキル、またはアリール基であり、C₁~C₃₀アルキル基は、任意に1つまたはそれ以上の二重もしくは三重結合または1種またはそれ以上のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素が挿入されていてもよい。

【0079】

アリールには、6~24個の骨格炭素原子を有する芳香族基が包含される。6~10個の骨格炭素原子を有する好ましい単環、二環、三環炭素環式芳香族基としては、一例として、フェニル、ピフェニル、ナフチル、フェナントレニル、またはアントラセニルが挙げられるであろう。

30

【0080】

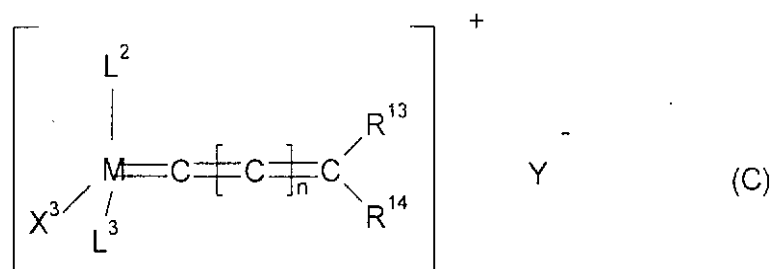
一般式(B)のR'基は、好ましくは同一であり、それぞれ、フェニル、シクロヘキシル、シクロペンチル、イソプロピル、o-トリル、o-キシリル、またはメシチルである。

【0081】

メタセシスに使用されるさらなる好適な触媒は、一般式(C)、

40

【化6】



(式中、

50

Mは、ルテニウムであり、

R¹³ および R¹⁴ は、それぞれ、互いに独立に、水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、C₆ ~ C₂₄ アリール、C₁ ~ C₂₀ カルボキシレート、C₁ ~ C₂₀ アルコキシ、C₂ ~ C₂₀ アルケニルオキシ、C₂ ~ C₂₀ アルキニルオキシ、C₆ ~ C₂₄ アリールオキシ、C₂ ~ C₂₀ アルコキシカルボニル、C₁ ~ C₂₀ アルキルチオ、C₁ ~ C₂₀ アルキルスルホニル、または C₁ ~ C₂₀ アルキルスルフィニルであり、

X³ は、アニオン性配位子であり、

L² は、単環であるか多環であるかに拘わらず、無電荷の結合性配位子であり、

L³ は、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、フッ素化ホスフィン、3個までのアミノアルキル、アンモニオアルキル、アルコシアルキル、アルコシカルボニルアルキル、ヒドロカルボニルアルキル、ヒドロシアルキル、またはケトアルキル基を有する官能化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスフィンアミン、アルシン、スチピン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、チオエーテル、およびピリジンの群からの配位子であり、

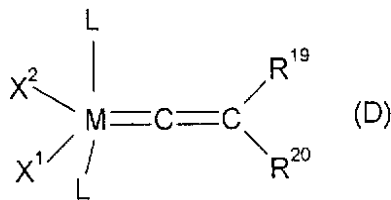
Y⁻ は、非配位性アニオンであり、

nは、0、1、2、3、4、または5である)のものである。

【0082】

メタセシスの実施に好適なさらなる触媒は、一般式(D)、

【化7】



(式中、

Mは、ルテニウムであり、

X¹ および X² は、同一であっても異なってもよい、一般式(A)および(B)におけるX¹ およびX² の意味をすべて想定することができるアニオン性配位子であり、

Lは、同一であっても異なってもよい、一般式(A)および(B)におけるLの一般的な意味および好ましい意味をすべて想定することができる配位子であり、

R¹⁹ および R²⁰ は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素または置換もしくは無置換のアルキルである)のものである。

【0083】

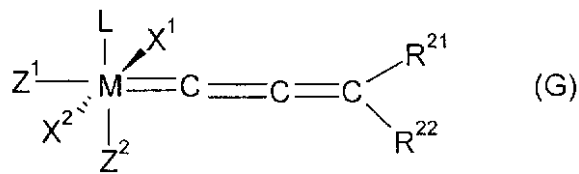
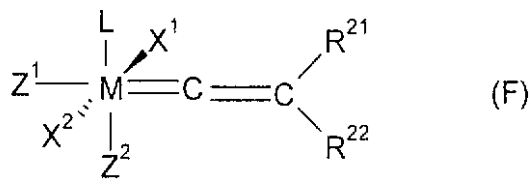
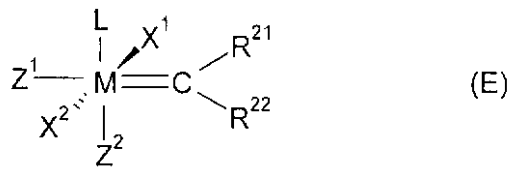
メタセシスの実施に好適なさらなる触媒は、一般式(E)、(F)、および(G)、

10

20

30

【化 8】



10

20

30

40

50

(式中、

Mは、ルテニウムであり、

X¹およびX²は、同一であっても異なってもよい配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

Z¹およびZ²は、同一であっても異なってもよい中性の電子供与性配位子であり、

R³およびR⁴は、同一であっても異なってもよい、水素またはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボキシレート、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコシカルボニル、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、およびアルキルスルフィニル基からなる群から選択される置換基であり、これらは、それぞれ、任意に、1種またはそれ以上の置換基、好ましくはアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリール基で置換されていてもよく、

Lは、配位子である)のものである。

【0084】

先行技術には、金属がルテニウムではないが、例えばオスミウムである他の金属系メタセシス触媒も開示されているので、明瞭化のため、ニトリルゴムのメタセシスはこの種その他の触媒の存在下においても実施してもよいことをここに述べておく。

【0085】

メタセシスされたニトリルゴムのこのような溶液を本発明に従う方法に直接付すことが可能である。

【0086】

しかしながら、本発明のさらなる実施形態においては、ニトリルゴムをメタセシス後に水素化反応に付すことによって得られる水素化ニトリルゴムの溶液を使用することも可能である。本発明の好ましい実施形態においては、ニトリルゴムの水素化は、第1ステップにおいてメタセシスを実施した後に実施される。このような水素化の際は、ニトリルゴム中に元々存在していた炭素-炭素二重結合の少なくとも50mol%、好ましくは少なくとも80mol%、より好ましくは85~99.5mol%が水素化される。

【0087】

このような任意的な水素化は、例えば、ロジウム含有錯体触媒またはルテニウム含有錯体触媒のような、異なる金属系の多種多様な異なる触媒を用いて実施してもよい。好ましい一実施形態においては、ニトリルゴムが予めルテニウム含有触媒の存在下にメタセシスに付されていた場合は、このような水素化にはロジウム含有触媒が用いられる。

がら、水素化は、ロジウム含有触媒を使用するものに限定されるわけではない。ロジウム含有錯体をニトリルゴムの水素化のための触媒として使用することが英国特許第1,558,491(A)号明細書に記載されている。

【0088】

ニトリルゴムの水素化は、典型的には、有機溶媒中でも実施され、そうすると、水素化されたニトリルゴムは、このような溶媒中に存在することになる。典型的な溶媒は、使用される水素化触媒を失活させないだけでなく、反応にいかなる他の形の悪影響も与えないものである。好ましい溶媒としては、これらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、およびシクロヘキサンが挙げられる。ハロゲン化溶媒が好ましく、特に好ましい溶媒は、モノクロロベンゼンである。しかしながら、水素化は、有機溶媒の非存在下にバルクで実施してもよい。このような場合、得られた水素化ニトリルゴムは、その後適切な溶媒中、例えば、上述したもののうちの1種に溶解される。

10

【0089】

イオン交換樹脂：

本発明の方法は、

(i) マクロレティキュラーであり、

(ii) 第1級アミン、第2級アミン、チオール、カルボジチオエート、チオ尿素、およびジチオカルバメート基から選択される少なくとも1種の官能基で修飾されており、かつ
(iii) 平均粒径が、乾燥物基準で、最小0.05~0.2mm未満の範囲にある、官能化されたイオン交換樹脂を使用するものである。

20

【0090】

このようなイオン交換樹脂は、任意に水素化されたニトリルゴムから鉄、ロジウム、およびルテニウム含有触媒残渣を除去する能力に優れている。

【0091】

「マクロレティキュラー」という用語は、イオン交換の専門用語における従来の意味を指す。マクロレティキュラーイオン交換樹脂は、2つの連続相である、連続細孔相および連続ゲル状高分子相からなっており、窒素BETによって測定可能な永久孔を有している。マクロレティキュラーイオン交換樹脂は、典型的には、表面積が7~1500m²/gの範囲にあり、平均細孔径が50~1000000の範囲にある。典型的なマクロレティキュラー樹脂は、平均細孔容積が0.7ml/gを超える場合が多い。このような樹脂は、典型的には、架橋共重合体、特に、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を含む。

30

【0092】

イオン交換樹脂はマクロレティキュラーであることが必要であるが、この条件(i)はそれ自体では不十分であり、それと同時に条件(ii)および(iii)を満たさなければならない。したがって、好適なイオン交換樹脂は、第1級アミン、第2級アミン、チオール、カーボジチオエート、チオ尿素、およびジチオカルバメート基から選択される官能基のうちの少なくとも1種で官能化されていることをさらなる特徴とする。

【0093】

典型的には、上記イオン交換樹脂は、官能基の濃度が0.2~7.0mol/Lの範囲、好ましくは0.5~5.0mol/Lの範囲、より好ましくは0.7~3.0mol/Lの範囲、最も好ましくは1.0~2.0mol/Lの範囲にあることを特徴とする。

40

【0094】

さらに、このイオン交換樹脂は、平均粒径が、乾燥物基準で、最小0.05~0.2mm未満までの範囲にあり、好ましくは、乾燥物基準で、最小0.15~0.2mm未満の範囲にある。このような平均粒径は、窒素やアルゴン等の不活性気体を用いたBET分析によって測定することも水銀圧入を用いて測定することも可能であり、どちらの方法も化学工業において標準的な方法である。

【0095】

50

適用可能なイオン交換樹脂は、商業的に入手するかまたは当業者に周知であるかもしくは文献（例えば、米国特許第4,985,540号明細書、米国特許第5,118,716号明細書、または米国特許第6,646,059号明細書）に記載されている手順に従い調製してもよい。

【0096】

本発明に従う手順は、回分（不連続）方式または連続方式のどちらで実施してもよい。

【0097】

本発明による典型的な不連続な実施形態においては、イオン交換樹脂を、鉄残渣ならびに/またはロジウムおよび/もしくはルテニウム含有触媒残渣を含む、任意に水素化されたニトリルゴムの溶液に添加し、この混合物を、触媒残渣が樹脂によって除去されるのに十分な時間攪拌する。反応時間は、5～100時間の間で変化させてもよく、好ましくは48～72時間の範囲にある。樹脂は、単純な濾過によって除去してもよく、任意に水素化されたニトリルゴムは、当該技術分野において周知の減圧下における蒸発等の標準的な技法を用いて溶媒を除去することによって回収される。

10

【0098】

反応は、不活性雰囲気中で、例えば窒素置換して実施してもよい。

【0099】

好ましくは、本発明の実施に用いられる樹脂の量は、溶液中の任意に水素化されたニトリルゴムの量を基準として、0.1～10重量%の範囲にある。より好ましくは、使用される任意に水素化されたニトリルゴムを基準として、0.5～5重量%の樹脂が使用される。

20

【0100】

本方法の好適な運転温度は、60～150の範囲にある。好ましくは、運転温度は、90～120の範囲にある。一般に、160を超える温度は、イオン交換樹脂が分解する可能性があるため用いるべきではない。

【0101】

本発明のさらなる態様においては、本方法は、連続的に実施される。このような場合、ルテニウム含有触媒残渣を任意に水素化されたニトリルゴムから除去する方法は塔内で実施され、それによって系全体にわたる圧力損失はるかに小さくなり、したがって、体積処理量（volume throughput）をより高くすることができ、それによって生産能力が高くなる。

30

【0102】

このような実施形態においては、イオン交換樹脂を床配置（例えば、樹脂を塔すなわち円筒形の容器に充填することによる）に集合させ、任意に水素化されたニトリルゴム溶液の溶液を連続方式で塔に流通させる。

【0103】

このような連続運転の際に好適な運転温度も同様に、典型的には60～150の範囲にある。好ましくは、運転温度は、90～120の範囲にある。一般に、160を超える温度は、イオン交換樹脂が分解する可能性があるため用いるべきではない。

【0104】

連続運転に関する任意に水素化されたニトリルゴムの溶液中の濃度は、0.5～30% b.w.、好ましくは2～20% b.w.、より好ましくは3～15% b.w.、最も好ましくは3～12% b.w.の範囲にある。

40

【0105】

連続運転に用いられる樹脂の実用可能な量は当業者によって調整されるであろう。

【0106】

本発明の他の実施形態においては、ゴム溶液を塔に2回以上の回数で通過させてもよく、こうすることにより、できるだけ多くの触媒残渣が確実に樹脂から除去される。

【0107】

溶液を流して小粒子の床を通過させることによってかなりの圧力損失が生じることは当

50

業者に理解されるであろう。この現象は、特に、溶液が粘性を有し、粒子が非常に細かくかつ粒度にばらつきがある場合に顕著である。しかしながら、本発明の好ましい実施形態においては、ルテニウムを含有する水素化ニトリルゴム溶液をイオン交換樹脂床に流して通過させることにより生じる圧力損失は、床高さ1フィート当たり0.5~30ポンド毎平方インチ(ゲージ)(psig)であり、全体の圧力損失は10psig~180psigである。

【0108】

本発明による方法の利点は、鉄残渣、ロジウム - およびルテニウム含有触媒残渣を任意に水素化されたニトリルゴムの溶液から除去することに優れており、しかも驚くべきことに、イオン交換樹脂との接触時間が周知の方法よりも短縮されていることにある。

10

【0109】

任意に水素化されたニトリルゴムは、本発明に従う方法に付した後に、ポリマー溶液からポリマーを回収するための当該技術分野において一般に周知の方法によって溶液から単離してもよい。その例としては、ポリマー溶液を水蒸気に直接接触させる水蒸気凝固法、ポリマー溶液を加熱された回転ドラム上に滴下して溶媒を蒸発させるドラム乾燥法、およびポリマー溶液に貧溶媒を加えてポリマーを析出させる方法がある。上記ポリマーをこの種の分離手段によって溶液から分離し、水分を除去し、そして結果として得られたポリマーを、熱風乾燥、真空乾燥、押出乾燥等の手順を用いて乾燥することによって、ポリマーを固体生成物として回収する。好ましくは、任意に水素化されたニトリルゴムを、水蒸気凝固を用いて単離する。

20

【0110】

本発明に従う方法によって得ることができる任意に水素化されたニトリルゴムは、ルテニウム含有触媒残渣、ロジウム含有触媒残渣、および鉄残渣の含有量が非常に少ないことによって特徴づけられる。

【0111】

本発明はまた、ロジウムを最大で20ppm、ルテニウムを最大で20ppm、および鉄を最大で50ppm含む、任意に水素化された新規なニトリルゴム、好ましくは、ロジウムを最大で10ppm、ルテニウムを最大で10ppm、および鉄を最大で40ppm含む、より好ましくは、ロジウムを最大で5ppm、ルテニウムを最大で5ppm、および鉄を最大で30ppm含む、最も好ましくは、ロジウムを最大で3ppm、ルテニウムを最大で3ppm、鉄を最大で10ppm含む(いずれも、任意に水素化されたニトリルゴムの基準とする)、任意に水素化されたニトリルゴムにも関する。このような任意に水素化された新規なニトリルゴムは、微量の金属さえも有害な影響を及ぼし、したがって、非常に純度の高いゴムが必要とされるあらゆる用途に極めて適している。

30

【0112】

以下の非限定的な実施例により本発明のさらなる詳細を示す。

【実施例】

【0113】

本発明の実施例1、2、3、5、7、および8は、ルテニウム、ロジウム、および鉄含有触媒残渣を水素化されたニトリルゴムの溶液から回分法で除去するための数種類の官能化樹脂(表1参照)の使用を例示するものである。

40

【0114】

【表 1】

表 1

| | 樹脂* | 平均粒径** (mm) |
|------|--------------------------|----------------|
| 実施例1 | PL-チオ尿素 MP SPE | 0.150 |
| 実施例2 | PL-TMT MP (トリメルカプトトリアジン) | 0.150 |
| 実施例3 | PL-BnSH MP (メルカプトメチル) | 0.150 |
| 実施例5 | PL-チオ尿素 MP SPE | 0.150 |
| 実施例7 | PL-チオ尿素 MP SPE | 0.150 |
| 実施例8 | デュオライト(Duolite)GT-73 | 0.550 |

*表1中、GT-73(ローム・アンド・ハース(Rohm&Haas)より市販)以外の樹脂はすべてポリマー・ラボラトリーズ・リミテッド(Polymer Laboratories Ltd)より市販されている。

**それぞれ、ポリマー・ラボラトリーズ・リミテッドおよびローム・アンド・ハースの報告による。

10

【 0 1 1 5】

20

実施例 1 ~ 3 および比較例 4 :

ニトリルブタジエンゴム (アクリロニトリル 34% b.w.、ブタジエン 66%) を触媒としての $RhCl(PPh_3)_3$ ($Ph = \text{フェニル}$) の存在下に水素化することによって調製された、アクリロニトリルを 34% b.w. 含み、残留二重結合が 0.9% 未満であり、ムーニー粘度 (ML(1+4)、100) が 65 である水素化されたニトリルゴムを用いた。

【 0 1 1 6】

このような水素化されたニトリルゴムのモノクロロベンゼン中 6.0% b.w. 溶液を以下の実施例の基準として用いた。以下の実施例に用いられる「水素化されたニトリルゴム」という用語はこの溶液を指す。

30

【 0 1 1 7】

実施例 1 ~ 3 においては、500 ml の三頸丸底フラスコに、規定の樹脂 (表 1 参照) 0.5 g を水素化ニトリルゴム溶液 180 g と一緒に加えた。窒素中、各反応混合物を約 100 で 66 時間攪拌した。次いで、樹脂を混合物から濾過によって除去し、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させた後、60 のオープンで減圧乾燥することによってゴムを回収した。回収したゴム試料の Rh および Fe 含有量を誘導結合プラズマ (ICP-AES: 誘導結合プラズマ - 原子発光分光分析) で分析した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 8】

比較例 C 4 においては、未処理の状態の基準の水素化ニトリルゴム溶液試料 180 g から、上述した蒸発 / 乾燥手順によってゴムを回収した。この「対照試料」中の Rh および Fe の量を再び ICP-AES で測定した。

40

【 0 1 1 9】

この対照試料とは対照的に、処理後に回収された水素化ニトリルゴムの Rh 含有量は、2.9 ~ 14 ppm の範囲内にあることがわかり、一方、処理後に回収されたゴムの Fe 含有量は 12 ~ 23 ppm の範囲内にあることがわかった。この結果は、Rh の 72 ~ 94% および Fe の 58 ~ 78% がそれぞれ除去された (すなわち、基準のニトリルゴム試料中の Rh および Fe と比較して) ことを示すものである。

【 0 1 2 0】

【表 2】

表2

| 試料 | 樹脂の重量 (g) | 本発明の方法 に付した後の Rh含有量 (ppm) | 除去された Rh (%) | 本発明の方法 に付した後の Fe含有量 (ppm) | 除去された Fe (%) |
|-------|--------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|
| 実施例 1 | 0.5 | 3.7 | 91 | 18 | 67 |
| 実施例 2 | 0.5 | 2.9 | 94 | 12 | 78 |
| 実施例 3 | 0.5 | 14 | 72 | 23 | 58 |
| 比較例 4 | - | 48(初期) | - | 55(初期) | - |

10

【0121】

実施例 5

ニトリルブタジエンゴム（アクリロニトリル 34% b.w.、ブタジエン 66%）を、式（III）のルテニウム含有触媒を利用したメタセシス工程と、さらにそれに続く、触媒としての $RhCl(PPh_3)_3$ （Ph = フェニル）の存在下における水素化工程とに付すことによって調製された、アクリロニトリルを 34% b.w. 含み、残留二重結合が 0.9% 未満であり、ムーニー粘度（ML(1+4)、100）が 40 である水素化されたニトリルゴムを用いた。

20

【0122】

水素化の前にメタセシス工程を行ったこのような水素化ニトリルゴムのモノクロロベンゼン中 6.0% b.w. 溶液を、以下の実験の基準として用いた。本明細書において用いられる「水素化されたニトリルゴム」という用語は、この溶液を指す。

【0123】

500 ml の三頸丸底フラスコに、規定の樹脂（表 1 参照）を 0.5 g を水素化ニトリルゴム溶液 180 g と一緒に加えた。窒素中、反応混合物を約 100 で 66 時間撹拌した。次いで、樹脂を混合物から濾過によって除去し、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させた後、60 のオープンで減圧乾燥することによってゴムを回収した。回収した

30

【0124】

比較例 6 においては、未処理の水素化ニトリルゴム溶液試料 180 g から、上述した蒸発/乾燥手順によってゴムを回収した。この「対照試料」中の Ru、Rh、および Fe の量を誘導結合プラズマによって測定した。以下に示す結果はすべて、初期に存在した量を基準として引用したものである。

【0125】

表 3 に結果の概要を示したが、ここから、それぞれ、Rh の 90%、Fe の 47%、および Ru の 60%（すなわち、基準のニトリルゴム試料の Rh および Fe 含有量と比較して）が除去されたことが示される。

40

【0126】

【表 3】

表 3

| 試料 | 樹脂の重量 (g) | Ru 含有量 (ppm) | 除去された Ru (%) | Rh 含有量 (ppm) | 除去された Rh (%) | Fe 含有量 (ppm) | 除去された Fe (%) |
|-------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 実施例 5 | 0.5 | 6 | 60 | 6.5 | 90 | 39 | 47 |
| 比較例 6 | - | 15 | - | 64 | - | 74 | - |

10

【0127】

実施例 7

ニトリルブタジエンゴム（アクリロニトリル 34% b.w.、ブタジエン 66%）を触媒としての $RhCl(PPh_3)_3$ （ $Ph = \text{フェニル}$ ）の存在下において水素化することによって調製された、アクリロニトリル 34% b.w. を含み、残留二重結合が 0.9% 未満であり、ムーニー粘度（ $ML(1+4)$ 、100）が 65 である、水素化されたニトリルゴムを用いた。

20

【0128】

このような水素化されたニトリルゴムのモノクロロベンゼン中 6.0 重量% 溶液を以下の実施例の基準として用いた。以下の実施例で用いられる「水素化されたニトリルゴム」という用語は、この溶液を指す。

【0129】

500 ml の三頸丸底フラスコに、表 1 に示す規定の樹脂 0.5 g を、水素化されたニトリルゴム溶液 180 g と一緒に加えた。窒素中、反応混合物を約 100 で様々な時間（表 4 参照）攪拌した。次いで、樹脂を混合物から濾過によって除去し、水素化されたニトリルゴムをロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させることによって回収した後、60 のオープンで減圧乾燥した。回収した水素化ニトリルゴム試料の Rh を ICP-AES で分析した。結果を表 4 に示す。

30

【0130】

比較例 9 においては、未処理の水素化ニトリル溶液試料 180 g から、上述した蒸発 / 乾燥手順によって水素化ニトリルゴムを回収した。この「対照試料」中の Rh の量を誘導結合プラズマにより測定した。以下に示す結果はすべて、初期に存在した量を基準として引用したものである。

【0131】

表 4 に概要を示した結果から、実施例 7 も 8 もそれぞれロジウム金属の 92 および 90% が回収されたが、実施例 8（表 1）で使用された樹脂よりもかなり粒度の小さい実施例 7（表 1）においては、より短い時間枠の中でより高い効率でロジウムが回収されたことが示される。

40

【0132】

【表 4】

表 4

| | 4時間後 のRh含 有量 (ppm) | 除去 された Rh (%) | 18時間 後のRh 含有量 (ppm) | 除去 された Rh (%) | 44時間 後のRh 含有量 (ppm) | 除去 された Rh (%) | 66時間 後のRh 含有量 (ppm) | 除去 された Rh (%) |
|------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|
| 実施例7 | 6.5 | 86 | 5.7 | 88 | 4.8 | 90 | 3.7 | 92 |
| 実施例8 | 39 | 19 | 23 | 52 | 12 | 75 | 4.8 | 90 |
| 比較例9 | 48 | | 48 | | 48 | | 48 | |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード(参考) |
|----------------|--------------|------------------|---------|-------|---|------------|
| C 0 8 F | 8/04 | (2006.01) | C 0 8 F | 8/04 | | |
| B 0 1 J | 45/00 | (2006.01) | B 0 1 J | 45/00 | J | |
| C 0 8 F | 6/08 | (2006.01) | B 0 1 J | 45/00 | L | |
| | | | C 0 8 F | 6/08 | | |

(72)発明者 クリストファー・オング

ドイツ・D - 5 1 3 7 5・レヴァークーゼン・モルスプロイヒャー・シュトラッセ・4 4

(72)発明者 ステファン・パスク

ドイツ・D - 4 1 5 4 2・ドルマーゲン・イム・ゲルシュテンフェルト・4 4

(72)発明者 フランツ・ヨーゼフ・メルスマン

ドイツ・D - 5 1 4 6 7・ベリシュ・グラドバッハ・アン・カテールバッハ・1 4・アー

Fターム(参考) 4G169 AA10 BA21B BA27B BC66A BC70A BC70B BC71A BC71B BE27B BE46B

CB02 CB41 DA05

4J100 AM02Q AS02P CA04 GA14 GC03 HA03 HB02 HD22 HE14 HG31

【外国語明細書】

A process for removing iron-residues, rhodium- and ruthenium-containing catalyst residues from optionally hydrogenated nitrile rubber

FIELD OF THE INVENTION

This invention provides a process for the removal of iron-residues, rhodium- and ruthenium-containing catalyst residues from optionally hydrogenated nitrile rubber.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Polymer hydrogenation is a well known operation, as disclosed, for example, in **US-A- 4,396,761**, **US-A-4,510,293**, **US-A-5,258,467** and **US-A-4,595,749**. The subsequent separation of the hydrogenation catalyst from the polymer, however, is not always described in detail or even at all.

More specifically, certain rhodium containing catalysts are known to be particularly suitable for the selective hydrogenation of nitrile rubber (i.e. reduction of the carbon-carbon double bonds without concomitant reduction of the carbon-nitrogen triple bonds present in nitrile rubber). Such hydrogenated nitrile rubber is less susceptible to heat-induced degradation in comparison to unsaturated nitrile rubber.

For example, **US-A-4,464,515** teaches the use of hydrido rhodium tetrakis (triphenylphosphine) catalyst, i.e. $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$, in a process to selectively hydrogenate unsaturated nitrile rubber. The unsaturated nitrile rubber is first dissolved in a suitable solvent to provide a viscous rubber solution. The catalyst is then dissolved in the rubber solution. The hydrogenation process is said to be homogeneous because the substrate and catalyst are contained in the same phase. The HNBR obtained is precipitated and simply washed with iso-propanol. There is no further disclosure about removing the hydrogenation catalyst.

GB-A-1,558,491 teaches the use of chloro rhodium tris(triphenylphosphine) ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) as catalyst in a similar process to hydrogenate unsaturated nitrile rubber. The hydrogenation product is separated off from the reaction solution by treatment with steam or by pouring into methanol and is subsequently dried at elevated temperature and reduced pressure. Once more no teaching is provided how the hydrogenation catalyst might be removed.

Additionally certain ruthenium containing catalysts are known to be particularly suitable for either the selective metathesis or hydrogenation of nitrile rubber. The process of utilizing ruthenium containing catalysts for the homogeneous hydrogenation of nitrile rubber is well known, as disclosed, for example, in **US-A-5,075,388** and **US-A-6,084,033**.

In US 5,075,388 it is disclosed to hydrogenate nitrile rubber in the presence of of an NH₂ containing compound selected from ammonia and a C₁₋₂₀ primary amine. US-A-6,084,033 teaches the use of a rhodium-ruthenium bimetallic complex catalyst for the hydrogenation of nitrile rubber. However, there is no teaching at all, how to remove the respective catalyst residues from the hydrogenated nitrile rubber.

An advantage of the above homogeneous hydrogenation processes is that they require minimal amounts of catalyst to effect the hydrogenation. However, a major disadvantage of such processes is that it is difficult to remove the catalyst from the reaction mixture once the reaction is complete. By comparison, in a heterogeneous process, i.e. where the catalyst is not dissolved in the reaction medium, the catalyst may be readily removed by filtration or centrifugation.

Furtheron the use of ion-exchange resins is known from prior art to recover certain catalyst residues from reaction mixtures which are mostly non-viscous chemical process streams.

In US-A-5,118,716 specific ion-exchange resins are disclosed which contain dithioate functional groups and which are described as suitable for the recovery of Groups VIII metals and asserted to be effective for the removal of rhodium containing catalysts from chemical process streams. However, there is no teaching or suggestion for which types of reaction mixtures these resins may indeed be used.

The recovery of rhodium complexes from non-viscous chemical process streams using ion-exchange resins is also known. For example, DE-OS-1 954 315 describes the separation of rhodium carbonyl catalysts from (low molecular weight) oxo reaction mixtures by treating the raw oxo reaction mixtures with a basic ion exchanger in the presence of CO and hydrogen. **Chemical Abstracts 85: 5888k (1976)** teaches the use of a thiol-functionalized resin to recover Group VIII noble metal complexes which have been used as catalysts in hydrogenation, hydroformylation and hydrocarboxylation. Organic solutions containing said catalyst residues are treated with ion-exchange resins. **Chemical Abstracts 87: 26590p (1977)** describes a two-stage process in which (i) an aqueous, noble-metal containing solution is prepared by extracting the noble metal from a waste ceramic catalyst carrier and (ii) the noble metal is then adsorbed on an ion-exchange resin. Finally, **Chemical Abstracts 95: 10502r (1981)** relates to the simultaneous recovery of platinum and rhodium by extracting the metals from spent catalysts using HCl and HNO₃, followed by the subsequent use of an ion-exchange column to adsorb the metals.

US-A-4,985,540 discloses a process for removing rhodium-containing catalyst residues from hydrogenated nitrile rubber by contacting a functionalized ion exchange resin with a hydrocarbon phase, which contains the hydrogenated nitrile rubber, the rhodium-containing catalyst residues and

a hydrocarbon solvent. It is said that such process is capable of removing rhodium from viscous solutions containing less than 10 ppm rhodium (weight rhodium/weight solution basis). The ion exchange resins used preferably have a relatively large average particle diameter between 0,2 and 2,5 mm.

In **US-6,646,059 B2** it is disclosed to remove iron- and rhodium-containing residues from a solution of hydrogenated nitrile rubber which has been obtained by hydrogenating a nitrile rubber in the presence of a rhodium-based catalyst. Iron-containing residues may be present due to a minimum corrosion or degradation which might occur in any metal vessel or pipes or alternatively due to the fact that Iron-containing compounds might have been used as activators in the polymerisation of the nitrile rubber. The process of **US-6,646,059 B2** utilizes a specific monodispersed macroporous cross-linked styrene-divinylbenzene copolymer resin having thiourea functional groups. The fact that the ion-exchange resin is monodispersed is important for the successful performance of the process.

Polymer metathesis is also well documented operation, as disclosed, for example, in **US 2003/0027958 A1**, **US 2003/0088035 A1** and **US 2004/0132891 A1**, but once more the separation of catalyst residues from the metathesized products has not been intensively investigated so far. Certain ruthenium-containing catalysts are known to be particularly suitable for the selective metathesis of nitrile rubber, i.e. the cleavage of the carbon-carbon double bonds without concomitant reduction of the carbon-nitrogen triple bonds present in the nitrile rubber.

For example, **US 2003/0088035 A1** teaches the use of bis(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium dichloride in such a process resulting in a nitrile rubber with a reduced molecular weight. Similarly, **US 2004/0132891 A1** teaches the use of 1,2-bis-((2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)(tricyclohexylphosphine)-Ruthenium(phenylmethylene)dichloride for the metathesis of nitrile rubber, although in the absence of a co-olefin. In both of these processes the nitrile rubber is first dissolved in a suitable solvent to provide a viscous rubber solution. If desired a co-olefin is added to the reaction solution. The catalyst is then dissolved in the rubber solution and the metathesis performed. None of those two US patent applications contains any disclosure about the removal of catalyst residues from the reaction mixture.

US-A-6,376,690 discloses a process for removing metal complexes from reaction mixtures and it is said that such process is especially amenable for the post-reaction separation of ruthenium or osmium metathesis catalysts from the desired products. Said separation process in which a second immiscible solution containing a solubility-enhancing compound (preferably a phosphine or derivative thereof) is added to the original reaction mixture. The metal catalyst once reacted with the solubility-enhancing compound migrates out of the reaction mixture into the second solution.

This solution is then removed from the reaction solution. While **US-A-6,376,690** teaches for the removal of metals like Cu, Mg, Ru, and Os, it involves the addition of additives which, if not fully removed, can interfere in any subsequent reaction step, like e.g. with the hydrogenation catalyst used in a subsequent hydrogenation reaction. Secondly, the separation of two immiscible solutions while relatively easy on small scale is quite a complex process on a commercial scale of grand scale.

WO-A-2006/047105 discloses the separation of a metathesis catalyst from a reaction mixture through contact of the reaction mixture with a nanofiltration membrane. The reaction mixture contains not only the metathesis catalyst, but in addition one or more unconverted reactant olefins, optionally a solvent and one or more olefin products. As nanofiltration membranes a polyimide nanofiltration membrane is preferably used so as to recover a permeate containing a substantial portion of the olefin reaction products, the unconverted reactant olefins, and optional solvent, and a retentate containing the metathesis catalyst, and optionally, metathesis catalyst degradation products. The process of **WO-A-2006/047105** is considered to be applicable to homogeneous metathesis catalysts on the basis of ruthenium, molybdenum, tungsten, rhenium, or a mixture thereof, preferably on the basis of ruthenium. **WO-A-2006/047105** does not comment on the possibility of utilizing such a membrane technology for the removal of a rhodium species also. Therefore in the situation were said nitrile rubber is hydrogenated in the next step two separate metal catalyst recovery processes would probably be needed resulting in considerable cost increases and negative capacity results.

Organic Letters, 2001, Vol. 3, No. 9, pages 1411-1413 describes a method for removing undesired highly colored ruthenium byproducts generated during olefin metathesis reactions with Grubbs catalysts. The crude reaction products like diethyl diallylmalonate obtained by ring closing metathesis are treated with triphenylphosphine oxide or dimethyl sulfoxide, followed by filtration through silica gel. This allows to remove the colored ruthenium-based byproducts which is important as an incomplete removal is known to cause complications such as double bond isomerization during distillation or decomposition of the reaction products. However, as with **US 6,376,690**, the use and introduction of additives such as dimethyl sulfoxide could - if not completely removed after its use - be detrimental if applied to solutions of nitrile rubber which shall then be subjected to a subsequent hydrogenation. A transfer of such process to nitrile rubber solutions is therefore not a viable alternative. Additionally the necessary silica gel filtration process in terms of a commercial process would result in extensive costs.

In **Tetrahedron Letters 40 (1999), 4137-4140** it is disclosed to add a water-soluble tris(hydroxymethyl)phosphine to a reaction mixture which contains diethyldiallylmalonate obtained by ring closing metathesis in the presence of the Ru-catalyst Grubbs I. It is observed that when the

crude reaction mixture is added to a solution of tris(hydroxymethyl)phosphine and triethylamine in methylene chloride, the solution turned from a black/brown color to pale yellow within five minutes, this indicating that tris(hydroxymethyl)phosphine was coordinating to the ruthenium. Upon the addition of water, the yellow color moved into the aqueous phase leaving the methylene chloride phase colorless. NMR studies showed that all of the desired product remained in the methylene chloride phase and all of the phosphine moved to the aqueous phase. In an alternative embodiment the diethyldiallylmalonate solution containing the ruthenium catalyst byproducts was stirred with a solution of tris(hydroxymethyl)phosphine, and triethylamine in methylenechloride in the simultaneous presence of excess silica gel. As the tris(hydroxymethyl)phosphine is know to graft onto silica gel this gave the best results.

Notwithstanding the above methods of the art, remains room for improvement with regard to a method which allows the removal of various metal residues, and in particular nobel metal containing catalyst residues simultaneously from optionally hydrogenated nitrile rubber, and in particular from viscous solutions of such optionally hydrogenated nitrile rubber.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a process for the removal of iron-residues and/or rhodium- and/or ruthenium-containing catalyst residues from optionally hydrogenated nitrile rubber, the process comprising contacting a solution of an optionally hydrogenated nitrile rubber containing iron-residues and/or rhodium- and/or ruthenium-containing catalyst residues with a functionalized ion-exchange resin which is (i) macroreticular, (ii) modified with at least one type of a functional group which is selected from a primary amine, secondary amine, thiol, carbodithioate, thiourea and dithiocarbamate group and (iii) which has an average particle size of at minimum 0,05 mm and less than 0,20 mm dry basis. The present invention further comprises optinally hydrogenated nitrile rubbers possessing a low iron- and/or rhodium- and/or ruthenium-content.

DETAILED DESCRIPTION

The process of the present invention starts from a solution of an optionally hydrogenated nitrile rubber which contains iron-residues and/or rhodium- and/or ruthenium-containing catalyst residues.

The solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber may comprise an amount of the ruthenium-containing catalyst residues in the range of from 5 to 1000 ppm ruthenium, preferably from 5 to 500 ppm, and in particular from 5 to 250 ppm, based on the optionally hydrogenated nitrile rubber used.

Alternatively or additionally the solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber may comprise an amount of the rhodium-containing catalyst residues in the range of from 5 to 200 ppm rhodium, preferably from 10 to 100 ppm, and in particular from 20 to 100 ppm, based on the optionally hydrogenated nitrile rubber used.

Alternatively or additionally the solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber may comprise an amount of iron residues in the range of from 2 to 500 ppm iron, preferably from 5 to 250 ppm, and in particular from 10 to 100 ppm, based on the optionally hydrogenated nitrile rubber used. Iron residues may occur in the solution of an optionally hydrogenated nitrile rubber due to minimum corrosion occurring in the polymerisation vessels or pipes, especially in case of a hydrogenated nitrile rubber, if its hydrogenation is performed using a catalyst containing chloride, in particular Wilkinson's catalyst ($\text{Cl-Rh[P(C}_6\text{H}_5)_3]_3$), and HCl is therefore formed as a bi-product during hydrogenation. Alternatively iron residues may occur due to the fact that iron-containing compounds might have been used as activators in the polymerisation of the nitrile rubber.

The solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber which is subjected to the process pursuant to the invention may contain from 0.5 to 20 %b.w. of the optionally hydrogenated nitrile rubber, preferably from 3 to 12 %b.w.. Hence, such solution is viscous.

The optionally hydrogenated nitrile rubber is dissolved in a solvent which is typically an organic solvent, preferably dichloromethane, benzene, monochlorobenzene, toluene, methyl ethyl ketone, acetone, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, dioxane and cyclohexane.

The way of obtaining the solution of an optionally hydrogenated nitrile rubber is not critical, as long as it contains iron-residues and/or rhodium- and/or ruthenium-containing catalyst residues. Various methods are known from the relevant prior art.

Typically such a solution of an optionally hydrogenated nitrile rubber may be obtained (i) by metathesis of a nitrile rubber and/or (ii) a hydrogenation of the carbon-carbon double bonds present in the nitrile rubber.

In one embodiment the solution of a nitrile rubber is subjected to the process according to the invention which is obtainable by metathesis of a nitrile rubber, in particular in the presence of a ruthenium-containing catalyst.

In another embodiment the solution of a hydrogenated nitrile rubber is subjected to the process according to the invention which is obtainable obtained by performing (i) a metathesis of the nitrile

rubber, in particular in the presence of a ruthenium-containing catalyst and (ii) subsequently performing a hydrogenation of the carbon-carbon double bonds present in the nitrile rubber, in particular by using a rhodium- or ruthenium-containing catalyst.

In a third embodiment the solution of a hydrogenated nitrile rubber is subjected to the process according to the invention which is obtainable by performing a hydrogenation of the carbon-carbon double bonds of a nitrile rubber, in particular in the presence of a rhodium- or ruthenium-containing catalyst.

In a fourth embodiment the solution of a nitrile rubber is subjected to the process according to the invention which is obtainable by polymerising the respective monomers.

The term “**ruthenium-containing catalyst residues**” and “**rhodium-containing catalyst residue**”, respectively, shall encompass for the purpose of this application any ruthenium (rhodium)-containing catalyst as well as any degradation products thereof, including the ruthenium(rhodium)-ion.

The term “**iron-residue**” shall encompass for the purpose of this application any iron containing compound as well as any degradation products thereof, including iron ions.

Nitrile rubbers (also referred to as “NBR” for short) are copolymers or terpolymers which comprise repeating units of at least one conjugated diene, at least one α,β -unsaturated nitrile, and optionally one or more further copolymerizable monomers.

The conjugated diene can be of any nature. Preference is given to using (C_4 - C_6) conjugated dienes. Particular preference is given to 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimethylbutadiene, piperylene or mixtures thereof. Very particular preference is given to 1,3-butadiene and isoprene or mixtures thereof. Especial preference is given to 1,3-butadiene.

As α,β -unsaturated nitrile, it is possible to use any known α,β -unsaturated nitrile, preferably a (C_3 - C_5) α,β -unsaturated nitrile such as acrylonitrile, methacrylonitrile, ethacrylonitrile or mixtures thereof. Particular preference is given to acrylonitrile.

A particularly preferred nitrile rubber is thus a copolymer of acrylonitrile and 1,3-butadiene.

Apart from the conjugated diene and the α,β -unsaturated nitrile, it is possible to use one or more further copolymerizable monomers known to those skilled in the art, e.g. α,β -unsaturated monocarboxylic or dicarboxylic acids, their esters or amides.

As α,β -unsaturated monocarboxylic or dicarboxylic acids, preference is given to fumaric acid, maleic acid, acrylic acid and methacrylic acid.

As esters of α,β -unsaturated carboxylic acids, preference is given to using their alkyl esters and alkoxyalkyl esters. Particularly preferred alkyl esters of α,β -unsaturated carboxylic acids are methyl acrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate and octyl acrylate. Particularly preferred alkoxyalkyl esters of α,β -unsaturated carboxylic acids are methoxyethyl (meth)acrylate, ethoxyethyl (meth)acrylate and methoxyethyl (meth)acrylate. It is also possible to use mixtures of alkyl esters, e.g. those mentioned above, with alkoxyalkyl esters, e.g. in the form of those mentioned above.

The proportions of conjugated diene and α,β -unsaturated nitrile in the NBR polymers to be used can vary within wide ranges. The proportion of or of the sum of the conjugated dienes is usually in the range from 40 to 90% by weight, preferably in the range from 50 to 85% by weight, more preferably from 50 to 82% by weight, and most preferably from 50 to 75% by weight based on the total polymer. The proportion of or of the sum of the α,β -unsaturated nitriles is usually from 10 to 60% by weight, preferably from 15 to 50% by weight, more preferably from 18 to 50% by weight, and most preferably from 25 to 50% by weight, based on the total polymer. The proportions of the monomers in each case add up to 100% by weight. Additional monomers can be present. If this is the case they are present in amounts of from greater than 0 up to 40% by weight, preferably from 0.1 to 40% by weight, particularly preferably from 1 to 30% by weight, based on the total polymer. In this case, corresponding proportions of the conjugated diene(s) and/or of the α,β -unsaturated nitrile(s) are replaced by the proportions of the additional monomers, with the proportions of all monomers in each case adding up to 100% by weight.

The preparation of nitrile rubbers as such by polymerization of the abovementioned monomers is adequately known to those skilled in the art and is comprehensively described in the polymer literature. Typically such nitrile rubbers are prepared by radical emulsion polymerisation. Nitrile rubbers are also commercially available, e.g. as products from the product range of the trade names Perbunan[®] and Krynac[®] from Lanxess Deutschland GmbH.

The nitrile rubbers obtained after polymerisation typically have a Mooney viscosity (ML 1+4 at 100°C) in the range from 5 to 70, preferably from 30 to 50. This corresponds to a weight average molecular weight M_w in the range 50.000 – 500.000, preferably in the range 200.000 – 400.000. The nitrile rubbers further have a polydispersity $PDI = M_w/M_n$, where M_w is the weight average molecular weight and M_n is the number average molecular weight, in the range 1,7 – 6,0 and

preferably in the range 2,0 – 3,0. The determination of the Mooney viscosity is carried out in accordance with ASTM standard D 1646.

Such nitrile rubbers may either be directly subjected to the process according to the invention or be subjected to the metathesis subsequently or subjected to a metathesis followed by a hydrogenation.

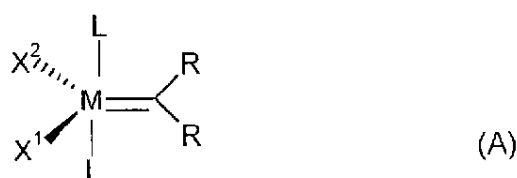
After the metathesis reaction in step (i) the nitrile rubbers obtained typically have a Mooney viscosity (ML 1+4 at 100°C) in the range from 2 to 30, preferably in the range from 5 to 20. This corresponds to a weight average molecular weight Mw in the range 10.000 – 200.000, preferably in the range 10 000 – 150 000. The nitrile rubbers obtained also have a polydispersity PDI = Mw/Mn, where Mn is the number average molecular weight, in the range 1,5 – 4,0, preferably in the range 1,7 – 3,0.

As the metathesis of nitrile rubber is often carried out in an organic solvent, the degraded nitrile rubber is obtained as a solution in such organic solvent. Typical solvents are those which do not deactivate the metathesis catalyst used and also do not adversely affect the reaction in any other way. Preferred solvents include but are not restricted to dichloromethane, benzene, monochlorobenzene, toluene, methyl ethyl ketone, acetone, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, dioxane and cyclohexane. Halogenated solvents are preferred, the particularly preferred solvent is monochlorobenzene. However, the metathesis may also be performed in the absence of any organic solvent. In such case the obtained degraded nitrile rubber is then dispersed afterwards in a suited solvent as e.g. one of the above mentioned ones.

Such metathesis reaction is well-known in the art and e.g. disclosed in **WO-A-02/100905** and **WO-A-02/100941**. A broad overview about the catalysts which may be typically used in such metathesis may be found in the not yet published European patent application with the filing number 07114656.

Such metathesis reaction is well-known in the art and e.g. disclosed in **WO-A-02/100905** and **WO-A-02/100941**. A broad overview about the ruthenium-containing catalysts which may be typically used in such metathesis may be found in the not yet published European patent application with the filing number 07114656.

Suitable metathesis catalysts are compounds of the general formula (A)



wherein

M is ruthenium,

the radicals R are identical or different and are each an alkyl, preferably C₁-C₃₀-alkyl, cycloalkyl, preferably C₃-C₂₀-cycloalkyl, alkenyl, preferably C₂-C₂₀-alkenyl, alkynyl, preferably C₂-C₂₀-alkynyl, aryl, preferably C₆-C₂₄-aryl, carboxylate, preferably C₁-C₂₀-carboxylate, alkoxy, preferably C₁-C₂₀-alkoxy, alkenyloxy, preferably C₂-C₂₀-alkenyloxy, alkynyloxy, preferably C₂-C₂₀-alkynyloxy, aryloxy, preferably C₆-C₂₄-aryloxy, alkoxycarbonyl, preferably C₂-C₂₀-alkoxycarbonyl, alkylamino, preferably C₁-C₃₀-alkylamino, alkylthio, preferably C₁-C₃₀-alkylthio, arylthio, preferably C₆-C₂₄-arylthio, alkylsulphonyl, preferably C₁-C₂₀-alkylsulphonyl, or alkylsulphinyl, preferably C₁-C₂₀-alkylsulphinyl radical, each of which may optionally be substituted by one or more alkyl, halogen, alkoxy, aryl or heteroaryl radicals,

X¹ and X² are identical or different and are two ligands, preferably anionic ligands, and

L represents identical or different ligands, preferably uncharged electron donors.

In the catalysts of the general formula (A), X¹ and X² are identical or different and are two ligands, preferably anionic ligands.

X¹ and X² can be, for example, hydrogen, halogen, pseudohalogen, straight-chain or branched C₁-C₃₀-alkyl, C₆-C₂₄-aryl, C₁-C₂₀-alkoxy, C₆-C₂₄-aryloxy, C₃-C₂₀-alkyldiketonate, C₆-C₂₄-aryldiketonate, C₁-C₂₀-carboxylate, C₁-C₂₀-alkylsulphonate, C₆-C₂₄-arylsulphonate, C₁-C₂₀-alkylthiol, C₆-C₂₄-arylthiol, C₁-C₂₀-alkylsulphonyl or C₁-C₂₀-alkylsulphinyl radicals. The abovementioned radicals X¹ and X² can also be substituted by one or more further radicals, for example by halogen, preferably fluorine, C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-alkoxy or C₆-C₂₄-aryl, where these radicals may also in turn be substituted by one or more substituents selected from the group consisting of halogen, preferably fluorine, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkoxy and phenyl. In a preferred embodiment, X¹ and X² are identical or different and are each halogen, in particular fluorine, chlorine, bromine or iodine, benzoate, C₁-C₅-carboxylate, C₁-C₅-alkyl, phenoxy, C₁-C₅-alkoxy, C₁-C₅-alkylthiol, C₆-C₂₄-arylthiol, C₆-C₂₄-aryl or C₁-C₅-alkylsulphonate. In a particularly preferred embodiment, X¹ and X² are identical and are each halogen, in particular chlorine, CF₃COO, CH₃COO, CFH₂COO, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO (phenoxy), MeO (methoxy), EtO (ethoxy), tosylate (p-CH₃-C₆H₄-SO₃), mesylate (2,4,6-trimethylphenyl) or CF₃SO₃ (trifluoromethanesulphonate).

In the general formula (A), L represents identical or different ligands, preferably uncharged electron donors.

The two ligands L can, for example, each be, independently of one another, a phosphine, sulphonated phosphine, phosphate, phosphinite, phosphonite, arsine, stibine, ether, amine, amide, sulphoxide, carboxyl, nitrosyl, pyridine, thioether or imidazolidine (“Im”) ligand. Preference is given to the two ligands L each being, independently of one another, a C₆-C₂₄-arylphosphine, C₁-C₅-alkylphosphine or C₃-C₂₀-cycloalkylphosphine ligand, a sulphonated C₆-C₂₄-arylphosphine or C₁-C₁₀-alkylphosphine ligand, a C₆-C₂₄-aryl phosphinite or C₁-C₁₀-alkyl phosphinite ligand, a C₆-C₂₄-aryl phosphonite or C₁-C₁₀-alkyl phosphonite ligand, a C₆-C₂₄-aryl phosphite or C₁-C₁₀-alkylphosphite ligand, a C₆-C₂₄-arylarsine or C₁-C₁₀-alkylarsine ligand, a C₆-C₂₄-arylamine or C₁-C₁₀-alkylamine ligand, a pyridine ligand, a C₆-C₂₄-aryl sulphoxide or C₁-C₁₀-alkyl sulphoxide ligand, a C₆-C₂₄-aryl ether or C₁-C₁₀-alkyl ether ligand or a C₆-C₂₄-arylamide or C₁-C₁₀-alkylamide ligand, each of which may be substituted by a phenyl group which may in turn be substituted by a halogen, C₁-C₅ alkyl radical or C₁-C₅-alkoxy radical.

The meaning of the term “phosphine” for the ligands L includes, for example, PPh₃, P(p-Tol)₃, P(o-Tol)₃, PPh(CH₃)₂, P(CF₃)₃, P(p-FC₆H₄)₃, P(p-CF₃C₆H₄)₃, P(C₆H₄-SO₃Na)₃, P(CH₂C₆H₄-SO₃Na)₃, P(iso-Pr)₃, P(CHCH₃(CH₂CH₃))₃, P(cyclopentyl)₃, P(cyclohexyl)₃, P(neopentyl)₃ and P(neophenyl)₃.

Phosphinite includes, for example, triphenyl phosphinite, tricyclohexyl phosphinite, triisopropyl phosphinite and methyl diphenylphosphinite.

Phosphite includes, for example, triphenyl phosphite, tricyclohexyl phosphite, tri-tert-butyl phosphite, triisopropyl phosphite and methyl diphenyl phosphate.

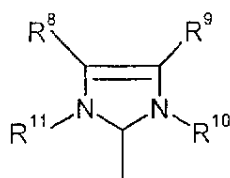
Stibine includes, for example, triphenylstibine, tricyclohexylstibine and trimethylstibene.

Sulphonate includes, for example, trifluoromethanesulphonate, tosylate and mesylate.

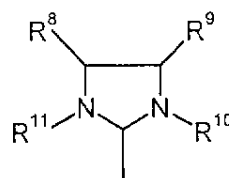
Sulphoxide includes, for example, CH₃S(=O)CH₃ and (C₆H₅)₂SO.

Thioether includes, for example, CH₃SCH₃, C₆H₅SCH₃, CH₃OCH₂CH₂SCH₃ and tetrahydrothiophene.

The imidazolidine radical (Im) usually has a structure of the general formula (Ia) or (Ib),



(1a)



(1b)

where

R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ are identical or different and are each hydrogen, straight-chain or branched C₁-C₃₀-alkyl, C₃-C₂₀-cycloalkyl, C₂-C₂₀-alkenyl, C₂-C₂₀-alkynyl, C₆-C₂₄-aryl, C₁-C₂₀-carboxylate, C₁-C₂₀-alkoxy, C₂-C₂₀-alkenyloxy, C₂-C₂₀-alkynyloxy, C₆-C₂₀-aryloxy, C₂-C₂₀-alkoxycarbonyl, C₁-C₂₀-alkylthio, C₆-C₂₀-arylthio, C₁-C₂₀-alkylsulphonyl, C₁-C₂₀-alkylsulphonate, C₆-C₂₀-arylsulphonate or C₁-C₂₀-alkylsulphinyl.

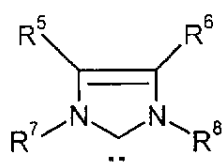
If desired, one or more of the radicals R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ can, independently of one another, be substituted by one or more substituents, preferably straight-chain or branched C₁-C₁₀-alkyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₁-C₁₀-alkoxy or C₆-C₂₄-aryl, with these abovementioned substituents in turn being able to be substituted by one or more radicals, preferably selected from the group consisting of halogen, in particular chlorine or bromine, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-alkoxy and phenyl.

In particular catalysts of the general formula (A) may be used in which R⁸ and R⁹ are each, independently of one another, hydrogen, C₆-C₂₄-aryl, particularly preferably phenyl, straight-chain or branched C₁-C₁₀-alkyl, particularly preferably propyl or butyl, or together form, with inclusion of the carbon atoms to which they are bound, a cycloalkyl or aryl radical, where all the abovementioned radicals may in turn be substituted by one or more further radicals selected from the group consisting of straight-chain or branched C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-alkoxy, C₆-C₂₄-aryl and functional groups selected from the group consisting of hydroxy, thiol, thioether, ketone, aldehyde, ester, ether, amine, imine, amide, nitro, carboxyl, disulphide, carbonate, isocyanate, carbodiimide, carboalkoxy, carbamate and halogen.

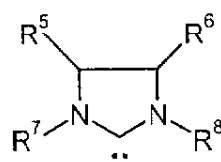
In one embodiment catalysts of the general formula (A) are used in which the radicals R¹⁰ and R¹¹ are identical or different and are each straight-chain or branched C₁-C₁₀-alkyl, particularly preferably i-propyl or neopentyl, C₃-C₁₀-cycloalkyl, preferably adamantyl, C₆-C₂₄-aryl, particularly preferably phenyl, C₁-C₁₀-alkylsulphonate, particularly preferably methanesulphonate, C₆-C₁₀-arylsulphonate, particularly preferably p-toluenesulphonate. Radicals R¹⁰ and R¹¹ of the abovementioned type may optionally be substituted by one or more further radicals selected from the group consisting of straight-chain or branched C₁-C₅-alkyl, in particular methyl, C₁-C₅-alkoxy, aryl and functional groups selected from the group consisting of hydroxy, thiol, thioether, ketone, aldehyde, ester, ether, amine, imine, amide, nitro, carboxyl, disulphide, carbonate, isocyanate,

carbodiimide, carboalkoxy, carbamate and halogen. In particular, the radicals R^{10} and R^{11} may be identical or different and are each *i*-propyl, neopentyl, adamantyl or mesityl.

Only for the sake of clarity it is hereby confirmed that the structures as depicted in the general formulae (Ia) and (Ib) of this application with regard to the structure of the imidazolidine (“Im”)-radical shall have the same meaning as the structures often shown and used in the relevant literature with regard to such imidazolidine radicals which are hereinafter depicted as structures (Ia') and (Ib') and which emphasize the carben-like structure of the imidazolidine radical.



(Ia')



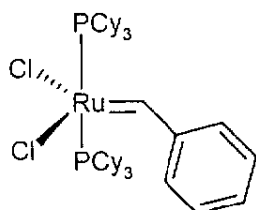
(Ib')

A variety of representatives of the catalysts of the formula (A) are known in principle, e.g. from **WO-A-96/04289** and **WO-A-97/06185**.

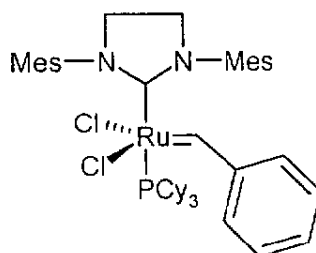
Particular preference is given to both ligands L in the general formula (A) being identical or different trialkylphosphine ligands in which at least one of the alkyl groups is a secondary alkyl group or a cycloalkyl group, preferably isopropyl, isobutyl, sec-butyl, neopentyl, cyclopentyl or cyclohexyl.

Particular preference is given to one ligand L in the general formula (A) being a trialkylphosphine ligand in which at least one of the alkyl groups is a secondary alkyl group or a cycloalkyl group, preferably isopropyl, isobutyl, sec-butyl, neopentyl, cyclopentyl or cyclohexyl.

Two catalysts which are preferred and come under the general formula (A) have the structures (II) (Grubbs (I) catalyst) and (III) (Grubbs (II) catalyst), where Cy is cyclohexyl.

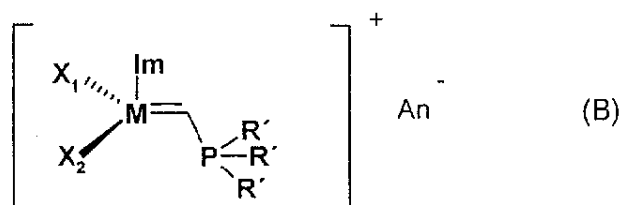


(II)



(III)

The metathesis may also be performed using **catalysts of the general formula (B)**,



where

M is ruthenium,

X¹ and X² can be identical or different and are anionic ligands,

the radicals R' are identical or different and are organic radicals,

Im is a substituted or unsubstituted imidazolidine radical and

An is an anion.

These catalysts are known in principle (see for example, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004,43**, 6161-6165).

X¹ and X² in the general formula (B) can have the same general, preferred and particularly preferred meanings as in the formula (A).

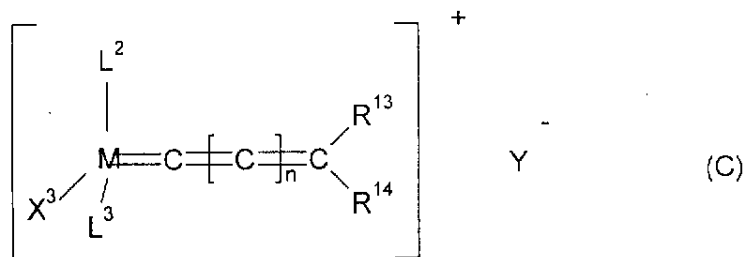
The imidazolidine radical (Im) usually has a structure of the general formula (Ia) or (Ib) which have already been mentioned for the catalyst type of the formulae (A).

The radicals R' in the general formula (B) are identical or different and are each a straight-chain or branched C₁-C₃₀-alkyl, C₅-C₃₀-cycloalkyl or aryl radical, with the C₁-C₃₀-alkyl radicals optionally being able to be interrupted by one or more double or triple bonds or one or more heteroatoms, preferably oxygen or nitrogen.

Aryl encompasses an aromatic radical having from 6 to 24 skeletal carbon atoms. As preferred monocyclic, bicyclic or tricyclic carbocyclic aromatic radicals having from 6 to 10 skeletal carbon atoms, mention may be made by way of example of phenyl, biphenyl, naphthyl, phenanthrenyl or anthracenyl.

The radicals R' in the general formula (B) are preferably identical and are each phenyl, cyclohexyl, cyclopentyl, isopropyl, o-tolyl, o-xylol or mesityl.

Further suitable catalysts to be used in metathesis are those **of the general formula (C)**,



where

M is ruthenium,

R¹³ and R¹⁴ are each, independently of one another, hydrogen, C₁-C₂₀-alkyl, C₂-C₂₀-alkenyl, C₂-C₂₀-alkynyl, C₆-C₂₄-aryl, C₁-C₂₀-carboxylate, C₁-C₂₀-alkoxy, C₂-C₂₀-alkenyloxy, C₂-C₂₀-alkynyloxy, C₆-C₂₄-aryloxy, C₂-C₂₀-alkoxycarbonyl, C₁-C₂₀-alkylthio, C₁-C₂₀-alkylsulphonyl or C₁-C₂₀-alkylsulphinyl,

X³ is an anionic ligand,

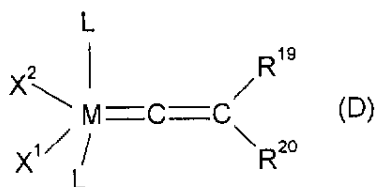
L² is an uncharged π-bonded ligand, regardless of whether it is monocyclic or polycyclic,

L³ is a ligand from the group of phosphines, sulphonated phosphines, fluorinated phosphines, functionalized phosphines having up to three aminoalkyl, ammonioalkyl, alkoxyalkyl, alkoxycarbonylalkyl, hydrocarbonylalkyl, hydroxyalkyl or ketoalkyl groups, phosphites, phosphinites, phosphonites, phosphine amines, arsines, stibines, ethers, amines, amides, imines, sulphoxides, thioethers and pyridines,

Y⁻ is a noncoordinating anion and

n is 0, 1, 2, 3, 4 or 5.

Further suitable catalysts for performing the metathesis are those of the general formula (D),



where

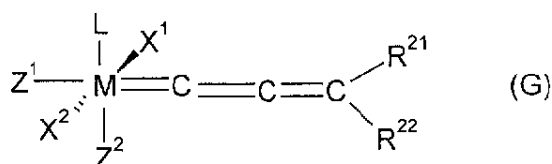
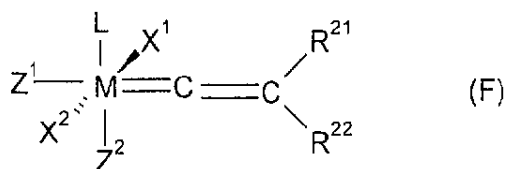
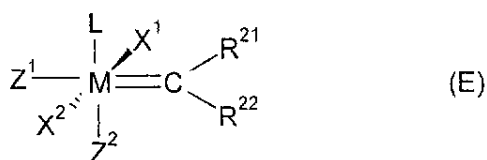
M is ruthenium,

X¹ and X² are identical or different and are anionic ligands which can assume all the meanings of X¹ and X² in the general formulae (A) and (B),

L are identical or different ligands which can assume all the general and preferred meanings of L in the general formulae (A) and (B),

R¹⁹ and R²⁰ are identical or different and are each hydrogen or substituted or unsubstituted alkyl.

Further suitable catalysts for performing the metathesis are those of the general formula (E), (F) and (G).



where

M is ruthenium,
 X^1 and X^2 are identical or different ligands, preferably anionic ligands,
 Z^1 and Z^2 are identical or different and neutral electron donor ligands,
 R^3 and R^4 are identical or different and hydrogen or a substituent selected from the group consisting of alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, carboxylate, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, aryloxy, alkoxy-carbonyl, alkylamino, dialkylamino, alkylthio, arylthio, alkylsulphonyl and alkylsulphinyl radical, each of which may optionally be substituted by one or more substituents, preferably alkyl, halogen, alkoxy, aryl or heteroaryl radicals, and
L is a ligand.

As the prior art also discloses other metal based metathesis catalysts wherein the metal is not ruthenium, but e.g. osmium, it is hereby stated for the sake of clarity that the metathesis of the nitrile rubber may also be performed in the presence of such other catalysts, if the metathesized nitrile rubber.

It is possible to directly subject such solution of metathesized nitrile rubber to the process pursuant to the invention.

However, in a further embodiment of the present invention it is also possible to use a solution of a hydrogenated nitrile rubber which has been obtained by a hydrogenation reaction to which the nitrile rubbers are subjected after metathesis. In a preferred embodiment of the present invention the hydrogenation of the nitrile rubber is performed after a metathesis has been performed in the

first step. During such hydrogenation at least 50 mole%, preferably at least 80 mole%, and more preferably from 85-99.5 mole% of the original carbon-carbon double bonds present in the nitrile rubber are hydrogenated.

Such optional hydrogenation may be carried out using a broad variety of different catalysts based on different metals like e.g. rhodium-containing complex catalysts or ruthenium-containing complex catalysts. In one preferred embodiment rhodium-containing catalysts are used for such hydrogenation, if the nitrile rubber has been subjected to a metathesis in the presence of a ruthenium-containing catalyst beforehand. However, the hydrogenation is not limited to using a rhodium-containing catalyst. The use of rhodium-containing complexes as catalysts for the hydrogenation of nitrile rubber is described in **GB-A-1,558,491**.

The hydrogenation of nitrile rubber is also typically carried out in an organic solvent, the hydrogenated nitrile rubber is then present in such solvent. Typical solvents are those which do not deactivate the hydrogenation catalyst used and also do not adversely affect the reaction in any other way. Preferred solvents include but are not restricted to dichloromethane, benzene, monochlorobenzene, toluene, methyl ethyl ketone, acetone, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, dioxane and cyclohexane. Halogenated solvents are preferred, the particularly preferred solvent is monochlorobenzene. However, the hydrogenation may also be performed in the absence of an organic solvent in bulk. In such case the obtained hydrogenated nitrile rubber is then dissolved afterwards in a suited solvent as e.g. one of the above mentioned ones.

Ion exchange resin:

The process of the present invention uses a functionalized ion-exchange resin which is

- (i) macroporous,
- (ii) modified with at least one type of functional group selected from a primary amine, secondary amine, thiol, carbodithioate, thiourea and dithiocarbamate group, and
- (iii) has an average particle diameter in the range of at minimum 0,05 and less than 0,2 mm dry basis.

Such ion-exchange resin is excellently capable of removing iron-, rhodium- and ruthenium-containing catalyst residues from an optionally hydrogenated nitrile rubber.

The term "macroporous" is meant to have its conventional meaning in ion-exchange terminology: Macroporous ion exchange resins are made of two continuous phases, a continuous pore phase and a continuous gel polymeric phase and they have permanent pores which can be measured by nitrogen BET. Macroporous ion exchange resins typically display surface areas ranging from 7 to 1500 m²/g, and average pore diameters ranging from 50 to 1.000.000 Å. Typical

macroreticular resins often have an average pore volume in excess of 0,7 ml/gram. Such resins typically comprise cross-linked copolymers, especially styrene-divinylbenzene copolymers.

It is necessary for the ion-exchange resin to be macroreticular, but this condition (i) is not itself sufficient, conditions (ii) and (iii) must simultaneously be met. Suitable ion exchange resins are therefore additionally characterized by a functionalization with at least one type of **functional group** which is selected from a primary amine, secondary amine, thiol, carbodithioate, thiourea and dithiocarbamate group.

Typically the said ion-exchange resins are characterized by a concentration of functional groups in the range of from 0,2 to 7,0 mol/L, preferably in the range of from 0,5 to 5,0 mol/L, more preferably in the range of from 0,7 to 3,0 mol/L and most preferably in the range of from 1,0 to 2,0 mol/L.

The ion-exchange resins additionally have an average particle diameter in the range of at minimum 0,05 up to less than 0,2 mm dry basis, preferably in the range of at minimum 0,15 and less than 0,2 mm dry basis. Such average particle diameter can either be measured by BET analysis with an inert gas like nitrogen or argon or by mercury intrusion, both methods being standard methods in chemical industry.

Applicable ion exchange resins are either commercially available or may be prepared according to procedures known to an artisan or described in literature, e.g. US-A-4,985,540, US-A-5, 118,716 or US-6,646,059.

The process according to the present invention may be performed either batch-wise (discontinuous) or in a continuous manner.

In a typical discontinuous embodiment of the invention the ion exchange resin is added to the solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber comprising iron-residues and/or rhodium- and/or ruthenium-containing catalyst residues and the mixture is stirred for a period of time sufficient for the catalyst residues to be removed by the resin. The reaction time can vary from 5 to 100 hours, and is preferably in the range of from 48 to 72 hours. The resin is removed by simple filtration and the optionally hydrogenated nitrile rubber recovered by removal of the solvent using standard techniques known in the art, such as evaporation under reduced pressure.

The reaction may be carried out in an inert atmosphere, for example under a blanket of nitrogen.

Preferably, the amount of resin used in the practice of the invention ranges from 0,1 to 10 % by weight, based upon the amount of optionally hydrogenated nitrile rubber in the solution. More preferably, from 0,5 to 5 % by weight of resin are used based on the optionally hydrogenated nitrile rubber used.

Suitable operating temperatures of the present process range from 60°C to 150°C. Preferably, the operating temperature is in the range of from 90°C to 120°C. Temperatures higher than 160°C should in general not be used because of the potential for decomposition of the ion-exchange resin.

In a further aspect of the invention the process is performed continuously. In such case the process for the removal of ruthenium-containing catalyst residues from optionally hydrogenated nitrile rubber is performed in a column which results in a markedly lower pressure drop across the system, thus increasing production capacity by allowing a higher volume throughput.

In such embodiment the ion-exchange resin is assembled in a bed configuration, for example by packing the resin in a column (i.e. a cylindrical container), and the solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber solution is run through the column in a continuous manner.

During such continuous operation suitable operating temperatures also typically also in the range of from 60°C to 150°C. Preferably, the operating temperature is in the range of from 90°C to 120°C. Temperatures higher than 160°C should in general not be used because of the potential for decomposition of the ion-exchange resin.

With regard to the continuous operation the concentration of the optionally hydrogenated nitrile rubber in the solution lies in the range of from 0.5 to 30 %b.w., preferably from 2 to 20 %b.w., more preferably from 3 to 15 %b.w. and most preferably from 3 to 12 %b.w..

The viable amount of resin to be used for the continuous operation may be adjusted by any person skilled in the art.

In another embodiment of the invention the rubber solution may be passed through the column more than once, thus ensuring that as much of the catalyst residue as possible is removed by the resin.

As will be appreciated by those skilled in the art, a substantial pressure drop is caused by the flow of a solution through a bed of small particles. This phenomenon is particularly pronounced when the solution is viscous and the particles are very fine and of varying particle size. In a preferred embodiment of the present invention, however, the pressure drop resulting from the flow of the

ruthenium-containing hydrogenated nitrile rubber solution through the ion-exchange resin bed is between 0,5 to 30 pounds per square inch gauge (psig) per foot of bed depth, and the total pressure drop is from 10 psig to 180 psig.

The process according to the invention has the advantage that it excellently removes iron-residues, rhodium- and ruthenium-containing catalyst residues from a solution of an optionally hydrogenated nitrile rubber and the contact time with the ion exchange resin is surprisingly decreased compared to known processes.

The optionally hydrogenated nitrile rubber may be isolated from the solution after the process pursuant to the invention by methods generally known in the art to recover a polymer from a polymer solution. Examples thereof are a steam coagulation method wherein a polymer solution is brought into direct contact with steam, a drum drying method wherein a polymer solution is dropped onto a heated rotating drum to evaporate the solvent, and a method wherein a poor solvent is added to a polymer solution to precipitate the polymer. The polymer is recovered as a solid product by separating said polymer from the solution through such separation means, removing water and drying the resulting polymer by a procedure such as hot-air drying, vacuum drying or extrusion drying. Preferably the optionally hydrogenated nitrile rubber is isolated by using the steam coagulation.

The optionally hydrogenated nitrile rubber obtainable by the process pursuant to this invention is distinguished by a very low content of ruthenium-containing catalyst residues, rhodium-containing catalyst residues and iron-residues.

The present invention also relates to a novel optionally hydrogenated nitrile rubber comprising at maximum 20 ppm rhodium, at maximum 20 ppm ruthenium, and at maximum 50 ppm iron, preferably to an optionally hydrogenated nitrile rubber comprising at maximum 10 ppm rhodium, at maximum 10 ppm ruthenium, and at maximum 40 ppm iron, more preferably at maximum 5 ppm rhodium, at maximum 5 ppm ruthenium, and at maximum 30 ppm iron, and most preferably at maximum 3 ppm rhodium, at maximum 3 ppm ruthenium, and at maximum 10 ppm iron, always based on the optionally hydrogenated nitrile rubber. Such novel optionally hydrogenated nitrile rubber is excellently suited for all applications in which even traces of metals have a detrimental influence and which therefore require a high purity rubber.

Further details of the invention are provided by the following non-limiting examples.

EXAMPLES

The inventive examples 1, 2, 3, 5, 7 and 8 illustrate the use of several functionalized resins (see Table 1) to remove ruthenium, rhodium and iron-containing catalyst residues from a solution of hydrogenated nitrile rubber in a batch process.

Table 1

| | Resin* | Average Particle diameter** (mm) |
|-----------|---------------------------------|---|
| Example 1 | PL-Thiourea MP SPE | 0,150 |
| Example 2 | PL-TMT MP (Trimercaptotriazine) | 0,150 |
| Example 3 | PL-BnSH MP (Mercaptomethyl) | 0,150 |
| Example 5 | PL-Thiourea MP SPE | 0,150 |
| Example 7 | PL-Thiourea MP SPE | 0,150 |
| Example 8 | Duolite GT-73 | 0,550 |

* All resins in Table 1 are commercially available from Polymer Laboratories Ltd, with the exception of GT-73 which is commercially available from Rohm & Haas.

** As reported by Polymer Laboratories Ltd. and Rohm & Haas, respectively.

Examples 1-3 and Comparative Example 4:

A hydrogenated nitrile rubber containing 34 % b.w. acrylonitrile, less than 0,9% residual double bonds with a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) of 65 was used which was prepared by subjecting a nitrile butadiene rubber (34%b.w. acrylonitrile, 66% butadiene) to hydrogenation in the presence of $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Ph = phenyl) as catalyst.

A 6,0 %b.w. solution of such hydrogenated nitrile rubber in monochlorobenzene was used as the standard for the following examples, and the term "hydrogenated nitrile rubber", as used for the following examples, refers to this solution.

In Examples 1-3 a 500 ml three-necked round bottom flask, 0,5 g of the specified resin (see Table 1) was added together with 180 g of the hydrogenated nitrile rubber solution. Each reaction mixture was stirred at ca. 100°C under nitrogen for 66 hours. The resin was then removed from the mixture by filtration and the rubber was recovered by evaporation of the solvent in a rotary evaporator, followed by drying in a reduced pressure oven at 60°C. Samples of the recovered rubber were

analyzed for Rh and Fe content by inductively coupled plasma (ICP-AES: Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy). The results are shown in Table 2.

In **Comparative Example C4**, the rubber from an untreated, 180 g sample of the standard hydrogenated nitrile rubber solution was recovered by the evaporation/drying procedures described above. The amount of Rh and Fe in this “control sample” was measured again ICP-AES.

In contrast to the control sample, the Rh content of the hydrogenated nitrile rubber recovered after treatment was found to be in the range of 2,9 – 14 ppm, while the Fe content of the rubber recovered after treatment was found to be in the range of 12-23 ppm. These results indicate that between 72 and 94% of the Rh and between 58 and 78% of the Fe respectively was removed (i.e. in comparison to the Rh and Fe content in the standard nitrile rubber sample).

Table 2

| Sample | wt. resin (g) | Content of Rh after inventive process (ppm) | Rh- Removal (%) | Content of Fe after inventive process (ppm) | Fe- Removal (%) |
|-----------------------|------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|
| Example 1 | 0,5 | 3,7 | 91 | 18 | 67 |
| Example 2 | 0,5 | 2,9 | 94 | 12 | 78 |
| Example 3 | 0,5 | 14 | 72 | 23 | 58 |
| Comparative Example 4 | - | 48 (originally) | - | 55 (originally) | - |

Example 5

A hydrogenated nitrile rubber containing 34 % b.w. acrylonitrile with less than 0,9% residual double bonds, and a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) of 40 was used which was prepared by subjecting a nitrile butadiene rubber (34%b.w. acrylonitrile, 66% butadiene) to a metathesis process utilizing the ruthenium containing catalyst of formula (III) and furthermore to a subsequent hydrogenation process in the presence of $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Ph = phenyl) as catalyst.

A 6,0 %b.w. solution in monochlorobenzene of such hydrogenated nitrile rubber that had undergone a metathesis process previous to hydrogenation, was used as the standard for the following experiments, and the term “hydrogenated nitrile rubber”, as used herein, refers to this solution.

In a 500 ml three-necked round bottom flask, 0,5 g of a specified resin (see Table 1) was added together with 180 g of the hydrogenated nitrile rubber solution. The reaction mixture was stirred at ca. 100°C, under nitrogen, for 66 hours. The resin was then removed from the mixture by filtration and the rubber was recovered by evaporation of the solvent in a rotary evaporator, followed by drying in a reduced pressure oven at 60°C. A Sample of the recovered rubber was analyzed for Ru, Rh and Fe by ICP-AES. The results are shown in Table 3 and 4.

In Comparative Example 6, the rubber from an untreated, 180 g sample of the hydrogenated nitrile rubber solution was recovered by the evaporation/drying procedures described above. The amount of Ru, Rh and Fe in this “control sample” was measured by inductively coupled plasma and all subsequent results are quoted with respect to the initial amounts present.

The results outlined in Table 3 and indicate that 90% of the Rh, 47% of the Fe and 60% of the Ru respectively was removed (i.e. in comparison to the Rh and Fe content in the standard nitrile rubber sample).

Table 3

| Sample | wt. resin (g) | Ru-content (ppm) | Ru removal (%) | Rh-content (ppm) | Rh removal (%) | Fe-content (ppm) | Fe removal (%) |
|-----------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Example 5 | 0,5 | 6 | 60 | 6,5 | 90 | 39 | 47 |
| Comparative Example 6 | - | 15 | - | 64 | - | 74 | - |

Example 7

A hydrogenated nitrile rubber containing 34 % b.w. acrylonitrile, with less than 0,9% residual double bonds and a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) of 65 was used which was prepared by subjecting a nitrile butadiene rubber (34%b.w. acrylonitrile, 66% butadiene) to hydrogenation in the presence of $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Ph = phenyl) as catalyst.

A 6,0% (by weight) solution in monochlorobenzene of such hydrogenated nitrile rubber was used as the standard for the following examples, and the term “hydrogenated nitrile rubber”, as used for the following examples, refers to this solution.

In a 500 ml three-necked round bottom flask, 0,5 g of the specified resin as shown in Table 1 was added together with 180 g of the hydrogenated nitrile rubber solution. The reaction mixture was stirred at ca. 100°C, under nitrogen, for varying time intervals (see Table 4). The resin was then removed from the mixture by filtration and the hydrogenated nitrile rubber was recovered by evaporation of the solvent in a rotary evaporator, followed by drying in a reduced pressure oven at 60°C. A Sample of the recovered hydrogenated nitrile rubber was analyzed for Rh by ICP-AES. The results are shown in Table 4.

In **Comparative Example 9**, the hydrogenated nitrile rubber from an untreated, 180 g sample of the hydrogenated nitrile solution was recovered by the evaporation/drying procedures described above. The amount of Rh in this “control sample” was measured by inductively coupled plasma and all subsequent results are quoted with respect to the initial amounts present.

The results outlined in Table 4 demonstrate that while both Examples 7 and 8 result in rhodium metal recovery of 92 and 90% respectively, Example 7 which has a considerably smaller particle size (Table 1) than that of the resin used for Example 8 (Table 1) demonstrates a higher efficiency for rhodium recovery in a shorter time frame.

Table 4

| Sample | Rh- content after 4h (ppm) | Rh removal (%) | Rh- Content after 18h (ppm) | Rh removal (%) | Rh- Content after 44h (ppm) | Rh removal (%) | Rh- content after 66h (ppm) | Rh- removal (%) |
|--------------------------|-------------------------------------|----------------------|---|----------------------|---|----------------------|---|-----------------------|
| Example 7 | 6,5 | 86 | 5,7 | 88 | 4,8 | 90 | 3,7 | 92 |
| Example 8 | 39 | 19 | 23 | 52 | 12 | 75 | 4,8 | 90 |
| Comparative Example 9 | 48 | | 48 | | 48 | | 48 | |

1. A process for the removal of iron-residues and/or rhodium- and/or ruthenium-containing catalyst residues from optionally hydrogenated nitrile rubber, the process comprising contacting a solution of an optionally hydrogenated nitrile rubber containing iron-residues and/or rhodium- and/or ruthenium-containing catalyst residues with a functionalized ion-exchange resin which is (i) macroreticular, (ii) modified with at least one type of a functional group which is selected from a primary amine, secondary amine, thiol, carbodithioate, thiourea and dithiocarbamate group and (iii) which has an average particle size of at minimum 0,05 mm and less than 0,20 mm dry basis.
2. The process according to claim 1, wherein the solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber to be contacted with the functionalized ion exchange resin comprises an amount of the ruthenium-containing catalyst residues in the range of from 5 to 1000 ppm ruthenium, preferably from 5 to 500 ppm, and in particular from 5 to 250 ppm, based on the optionally hydrogenated nitrile rubber used.
3. The process according to claim 1 or 2, wherein the solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber to be contacted with the functionalized ion exchange resin comprises an amount of the rhodium-containing catalyst residues in the range of from 5 to 200 ppm rhodium, preferably from 10 to 100 ppm, and in particular from 20 to 100 ppm, based on the optionally hydrogenated nitrile rubber used.
4. The process according to claim 1, 2 or 3, wherein the solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber to be contacted with the functionalized ion exchange resin comprises an amount of iron residues in the range of from 2 to 500 ppm iron, preferably from 5 to 250 ppm, and in particular from 10 to 100 ppm, based on the optionally hydrogenated nitrile rubber used.
5. The process according to claim 1, wherein the solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber contains of from 0.5 to 20 %b.w. of the optionally hydrogenated nitrile rubber, preferably from 3 to 12 %b.w..
6. The process according to claim 1, wherein a solution of the optionally hydrogenated nitrile rubber in dichloromethane, benzene, monochlorobenzene, toluene, methyl ethyl ketone, acetone, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, dioxane or cyclohexane is used.

7. The process according to claim 1 wherein the solution of an optionally hydrogenated nitrile rubber to be contacted with the functionalized ion exchange resin is obtained (i) by metathesis of a nitrile rubber, preferably in the presence of a ruthenium-containing catalyst and/or (ii) a hydrogenation of the carbon-carbon double bonds present in the nitrile rubber, preferably by using a rhodium- or ruthenium-containing catalyst.
8. The process according to claim 1 wherein the solution of the hydrogenated nitrile rubber to be contacted with the functionalized ion exchange resin is obtained by performing a hydrogenation of the carbon-carbon double bonds of a nitrile rubber after the polymerization.
9. The process according to one of claims 1-8, wherein a solution of an optionally hydrogenated nitrile rubber is used which represents an optionally hydrogenated co- or terpolymer comprising repeating units of at least one conjugated diene, at least one α,β -unsaturated nitrile and, optionally one or more further copolymerizable monomers, preferably an optionally hydrogenated copolymer of acrylonitrile, 1,3-butadiene and optionally further copolymerisable monomer(s).
10. The process according to one of claims 1 to 9, wherein a hydrogenated nitrile rubber is used in which at least 50 mole%, preferably at least 80 mole%, more preferably from 85-99.9 mole% and most preferably from 90 to 99,5 mole% of the original carbon-carbon double bonds present in the nitrile rubber have been hydrogenated.
11. The process according to one of claims 1 to 10, wherein the functionalized ion-exchange resins are characterized by a concentration of functional groups in the range of from 0,2 to 7,0 mol/L, preferably in the range of from 0,5 to 5,0 mol/L, more preferably in the range of from 0,7 to 3,0 mol/L and most preferably in the range of from 1,0 to 2,0 mol/L.
12. The process according to one of claims 1 to 11, wherein the functionalized ion-exchange resins are characterized by an average particle diameter in the range of at minimum 0,05 up to less than 0,2 mm dry basis, preferably in the range of at minimum 0,15 and less than 0,2 mm dry basis.
13. The process according to one of claims 1 to 12, wherein it is performed batch-wise (discontinuously) or continuously.
14. The process according to one of claims 13, wherein the ion-exchange resin is packed into a column and the solution of the optionally-hydrogenated nitrile rubber comprising the

ruthenium-containing catalyst residues is passed through the column in a continuous manner, preferably it is cycled through the column more than once.

15. An optionally hydrogenated nitrile rubber comprising at maximum 20 ppm rhodium, at maximum 20 ppm ruthenium, and at maximum 50 ppm iron, preferably at maximum 10 ppm rhodium, at maximum 10 ppm ruthenium, and at maximum 40 ppm iron, more preferably at maximum 5 ppm rhodium, at maximum 5 ppm ruthenium, and at maximum 30 ppm iron, most preferably at maximum 3 ppm rhodium, at maximum 3 ppm ruthenium, and at maximum 10 ppm iron, always based on the optionally hydrogenated nitrile rubber.

1 Abstract

A process is provided for the removal of iron-residues, rhodium- and/or ruthenium-containing catalyst residues from a solution of optionally hydrogenated nitrile rubber containing such iron-residues, rhodium- and/or ruthenium-containing residues by contacting such solution with a specific functionalized ion exchange resin.

2 Representative Drawing

None