

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/029307 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/04 区丸の内 二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
Tokyo (JP). 川中 孝文 (KAWANAKA, Takafumi) [JP/JP];
〒100-0005 東京都千代田区丸の内 二丁目 6 番 1 号
日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09707
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 内田 幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京
都港区芝二丁目 5 番 10 号 サニーポート芝 1005
内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- 特願2001-287984 2001 年 9 月 21 日 (21.09.2001) JP
特願2002-080682 2002 年 3 月 22 日 (22.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒
100-0005 東京都千代田区丸の内 二丁目 6 番 1 号
Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 和弘 (TAKA- 国際調査報告書
HASHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田

(54) Title: METHOD OF HYDROGENATING CONJUGATED DIENE POLYMER, HYDROGENATION CATALYST SYSTEM, AND COMPOSITION OF BASIC CONJUGATED DIENE POLYMER

(54) 発明の名称: 共役ジエン系重合体の水素化方法、水素化触媒系および塩基性共役ジエン系重合体組成物

(57) Abstract: A hydrogenation method in which a conjugated diene polymer is hydrogenated in the presence of both a catalyst comprising a platinum-group metal or compound thereof and a basic compound. Specifically, (1) hydrogenation is conducted in a reaction system obtained by adding the catalyst and a basic compound to a solution or latex of the conjugated diene polymer; (2) hydrogenation is conducted in a reaction system obtained by adding a hydrogenation catalyst system comprising a combination of the catalyst and a basic compound to a solution or latex of the conjugated diene polymer; or (3) hydrogenation is conducted in a reaction system obtained by adding the catalyst to a solution of a conjugated diene polymer composition containing a basic compound. Thus, a conjugated diene polymer can be efficiently and industrially advantageously produced using a small amount of a catalyst.

(57) 要約:

白金族金属またはその化合物からなる触媒と塩基性化合物の共存下に共役ジエン系重合体を水素化する方法。より具体的には、(1) 共役ジエン系重合体の溶液またはラテックスに上記触媒および塩基性化合物を添加してなる反応系で水素化する; (2) 上記触媒と塩基性化合物との組み合わせからなる水素化触媒系を共役ジエン系重合体の溶液またはラテックスに添加してなる反応系で水素化する; または (3) 塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物の溶液に上記触媒を添加してなる反応系で水素化する。この方法によれば、触媒使用量が少なく、効率的で工業的に有利に共役ジエン系重合体を製造できる。



WO 03/029307 A1

明細書

共役ジエン系重合体の水素化方法、水素化触媒系および塩基性
共役ジエン系重合体組成物

技術分野

本発明は、共役ジエン系重合体の水素化方法、および該重合体の水素化に有用な水素化触媒系、ならびに水素化するのに有用な共役ジエン系重合体組成物に関する。

背景技術

従来、共役ジエン系重合体の炭素－炭素二重結合を水素化して、高度に飽和された重合体を得る方法は公知である。この水素化方法に用いられる触媒として、均一系や不均一系など多種多彩なものが知られている（例えば、特開昭58－17103号、特開昭59－117501号、特開昭61－247706号、特開昭62－42937号公報参照）。

かかる水素化触媒の中でも、パラジウムおよびロジウムに代表される白金族金属を含む触媒は優れた水素化活性を示し、重合体分子鎖中の炭素－炭素二重結合を高い水素化率で、しかも選択性よく水素添加できるので賞用されている。例えば、共役ジエン系重合体の一種であるブタジエン－アクリロニトリル共重合体の水素化においては、担体（触媒支持体）にパラジウムまたはロジウムを担持させた触媒が工業的規模で実用に供されている。

しかしながら、パラジウム、ロジウムなどの白金族金属の産出量には限界があり、希少で高価な金属であることから、経済的な面のみならず、資源保護の観点からも使用する触媒量の低減、すなわち、パラジウム、ロジウムなどの白金族金属触媒をさらに高活性化することが求められている。また、上記したアクリロニトリル－ブタジエン共重合体の水素化に代表される工業的規模での実施においては、該反応を一層効率よく行うことも要求されている。

ところで、白金族金属触媒の調製方法として、種々の方法が知られている。例えば、パラジウム触媒（担持型）の場合、一般的には、金属パラジウムに転化可能なパラジウ

ム化合物を、水やアセトンなどの適当な溶媒に溶解させ、この溶液を適宜選択される担体に含浸または吹付け、次いで乾燥するなどの方法により担持している。そして、パラジウム化合物を担持した触媒を、そのまま、または水酸化ナトリウムやメタケイ酸ナトリウム水溶液などで処理してパラジウム化合物を酸化物または水酸化物に変換した後、ヒドラジンや水素などの還元剤により金属パラジウムに還元する調製法が採用されている。

このように、従来の白金族金属担持触媒の調製法は、触媒原料の溶解、その溶液の担体への含浸や吹付け、担持物の乾燥や焼結、還元剤による還元など、多くの煩雑な工程を有していた。また、触媒調製の条件変動により、得られた触媒の活性や寿命が影響を受けるという問題も生じていた。

共役ジエン系重合体の水素化を効率よく行うために、均一系のパラジウム触媒を用いたり、水素化反応系内でパラジウム化合物を還元したりする方法が検討されている。例えば、特開昭59-117501号公報には、触媒としてカルボン酸のパラジウム塩を使用し、共役ジエン系重合体の溶液中で該触媒を水素で還元し、引き続き水素化反応を行う方法が記載されている。

特開平6-298844号公報には、パラジウム化合物などの水素化触媒と特定の重合体、例えばニトリル基含有重合体とからなる高分子錯体を含む共役ジエン系重合体の水素化触媒系とその製法、および該重合体の水素化方法が開示されている。しかしながら、これらの公報に記載される均一系のパラジウム触媒は、反応終了後の触媒回収工程が複雑になるという別の問題があった。

さらに、特開平2-196803号公報には、パラジウム化合物などの水素化触媒に1つ以上の特定の金属化合物、例えばアルミニウム化合物を反応させて製造した触媒系の存在下、溶媒中でアクリロニトリル-ブタジエン共重合体を水素する方法が提案されている。しかし、このような複合金属型の水素化触媒は、十分に高い水素化活性を示すとは言いがたい。

発明の開示

上記のような従来技術の実情と問題点に鑑み、本発明の目的は、白金族金属触媒の使用量が少なく、効率的で工業的に有利な共役ジエン系重合体の水素化方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、触媒の調製が容易で、しかも従来の水素化触媒と比較して格段に高い水素化活性を有する共役ジエン系重合体の水素化触媒系を提供することにある。

さらに他の目的は、水素化反応が極めて速やかに進行して目的とする水素化共重合体を高率よく製造できることができる共役ジエン系重合体を提供することにある。

本発明者らは、上記の目的を達成するために、白金族金属またはその化合物からなる触媒を用い、共役ジエン系重合体を水素化する方法において、水素化反応条件と触媒活性との関係、さらには水素化触媒の調製方法、調製条件、使用方法などと触媒活性との関係について鋭意検討を重ねてきた。その結果、塩基性化合物の共存下に接触水素化を行うことにより、接触水素化反応が速やかにかつ高選択率で進行することを見出した。また、白金族金属またはその化合物からなる触媒と塩基性化合物とを組み合わせ、調製した触媒系は水素化反応に高い触媒活性を示すこと、特に白金族金属化合物からなる触媒と塩基性化合物とを組み合わせ、調製した触媒系は、還元処理を行うことなく共役ジエン系重合体の接触水素化反応に使用しても、高い触媒活性を示すことを見出した。さらに、重合工程で生成した共役ジエン系重合体を凝固して得られるクラムに、塩基性化合物の水溶液を接触して得られる共役ジエン系重合体組成物を用いれば、水素化反応が極めて速やかに進行して目的とする水素化共重合体を高率よく製造できることを見出した。

かくして、本発明によれば、白金族金属またはその化合物からなる触媒と塩基性化合物の共存下に共役ジエン系重合体を水素化することを特徴とする共役ジエン系重合体の水素化方法が提供される。

この水素化方法は、(1)共役ジエン系重合体の溶液またはラテックスに上記触媒および塩基性化合物を添加してなる反応系で水素化する；(2)上記触媒と塩基性化合物との組み合わせからなる水素化触媒系を共役ジエン系重合体の溶液またはラテックスに添加してなる反応系で水素化する；または(3)塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物の溶液に上記触媒を添加してなる反応系で水素化することによって有利に行うことができる。

また、本発明によれば、白金族金属またはその化合物からなる触媒と塩基性化合物との組み合わせからなる、好ましくは上記(2)の水素化方法の実施に用いられる共役ジエン系重合体水素化用触媒系が提供される。

さらに、本発明によれば、塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物であって、テトラヒドロフラン溶液のpHが7より大きいことを特徴とする、上記(3)の水素化方法の実施に用いる共役ジエン系重合体組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る共役ジエン系重合体の水素化方法および水素化触媒系、ならびに共役ジエン系重合体組成物について詳細に説明する。

共役ジエン系重合体

本発明の方法によって水素化される共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体を構造単位として含有する重合体であって、共役ジエン単量体の単独重合体および共重合体、ならびに天然ゴムが含まれる。かかる共役ジエン系重合体は、通常、共役ジエン単量体単位10～100重量%と、それと共重合可能な単量体単位90～0重量%とからなる。好ましくは、共役ジエン単量体単位10～90重量%と、それと共重合可能な単量体単位90～10重量%からなる。

上記共役ジエン単量体は特に限定されず、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。これらの中でも1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエン単量体は、それぞれ単独で用いても2種以上を併用してもよい。

共役ジエン単量体と共重合可能な単量体も特に限定されず、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、シアン化ビニリデンなどの α , β -エチレン性不飽和ニトリル; アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸; メチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルクロトネートなどの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル; アクリルアミド、メタクリルアミドなどの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸アミド; スチレン、 α -メチルス

チレン、ジビニルベンゼン、ビニルピリジンなどのビニル芳香族化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルアルコール前駆体エステル；フルオロエチルビニルエーテルなどのビニルエーテル化合物；などが挙げられる。

これらの中でも α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステルが好ましく、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリルがより好ましい。また、共役ジエン単量体と共重合可能な単量体は、それぞれ単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

本発明で使用される共役ジエン系重合体の具体例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-メタクリロニトリル共重合体、イソプレン-アクリロニトリル共重合体、イソプレン-メタクリロニトリル共重合体、イソプレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソプレン-ブタジエン-メタクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体、イソプレン-スチレン共重合体などが挙げられる。

これらの中でも、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-メタクリロニトリル共重合体、イソプレン-アクリロニトリル共重合体、イソプレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体に代表される共役ジエンと α 、 β -エチレン性不飽和ニトリルとの共重合体が好ましい。

さらに、共役ジエン系重合体としては、上記の合成重合体の他、天然ゴムも好ましく用いられる。天然ゴムを用いる場合は、水素化処理に先立って、脱蛋白処理その他の前処理を行うことができる。

共役ジエン系重合体の分子量は、格別限定されないが、その重量平均分子量(ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー法、標準ポリスチレン換算)は、通常5,000~500,000の範囲である。

上記共役ジエン系重合体の製造方法は特に限定されず、従来公知の乳化重合法、溶液重合法または塊状重合法を採用することができる。好ましくは乳化重合法または溶液重合法、特に好ましくは乳化重合法が採られる。

乳化重合法は回分式、半回分式、連続式のいずれでもよく、重合温度や圧力も特に制限されない。

重合開始剤や分子量調整剤なども公知のものを用いることができる。重合開始剤の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類;アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などの脂肪族アゾ化合物類;などが挙げられる。分子量調節剤の具体例としては、*t*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンなどのメルカプト基を有する分子量調節剤;ジクロロメタン、ジブロモメタン、四塩化炭素などのハロゲン化アルキル類;メタノール、エタノールなどのアルコール類; α -メチルスチレンダイマー類;などが挙げられる。これらの中でも、メルカプト基を有する分子量調節剤が好ましい。

重合時に使用する乳化剤も特に制限されない。アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などを使用できるが、アニオン性界面活性剤が好ましく用いられる。

重合反応は、通常、公知の重合停止剤を用いて停止される。重合転化率は特に限定されず、適宜決定することができるが、原料重合体を効率よく製造する観点からは、重合転化率は高いほうが好ましく、通常70%以上、好ましくは80%以上である。

重合終了後の系中には、共役ジエン単量体その他の未反応単量体が残存するので、公知の方法により未反応単量体を系外へ除去することが好ましい。系外へ除去された未反応単量体は、精製したのち重合原料として再び重合工程に供することができる。

乳化重合法または溶液重合法で共役ジエン系重合体を製造する場合は、工業的に通常採用される方法により、重合反応液を凝固処理して固形の重合体を回収した後、重合体を再び溶媒に溶解させて得られる溶液の状態で水素化反応に好ましく供される。

回収された重合体の溶液を調製する際に用いられる溶媒は、水素化触媒に悪影響を与えないで、重合体を溶解するものであれば特に限定されない。そのような溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンなどの鎖状または環状の脂肪族炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素;アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類;ジエチルエーテル、テトラ

ヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；
などが挙げられる。これらの溶媒の中でもケトン類が好ましく用いられる。

乳化重合法または溶液重合法で得られる重合体は、重合反応液から回収することなく、そのままの状態の水素化反応に使用することもできる。この方法は、乳化重合法で得られる重合体の水素化反応において好ましく採用され、乳化重合反応液（以下、「ラテックス」という。）のままで、凝固や回収などの後処理工程を施すことなく、連続的に水素化できるので効率的である。

重合体溶液中またはラテックス中の重合体濃度は特に限定されないが、それらの全量に対して、通常1～70重量%、好ましくは2～50重量%、より好ましくは3～40重量%である。過度に重合体濃度が高いと粘度が上昇して水素化反応時の攪拌が困難になり、過度に重合体濃度が低いと水素化物の生産効率が低下する。

水素化方法

本発明の水素化方法は、白金族金属またはその化合物からなる触媒と塩基性化合物の共存下に共役ジエン系重合体を水素化することを特徴とする。ここで「触媒と塩基性化合物の共存下」とは、水素化反応系に、触媒と塩基性化合物とが共存して、両者がともに共役ジエン系重合体と接触し得る状態を指す。

（水素化触媒）

水素化触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの白金族金属およびそれらを含有する化合物が用いられる。これらの中でもパラジウムおよびロジウムならびにそれらの化合物が好ましく、パラジウムおよびその化合物が特に好ましい。水素化触媒は、1種を単独で用いても、または2種以上を併用してもよい。その場合もパラジウムを主たる活性成分とすることが好ましい。

パラジウム化合物としては、II価およびIV価のパラジウムの化合物が用いられ、その形態としては塩、錯塩、錯体などが挙げられる。パラジウム化合物の具体例としては、酢酸パラジウム、シアン化パラジウムなどの有機酸塩；フッ化パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのハロゲン化物；硝酸パラジウム、硫酸パラジウムなどの酸素酸塩；酸化パラジウム；水酸化パラジウム；ジクロロシクロオクタジエンパラジウム、ジクロロノルボルナジエンパラジウム、テトラキスアセトニトリルパラジウムテトラフロボレート、テトラキスベンゾニトリルパラジウムジテトラフロボレート、ジクロロビス

アセトニトリルパラジウム、ジクロロビスエチレンジアミンパラジウム、ビスアセチルアセトナトパラジウム、トリストリフェニルフォスフィンアセトニトリルパラジウムテトラフロロボレート、ジクロロビストリエチルフォスフィンパラジウム、ジクロロビス(ジメチルスルフィド)パラジウム、ジベンゾイルスルフィドパラジウム、ビス(2, 2'-ビピリジン)パラジウムパークロレート、テトラキス(ピリジン)パラジウムジクロライドなどの錯塩または錯体;などが挙げられる。

これらのパラジウム化合物は、市販品を使用することができる。また「新実験化学講座」第8, 12巻(丸善1976年刊)や「貴金属の化学と応用」(講談社サイエンティフィック、1984年刊)などに記載される方法に従って調製したものを使用することもできる。

ロジウム化合物としては、例えば、塩化ロジウム、臭化ロジウム、よう化ロジウムなどのハロゲン化物;硝酸ロジウム、硫酸ロジウムなどの無機酸塩;酢酸ロジウム、蟻酸ロジウム、プロピオン酸ロジウム、酪酸ロジウム、吉草酸ロジウム、ナフテン酸ロジウムなどの有機酸塩;酸化ロジウム;三水酸化ロジウム;ジクロロビス-(トリフェニルホスフィン)ロジウム、トリクロロトリス-ピリジンロジウム、テトラロジウムドデカカルボニル、ジロジウムオクタカルボニル、ヘキサロジウムヘキサデカルボニル、ジカルボニルアセチルアセトン酸ロジウム、ロジウムカルボニル(1-フェニルブタン-1, 3-ジオン)、トリス(ヘキサン-2, 4-ジオン)ロジウム、トリス(ヘプタン-2, 4-ジオン)ロジウム、トリス(1-フェニルブタン-1, 3-ジオン)ロジウム、トリス(3-メチルペンタン-2, 4-ジオン)ロジウム、トリス(1-シクロヘキシルブタン-1, 3-ジオン)ロジウムなどの錯体化合物;などが挙げられる。

水素化触媒は、通常、活性炭、活性白土、アルミナゲル、シリカゲル、けいそう土など公知の触媒用担体に担持して担持型(不均一系)触媒として使用する。この場合、触媒金属成分の担持量は担体に対して、通常0.5~80重量%、好ましくは1~50重量%、より好ましくは2~30重量%である。

触媒金属成分の担体への担持は公知の方法に従って行えばよく、例えば、含浸法、コーティング法、噴霧法、吸着法、沈殿法などが採用される。触媒金属成分を担体に担持したのち、該担体を使用する反応器の種類や反応形式などに応じて、適当な形状、例えば、球状、円柱状、多角柱状、ハニカム状などに成形することができ。

また、担体に担持することなく非担持型(均一系)触媒として使用することができる。

(塩基性化合物)

本発明において用いられる塩基性化合物は、特に限定されず、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アンモニア、アンモニウム塩化合物、有機アミン化合物などが挙げられる。好ましくは、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物が用いられる。

アルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩化合物；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの炭酸水素塩化合物；酸化リチウム、酸化カリウム、酸化ナトリウムなどの酸化物；酢酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの脂肪酸塩化合物；リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-tertブトキシドなどのアルコキシド類；ナトリウムフェノキシド、カリウムフェノキシドなどのフェノキシド類；などが挙げられる。好ましくはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩化合物、炭酸水素塩化合物であり、より好ましくは水酸化物である。

アルカリ土類金属化合物としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩化合物、炭酸水素塩化合物、酸化物、脂肪酸塩化合物、アルコキシド類、フェノキシド類などが挙げられる。好ましくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩化合物、炭酸水素塩化合物であり、より好ましくは水酸化物である。

アンモニウム塩化合物としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどが挙げられる。有機アミン化合物としては、脂肪族、脂環族、芳香族のモノおよびポリアミノ化合物が挙げられ、具体例としては、トリエチルアミン、エタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、キシリレンジアミンなどが挙げられる。

これらの塩基性化合物は、そのまま用いても、または、水もしくは有機溶媒で希釈もしくは溶解して使用することもできる。かかる塩基性化合物は、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

上記水素化触媒と塩基性化合物の共存下に共役ジエン系重合体を水素化する方法としては、例えば、(1)共役ジエン系重合体の溶液またはラテックスに上記触媒および塩基性化合物を添加してなる反応系で水素化する方法(第1の水素化方法)、(2)上記触媒と塩基性化合物との組み合わせからなる水素化触媒系を共役ジエン系重合体の溶液またはラテックスに添加してなる反応系で水素化する方法(第2の水素化方法)、または(3)塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物の溶液に上記触媒を添加してなる反応系で水素化する方法(第3の水素化方法)が挙げられる。 所望により、これら3つの方法を組合わせ用いることもできる。

以下、上記3つの水素化方法について順次説明する。

(第1の水素化方法)

第1の水素化方法においては、塩基性条件下($\text{pH} > 7$)、すなわち、水素化反応液が塩基性を呈するに十分な量の塩基性化合物の存在下で接触水素化反応が行われる。この反応系には、前記の共役ジエン系重合体を溶解させた溶液または共役ジエン系重合体のラテックスが好ましく用いられる。

中性および酸性条件下においては、本発明の目的を達成することが困難である。塩基性条件としては、 pH 測定機で測定される水素化反応系の pH が7超であれば特に限定されない。水素化反応系の pH は、通常7.2~13、好ましくは7.5~12.5、より好ましくは8.0~12の範囲である。

ここで、水素化反応液の pH は次のように測定する。すなわち、水素化反応液として重合体を有機溶媒に溶解した重合体溶液を用いる場合は、重合体6gを有機溶媒100gに溶解させた溶液を調製し、この溶液を攪拌しながら蒸留水2mlを滴下して2分後の pH を測定する。また、水素化反応液としてラテックスを用いる場合は、そのまま pH を測定する。

塩基性の水素化反応液を調製する方法は、特に限定されず、例えば、(イ)重合体を溶媒に溶解して重合体溶液を調製する工程において塩基性化合物を添加する方法、(ロ)重合体溶液またはラテックスを水素化反応装置に仕込んでから水素化反応を開始する前に塩基性化合物を添加する方法、および(ハ)水素化反応開始後、反応液中へ塩基性化合物を添加する方法などが挙げられる。

(第2の水素化方法)

第2の水素化方法においては、白金族金属またはその化合物(以下、「触媒活性成分」ということがある)からなる触媒と塩基性化合物との組み合わせからなる水素化触媒系を共役ジエン系重合体の溶液またはラテックスに添加してなる系で水素化が行われる。

ここで、「白金族金属またはその化合物」と「塩基性化合物」は前記と同様のものを言う。白金族金属の化合物の中でも、パラジウム化合物およびロジウム化合物が好ましく、特に、酢酸塩、シアン化物などの有機酸塩；フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物などのハロゲン化物；硝酸塩、硫酸塩などの酸素酸塩；酸化物が好ましい。より好ましくは、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウムである。また、塩基性化合物は、前記と同様であり、好ましい塩基性化合物は、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物の中から選ばれる。

白金族金属またはその化合物と塩基性化合物との「組み合わせ」とは、本触媒の活性成分である白金族金属またはその化合物と、触媒活性を向上させる塩基性化合物とを接触させたものをいう。触媒活性成分と塩基性化合物との接触は、通常、触媒調製の工程すなわち触媒調製槽内のみならず、共役ジエン系重合体の水素化反応工程すなわち水素化反応槽内で行うこともできる。両者の接触は、通常、触媒調製用の溶媒または担体、水素化反応溶媒などの液状媒体や固体の支持体を介して行われる。

また、触媒活性成分として、還元状態でない白金族金属化合物を用い、これと塩基性化合物とを組み合わせた水素化触媒系を用いることができる。ここで、「還元状態でない」とは、通常、触媒調製工程において、金属化合物を金属へ転化させるための、還元剤による還元処理を行っていないことを意味する。この触媒系は、共役ジエン系重合体の水素化反応系内へ供すると、該反応系内で水素または必要に応じて共存させてもよい別種の還元剤で還元されて、極めて高い触媒活性を示す。

以下に、白金族金属またはその化合物と塩基性化合物との組み合わせからなる水素化触媒系、および、還元状態でない白金族金属化合物と塩基性化合物との組み合わせからなる水素化触媒系の具体的態様を説明する。

触媒活性成分は、塩基性化合物と組み合わせる担体に担持し、担持型(不均一系)触媒とすることができる。そのような担体としては、触媒用の担体として公知のものを適

宜選択して用いればよく、通常、各種金属の水酸化物、ケイ酸塩、アルミン酸塩、酸化物など；カーボン；活性白土；ケイソウ土；ゼオライト；などが使用される。

担体の中でも塩基性の担体が好ましく用いられる。この場合、(i) 塩基性担体は、触媒活性成分と組み合わせる塩基性化合物そのものとして用いることができる。また、(ii) 塩基性担体は、触媒活性成分と組み合わせる別種の塩基性化合物の作用を増強させたり、維持させたりする目的で用いることができる。上記(i)においては、パラジウム化合物を担体に担持させるための水溶液などを調製する際に、該化合物の溶解を促進させるために使用する酸性物質は、塩基性担体を中和させない必要最低量とすることが必要である。

塩基性担体としては、パラジウム化合物の支持体として十分に機能し、塩基性を呈するものであれば特に限定されない。例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウムなどが挙げられる。

触媒活性成分と塩基性化合物とを組み合わせ、担体に担持する方法は特に制限されないが、通常、(A) 触媒活性成分の溶液、好ましくは水溶液；(B) 担体を溶媒、好ましくは水に懸濁させたスラリー；を予め調製しておく。そして(A) 溶液および(B) スラリーの少なくとも一方に、好ましくは(A) 溶液中に塩基性化合物を添加しておく。次いで(A) 溶液と(B) スラリーをよく混合して、触媒活性成分を担体に含浸させる。(A) および(B) の混合液のpHは塩基性領域であることが必須であるが、通常7.2～13、好ましくは7.5～12.5、より好ましくは8.0～12の範囲である。

上記(A) 溶液を予め調製する際には、触媒活性成分の溶解を促進させるために酸性物質を使用することが好ましい。そのような酸性物質としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、臭素酸などが挙げられる。酸性物質の使用量は、塩基性化合物の使用量との関係で決定されるが、上記(A) および(B) の混合液のpHが塩基性領域になるように適宜選択すればよい。

上記(A) 溶液、(B) スラリー、および(A) と(B) の混合液の温度は、特に制限されない。これらの調製は室温で行うことが一般的であるが、より高温、具体的には30℃～60℃程度に加温してもよい。触媒活性成分と塩基性化合物を接触させる時間も限定され

ないが、通常、10分～10時間の範囲である。接触時間は処理する際の液温、担体の種類、白金族金属またはその化合物の量などに応じて適宜選択すればよい。

このようにして調製した担持触媒の回収方法や乾燥方法は、特に限定されず、常法により行えばよい。例えば、固形分を濾別して減圧乾燥する方法、触媒調製液をそのまま加熱乾固する方法などが挙げられる。かかる担持触媒は、還元処理を施さないで共役ジエン系重合体の水素化反応に用いても高い触媒活性を示す。

第2の水素化方法に用いる水素化触媒系の別の態様として非担持型(均一系)触媒がある。非担持型触媒において使用される触媒活性成分は、水素化反応液に可溶のものであれば特に限定されないが、酸性金属化合物、特に酸性パラジウム化合物が好ましく用いられる。酸性パラジウム化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、コハク酸、ステアリン酸、オレイン酸、フタル酸、安息香酸などのカルボン酸のパラジウム塩;塩化パラジウム、ジクロロ(シクロオクタジエン)パラジウム、ジクロロ(ノルボルナジエン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウムなどのパラジウム化合物の塩素化物;臭化パラジウム;ヨウ化パラジウム;硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、テトラシアノパラジウム酸カリウムなどの無機パラジウム化合物や錯塩;などが挙げられる。

これらの中でも、カルボン酸のパラジウム塩、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウムなどが好ましい。より好ましくは、カルボン酸のパラジウム塩、硝酸パラジウムおよび塩化パラジウムである。

かかる酸性パラジウム化合物は、市販品を入手したり、公知の方法で調製したりして、そのまま使用してもよい。また、水などの溶媒に溶解して用いてもよい。水に溶解させる場合は、硝酸、硫酸、塩酸、臭素酸などの無機酸、それらの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、または酢酸などの有機酸を共存させると、パラジウム化合物の溶解度が高まるので、好ましく使用される。

パラジウム化合物の酸性水溶液の中でも、硝酸パラジウム水溶液、塩酸パラジウム水溶液、硫酸パラジウム水溶液、酢酸パラジウム水溶液、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム水溶液、テトラクロロパラジウム酸カリウム水溶液などが好適であり、特に硝酸パ

ラジウム水溶液、塩酸パラジウム水溶液に塩化ナトリウムまたは塩化カリウムまたは塩酸を共存させて溶解した水溶液、酢酸パラジウムに硝酸を共存させて溶解した水溶液が好ましい。

触媒活性成分と組み合わせて用いる塩基性化合物は、前述のものと同様であるが、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。塩基性化合物はパラジウム元素に対して通常0.3～10倍モル当量、好ましくは0.5～5倍モル当量の範囲で使用する。但し、触媒活性成分の酸性水溶液の調製に酸を共存させた場合は、その酸と白金族金属の合計モル当量に対して、0.3～10倍モル当量、好ましくは0.5～5倍モル当量の塩基性化合物を使用する。また、塩基性化合物は水溶液の形態で好ましく使用される。

かかる非担持型の触媒は、上記のような白金族金属化合物の酸性水溶液と塩基性化合物とを混合して調製する。すなわち、水素化反応に際して、予め、水素化される共役ジエン系重合体を溶解した溶液中、または該重合体のラテックス中に塩基性化合物を添加しておき、その後、白金族金属化合物の酸性水溶液を添加することによって、水素化反応系中で水素化触媒が調製される。非担持型触媒は、共役ジエン系重合体ラテックスを用い、ラテックス状態のまま水素化する場合に好ましく適用される。

非担持型触媒の調製に際しては、白金族金属化合物の酸性水溶液の安定性を維持する目的で、コロイド保護剤を使用することが好ましい。そのようなコロイド保護剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリアクリル酸ナトリウム、ゼラチン、アルブミンなどが挙げられる。中でも、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウムが好ましい。

（第3の水素化方法）

第3の水素化方法においては、塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物の溶液に上記触媒を添加してなる反応系で水素化を行う。

塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物としては、テトラヒドロフラン（以下、「THF」ということがある）に溶解して測定される重合体溶液のpHが7超である塩基性化合物含有共役ジエン系重合体組成物が用いられる。該pH値は、好ましくは7.2～12、より好ましくは7.5～11.5、最も好ましくは8～11の範囲である。該溶液のpHが7以下であると、多量の水素化触媒を使用しても反応の進行が遅く、塩基性化合物の併用に基づく効果が得られない。

ここで「テトラヒドロフランに溶解して測定される重合体溶液のpH」とは、塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物6gをTHF100gに溶解させた溶液を調製し、この溶液を攪拌しながら蒸留水2mlを添加し、2分後にpH測定機を用いて測定されるpHである。

塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物の調製方法は特に限定されないが、例えば、共役ジエン系重合体を得る公知の製造フローの重合工程より後段に位置する適切な部位に、生成した重合体と、塩基性化合物の水溶液（以下、「塩基性水溶液」ということがある）とを接触させる処理工程を新たに設ける方法が挙げられる。好ましくは、重合工程で生成した共役ジエン系重合体を凝固して得られるクラムと塩基性水溶液とを接触させる方法が採られる。この方法によれば、塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物を確実かつ簡便に製造することができる。

重合工程で生成した重合体は、通常ラテックスの状態であり、公知の方法で凝固してクラムを得ることができる。凝固方法としては、例えば、共重合体ラテックスや凝固剤を連続的および／または逐次的に凝固槽へ供給し、連続的および／または逐次的に凝固スラリー（クラムとセラム水の混合物）を排出する連続方式；重合体ラテックスや凝固剤を凝固槽へ供給して一定時間攪拌した後、凝固スラリーを排出するバッチ方式；などが採られる。

凝固剤は、一般的にラテックスの凝固に用いられているものを使用でき、例えば、塩酸、硫酸などの無機酸；酢酸、蟻酸などの有機酸；無機酸または有機酸の金属塩；などが挙げられる。該金属塩としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウムなどが挙げられ、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウムが好ましい。かかる金属塩は通常水溶液として用いられる。また、凝固助剤として、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子化合物を併用することもできる。

凝固槽は必要に応じて2以上を連続的に設けることができる。凝固槽の形状などは特に限定されず、例えば、密閉式タンク、開放タンクなどが挙げられる。凝固槽内におけるクラムの濃度は、好ましくは3～60重量%、さらに好ましくは5～50重量%、特に好ましくは6～40重量%である。

クラムと塩基性水溶液とを効率よく接触させるためには、クラムの形状はより小さく、より多孔質であることが好ましい。クラムの粒径(最大長)は、好ましくは5mm以下であり、より好ましくは3mm以下である。クラムの粒径は、凝固剤の種類や使用量、凝固処理温度などの凝固条件を適宜選択することにより調節することができる。凝固剤使用量は、重合工程で生成した重合体に対し、通常1~100重量%、好ましくは2~50重量%である。凝固処理温度は、通常5~80℃、好ましくは10~60℃である。

このように凝固して得られるクラムを含むスラリーは、クラムと塩基性水溶液とを接触させるための処理槽(以下、「塩基処理槽」という。)へ移送される。スラリーに含まれるセラム水で塩基性水溶液が希釈または中和されるのを防止するために、スラリーを移送する途中で水切りし、セラム水の一部を除去することが好ましい。また、凝固槽と塩基処理槽との間に、クラムを水洗する1つ以上の水洗槽を設けてもよい。なお、凝固槽でクラムを析出させた後、スラリーが塩基性となる量の塩基性化合物もしくはその水溶液を凝固槽中へ加えることもできる。この場合、凝固槽が塩基処理槽を兼ねることとなる。

クラムと接触させる塩基性水溶液のpHは、通常8~13.5、好ましくは9~13、より好ましくは10~12.5である。凝固槽または必要に応じて設けられた水洗槽から流入するスラリーで塩基性水溶液のpHが変動することを防ぐために、塩基処理槽内のpHを常時測定しておき、別途設けてある塩基性水溶液の貯留槽から塩基処理槽へ、塩基性水溶液を適宜補給することが好ましい。

クラムと塩基性水溶液との接触はバッチ式でも連続式でもよく、処理量などに応じて選択することができる。連続式で接触させる場合の接触時間、すなわち塩基処理槽の液部容量を、流入するスラリーの時間当たり流入量で除して求められる平均滞留時間は、通常5分~10時間、好ましくは10分~5時間である。流入するスラリーの塩基処理槽内での短絡を防止するために、塩基処理槽に攪拌装置を設けることが好ましい。接触温度(接触時の塩基性水溶液の温度)は、通常10~80℃、好ましくは20~70℃である。

塩基性水溶液は、公知の無機および/または有機の塩基性化合物を水に溶解して調製される。塩基性化合物としては前述のものが挙げられる。好ましくは、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などの無機塩基性化合物の水溶液が用いられる。

塩基性化合物は、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。塩基性化合物の水溶液濃度は特に限定されず、通常0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%である。

塩基性水溶液と接触させたクロムは、必要に応じて塩基処理槽の後段に設けた水洗槽を通過させた後、水切りして回収される。その後、遠心脱水機またはスクイザーなどで脱水され、バンド乾燥機、気流乾燥機または押出乾燥機などで乾燥される。

上記のように調製された塩基性化合物含有共役ジエン系重合体の接触水素化に用いる、白金族金属またはその化合物からなる水素化触媒の種類、担体の種類、担持量、担持方法などは前述のとおりである。

第3の水素化法においては、重合体を溶媒に溶解した状態で水素化するが、溶媒の種類、重合体の濃度は、前記重合体の溶解について説明したとおりである。

(水素化反応条件)

上記3つの水素化方法において、水素化反応温度は、通常0℃～200℃、好ましくは5℃～150℃、より好ましくは10～100℃である。反応温度を過度に高くすると、ニトリル基の水素化のような副反応が起こったり、反応溶媒が水素化されたりする。また、反応温度を過度に低くすると、反応速度が低下して実用的ではない。

水素の圧力は、通常、大気圧～20MPaであり、好ましくは大気圧～15MPa、より好ましくは大気圧～10MPaである。反応時間は特に限定されないが、通常30分～50時間である。

水素化反応終了後、例えば濾過法、吸着法、遠心分離法など通常の触媒除去方法を用いて、反応混合物から触媒を除去あるいは回収することができる。このようにして回収した触媒はそのまま、あるいは必要に応じて再生処理を施したのち、水素化反応に再度使用することができる。また、触媒を除去せずに水素化重合体中にそのまま残存させることもできる。

水素化反応混合物から水素化重合体を分離する方法は特に限定されず、工業的に通常用いられる方法を適宜採用すればよい。例えば、反応混合物を水蒸気と直接接触させる水蒸気凝固法；加熱した回転ドラム上に反応混合物を滴下して溶媒を蒸発させる方法；反応混合物の溶媒を減圧下で蒸発させる直接乾燥法；反応混合物に貧溶媒を添加して水素化共重合体を沈殿させる方法；などが挙げられる。このようにして分離された

水素化重合体は、さらに熱風乾燥、減圧乾燥あるいは押し出し乾燥などの乾燥工程を経て、固形の水素化重合体として回収される。

得られる水素化重合体の水素化率、すなわち、原料重合体中に存在した炭素－炭素二重結合の総計に対する水素化された炭素－炭素二重結合の割合は、上記した各種の反応条件を適宜変更することにより、1～100%の範囲で任意に制御することができる。ヨウ素価で表される水素化率は、好ましくは120以下である。

(実施例)

以下に実施例および比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。また、これらの例における部および％は、特に断りのない限り重量基準である。

実施例1 (塩基性化合物(NaOH)を使用した担持型触媒の調製)

100mlの硝酸パラジウム水溶液(NEケムキャット社製の硝酸パラジウムと蒸留水を使用。パラジウム濃度10%)を調製した。pH計でこの水溶液のpHを測定しながら、水酸化ナトリウム(固体)を添加してpH12に調整した。この塩基性水溶液20mlを、別途調製しておいた1リットルの担体スラリー(担体として富田製薬製のケイ酸マグネシウムを使用。スラリー中の担体量100g)と混合した。混合後のスラリーのpHは12であった。混合液を30分間攪拌した後、固形分を濾別して蒸留水でよく洗った。回収した固形分を60℃で20時間真空乾燥して担持触媒を得た。原子吸光法で測定したパラジウムの担持量は2%であった。

この担持触媒は、還元処理を施すことなく水素化反応(後記実施例3)に使用した。

比較例1 (酸性条件下での担持型触媒の調製)

実施例1と同様に、先ず100mlの硝酸パラジウム水溶液を調製した。これにNaOHを加えないで、硝酸を加えて水溶液のpHを酸性域に調整した。硝酸によりpH1に調整された硝酸パラジウム水溶液20mlを、実施例1と同じ1リットルの担体スラリーと混合した。混合後のスラリーのpHは3であった。混合液を攪拌しながら加熱乾固して担持触媒を得た。パラジウム担持量は2%であった。

この担持触媒は還元処理を施すことなく、共役ジエン重合体の水素化反応(後記比較例3、実施例11～13)に使用した。

実施例2 (塩基性化合物(ケイ酸マグネシウム担体)を使用した担持型触媒の調製)

100mlの塩化パラジウム水溶液(NEケムキャット社製の塩化パラジウムと蒸留水を使用。パラジウム濃度2%)を調製した。この際、塩化パラジウムの溶解を促進するために塩化ナトリウムを20g加えて、塩化パラジウムを完全に溶解させた。塩化パラジウム水溶液のpHは3であった。この水溶液の全量を、実施例1と同様に予め調製しておいた1リットルのケイ酸マグネシウム担体スラリー(担体量100g)と混合した。混合後のスラリーのpHは8であった。混合物を30分間攪拌した後、実施例1と同様にして固形分を取り出し、乾燥して担持触媒を得た。パラジウム担持量は2%であった。

得られた担持触媒は還元処理を施すことなく、共役ジエン重合体の水素化反応(実施例4)に使用した。

比較例2 (酸性条件下での担持型触媒の調製)

100mlの塩化パラジウム水溶液(NEケムキャット社製の塩化パラジウムと蒸留水を使用。パラジウム濃度2%)を調製した。この際、塩化パラジウムが完全に溶解するまで塩酸を加えた。この塩化パラジウム水溶液のpHは0であった。水溶液の全量を、実施例1と同様に予め調製しておいた1リットルのケイ酸マグネシウム担体スラリー(担体量100g)と混合した。混合後のスラリーのpHは4であった。混合物を30分間攪拌した後、実施例1と同様にして固形分を取り出し、乾燥して担持触媒を得た。パラジウム担持量は2%であった。

得られた担持触媒は還元処理を施すことなく、共役ジエン重合体の水素化反応(後記比較例4)に使用した。

参考例1 (共役ジエン系重合体 a の調製)

オートクレーブにイオン交換水180部、アクリロニトリル37部、*t*-ドデシルメルカプタン0.5部を順次仕込んだ。反応器内部を窒素で置換した後、ブタジエン63部を封入した。反応器を5℃に冷却して、クメンハイドロパーオキサイド(重合触媒)0.1部および硫酸第一鉄0.01部を添加した。次に反応器を5℃に保ったまま16時間回転させて内容物をよく混合した。その後、反応器内へ濃度10%のヒドロキノン水溶液を添加して重合停止させた。重合反応液を取り出し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮してブタジエン-アクリロニトリル共重合体 a を得た。

実施例3～4、比較例3～4 (共役ジエン重合体の水素化反応)

参考例1で得られた重合体をアセトンに溶解して、15%の重合体溶液を調製した。オートクレーブに重合体溶液60部を仕込み、水素化触媒0.45部を加えた。系内を窒素置換し、さらに水素で2回置換した後、水素圧5MPa、50℃で6時間反応させた。水素化触媒としては実施例1～2、比較例1～2で得られた4種類の触媒を用いた。上記操作により、それぞれ水素化反応を行った後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で反応液を濃縮して水素化重合体を得た。それぞれの触媒による重合体の水素化率(%)を、プロトンNMRで測定した結果を表1に示す。

表1

	使用した水素化触媒	水素化率
実施例3	実施例1の触媒	95%
比較例3	比較例1の触媒	15%
実施例4	実施例2の触媒	98%
比較例4	比較例2の触媒	5%

表1にみられるとおり、パラジウム化合物と塩基性化合物(NaOH、ケイ酸マグネシウム担体)を組み合わせで調製した触媒は、触媒調製工程で還元処理を施さなくても、高い水素化率を示す(実施例3、4)。他方、塩基性化合物を使用せずに酸性条件下で調製した触媒の水素化率は劣っていた(比較例3)。なお、比較例4では、実施例4と同様にケイ酸マグネシウム担体を使用したか、塩酸酸性条件下(pH=4)で触媒を調製したため、ケイ酸マグネシウムが塩化マグネシウムに変化したものと考えられる。

実施例5～10 (塩基性担体を使用したパラジウム担持触媒の調製および共役ジェン系重合体の水素化反応)

100mlの塩化パラジウム水溶液(NEケムキャット社製の塩化パラジウムと蒸留水を使用。パラジウム濃度2.5%)を調製した。この際、塩化パラジウムの溶解を促進するために塩化ナトリウムを20g加えて、塩化パラジウムを完全に溶解させた。塩化パラジウム水溶液のpHは2であった。この水溶液の全量を、表2に示す6種類の塩基性担体を用いて予め調製しておいた1リットルのスラリー(担体量100g)と混合した。混合後の

スラリーのpHはいずれも7.5以上であった。混合物を30分間攪拌した後、固形分を濾別し、乾燥して担持触媒を得た。パラジウム担持量はいずれも2.5%であった。このようにして得られた担持触媒は、還元処理を施すことなく、実施例3、4と同様にして共役ジエン重合体の水素化反応に使用した。それぞれの触媒による重合体の水素化率(%)を、プロトンNMRで測定した結果を表2に示す。

比較例5、6（酸性担体を使用したパラジウム担持触媒の調製および共役ジエン系重合体の水素化反応）

100mlの塩化パラジウム水溶液（NEケムキャット社製の塩化パラジウムと蒸留水を使用。パラジウム濃度2.5%）を調製した。この際、塩化パラジウムが完全に溶解するまで塩酸を加えた。この塩化パラジウム水溶液のpHは0であった。この水溶液の全量を、表2に示す2種類の酸性担体を用いて予め調製しておいた1リットルのスラリー（担体量100g）と混合した。混合後のスラリーのpHは0であった。この混合物を加熱乾固して担持触媒を得た。パラジウム担持量は2.5%であった。このようにして得られた担持触媒は還元処理を施すことなく、実施例3、4と同様に共役ジエン重合体の水素化反応に使用した。それぞれの触媒による重合体の水素化率(%)を、プロトンNMRで測定した結果を表2に示す。

表2

	使用した担体の種類	水素化率
実施例5	水酸化マグネシウム（和光純薬製）	94 %
実施例6	水酸化カルシウム（和光純薬製）	72 %
実施例7	塩基性水酸化アルミニウム（和光純薬製）	63 %
実施例8	酸化イットリウム（和光純薬製）	98 %
実施例9	ケイ酸カルシウム（和光純薬製）	90 %
実施例10	アルミン酸ナトリウム（富田製薬製）	94 %
比較例5	酸化アルミニウム（和光純薬製）	0 %
比較例6	酸化ケイ素（富士シリシア製）	0 %

表2にみられるとおり、パラジウム化合物を塩基性担体に担持した触媒は高い水素化率を示す(実施例5～10)。他方、酸性担体に担持すると、水素化率は著しく低下した(比較例5～6)。

参考例2 (共役ジエン系重合体の精製)

参考例1と同様に調製したアクリロニトリル-ブタジエン共重合体を、クロロホルムに溶解して2%溶液を調製した。溶解させた重合体の1%に相当する量の濃塩酸をクロロホルム溶液に加えてよく混合させた。クロロホルム層を分取して、洗液のpHが7になるまで蒸留水で洗浄した後、クロロホルムを減圧留去した。残分をアセトンに溶解して5%アセトン溶液を調製した。体積比で約3倍量の蒸留水中へ、アセトン溶液を注いで重合体を析出させた。十分に透明なアセトン溶液が得られるまで、この再沈操作を繰り返した。このようにして精製した重合体のアセトン溶液のpHは6.5であった。

実施例11～13 (塩基性条件下における共役ジエン系重合体の水素化反応)

参考例2で得られた重合体をアセトンに溶解して、濃度15%の重合体溶液を調製した。この重合体溶液60部に、塩基性化合物の飽和水溶液0.5部を加えて10分間攪拌した後、pHを測定した。次に、その混合液をオートクレーブに仕込み、比較例1で調製した担持型触媒0.5部を加えた。反応系内を窒素置換したのち、水素圧5MPa、50℃で6時間水素添加した。使用した塩基性化合物、pH測定結果および重合体の水素化率(%)を表3に示す。

比較例7 (酸性条件下での共役ジエン系重合体の水素化反応)

塩基性化合物を使用しなかったこと以外は、実施例11～13と同様に水素化反応を行った。重合体溶液のpH測定結果と水素化率(%)を表3に示す。

実施例14 (塩基性条件下における共役ジエン系重合体の水素化反応)

塩化パラジウムを飽和食塩水に溶解させた。この溶液を加熱して水分を蒸発、乾固させた。得られた固形分にエタノールを加えて、生成したテトラクロロパラジウム酸ナトリウムを抽出した。エタノールを減圧留去して、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム(非担持型触媒)を得た。この触媒を重合体に対して0.1%(パラジウム金属換算)用い、実施例11と同様に水素化反応を行った。使用した塩基性化合物、pH測定結果および重合体の水素化率(%)を表3に示す。

比較例8 (酸性条件下における共役ジエン系重合体の水素化反応)

塩基性化合物を使用しなかったこと以外は、実施例14と同様に水素化反応を行った。重合体溶液のpH測定結果と水素化率(%)を表3に示す。

表3

	触媒形態	塩基性化合物	pH	水素化率
実施例 11	担持型	水酸化カリウム	10.5	95 %
実施例 12	担持型	水酸化ナトリウム	9.0	93 %
実施例 13	担持型	炭酸ナトリウム	7.5	89 %
比較例 7	担持型	使用せず	6.5	10 %
実施例 14	非担持型	水酸化ナトリウム	9.0	92 %
比較例 8	非担持型	使用せず	6.5	6 %

表3に見られるとおり、塩基性条件下において共役ジエン系重合体の水素化反応を行うと、担持型触媒および非担持型触媒のいずれも、その触媒活性が顕著に向上する(実施例11～14)。対照的に、塩基性化合物を使用しないときは触媒活性は低い(比較例7、8)。

実施例15～21、比較例9 (乳化重合ラテックスの水素化反応)

水素化すべき共役ジエン系重合体ラテックスとして、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを乳化剤として乳化重合することにより得られた結合アクリロニトリル量37.5%のブタジエン-アクリロニトリル共重合体(NBR)ラテックス(平均粒径0.09 μ m)を用いた。

酢酸パラジウム(Pd/NBR比=700ppm)にパラジウム元素の5倍モル当量の硝酸を添加して得られたパラジウム酸性水溶液300mlに、重量平均分子量5000のポリビニルピロリドン(コロイド安定化剤)をパラジウム元素に対し5重量倍添加した。さらに、表4に示す塩基性化合物を添加して触媒水溶液を調製した。全固形分濃度を30%に調整した上記ラテックスを400mlと、触媒水溶液とを攪拌機付きの1リットルのオートクレーブに仕込んだ。系内を窒素置換し、さらに水素で2回置換した後、水素圧5MPa、50°Cで6時間反応させた。その後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で反応液を濃縮して水素化重合体を得た。各水素化重合体の水素化率(%)を測定した結果を表4

に示す(実施例15～21)。比較のために、塩基性化合物を添加せずにパラジウム酸性水溶液をそのまま用いた場合についても表4に示す(比較例9)。

表4

	使用した塩基性化合物 (Pd+硝酸に対するモル当量比)	水素化率
実施例 15	KOH (1. 1)	93 %
実施例 16	KOH (2. 0)	95 %
実施例 17	KOH (5. 0)	94 %
実施例 18	Mg(OH) ₂ (1. 5)	76 %
実施例 19	NaOH (1. 5)	95 %
実施例 20	NaHCO ₃ (1. 5)	85 %
実施例 21	K ₂ CO ₃ (1. 5)	80 %
比較例 9	使用せず (0)	38 %

表4にみられるとおり、パラジウムの酸性水溶液に塩基性化合物を所定量添加して調製した触媒水溶液を水素化触媒として使用すると、触媒活性が著しく向上する。

実施例22～24、比較例10（乳化重合ラテックスの水素化反応）

酢酸パラジウム(Pd/NBR比=700ppm)にパラジウム元素の5倍モル当量の硝酸を添加して得られたパラジウム酸性水溶液300mlに、重量平均分子量5000のポリビニルピロリドンパラジウム元素に対して5重量倍添加し、パラジウムの酸性水溶液を調製した。水素化すべき共役ジエン重合体ラテックスとして、実施例15～21と同じものを調製し、全固形分濃度を30%に調整したNBRラテックス400mlに、表5に示す塩基性化合物を添加して攪拌した。このラテックスとパラジウムの酸性水溶液とを、攪拌機付きの1リットルのオートクレーブに仕込んだ。系内を窒素置換し、さらに水素で2回置換した後、水素圧5MPa、50℃で6時間反応させた。その後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で反応液を濃縮して水素化重合体を得た。各水素化重合体の水素化率(%)を測定した結果を表5に示す(実施例22～24)。比較のために、ラテックスに予め

塩基性化合物を添加せずにパラジウム酸性水溶液をそのまま用いた場合についても表5に示す(比較例10)。

表5

	使用した塩基性化合物 (Pd+硝酸に対するモル当量比)	水素化率
実施例 22	KOH (1. 1)	83 %
実施例 23	KOH (2. 0)	85 %
実施例 24	KOH (5. 0)	87 %
比較例 10	使用せず (0)	41 %

表5にみられるとおり、予め共役ジエン系重合体ラテックス中に塩基性化合物を所定量添加し、パラジウムの酸性水溶液を添加して、水素化反応系中で水素化触媒系を調製した場合にも触媒活性が非常に高くなる。

参考実施例1 (重合体bの調製)

オートクレーブにイオン交換水180部、オレイン酸カリウム2部、アクリロニトリル37部、t-ドデシルメルカプタン(分子量調整剤)0. 5部を順次仕込んで反応器内を窒素置換した。次にブタジエン63部を封入し、反応器を5℃に冷却して、パラメンタンハイドロパーオキサイド(重合触媒)0. 1部、硫酸第一鉄0. 05部を添加した。反応器を5℃に保ったまま16時間回転させて内容物をよく混合した。その後、反応器内へ濃度10%のヒドロキノン水溶液を添加して重合停止させた。重合転化率は90%であった。未反応単量体を除去して得られた反応混合物を、3部の硫酸アルミニウム7水和物を溶解した水へ攪拌しながら加えて重合体クラムを析出させた。その重合体クラムを分取した後、pH 11. 5の水酸化カリウム水溶液1,000部へ投入して、40℃で45分間攪拌することにより、重合体クラムと水酸化カリウム水溶液とをよく接触させた。重合体クラムを分取した後、水1,000重量部に投入して10分間攪拌しながら水洗した。重合体クラムを分取して真空乾燥機で一昼夜乾燥した。この原料重合体(ブタジエン-アクリロニトリル共重合体)bのテトラヒドロフラン(THF)溶液のpHは9. 3であった。

なお、共重合体bのTHF溶液のpHは、共重合体6gをテトラヒドロフラン100gに溶解させた溶液を調製し、この溶液を攪拌しながら蒸留水2mlを添加して、2分後にpH測定器を用いて室温下で測定した。以下の共重合体cおよびdのTHF溶液も同様に測定した。

参考実施例2（重合体cの調製）

参考実施例1と同様にして反応混合物を得た。その反応混合物を3部の硫酸アルミニウム7水和物を溶解した水へ攪拌しながら加えた。そこへ水酸化カリウム水溶液を加えてpHを11.5に保ちながら重合体クラムを析出させた。重合体クラムを分取して、水1,000部に投入して10分間攪拌しながら水洗した。重合体クラムを分取して真空乾燥機で一昼夜乾燥した。この原料重合体cのTHF溶液のpHは9.0であった。

比較参考例1（重合体dの調製）

参考実施例1で行った重合体クラムと水酸化カリウム水溶液との接触処理を省略したこと以外は、すべて参考実施例1と同様に操作して重合体dを得た。この重合体dのTHF溶液のpHは7.0であった。

実施例25（水素化重合体の製造）

前記参考実施例1で得られた重合体bをアセトンに溶解して、水素化反応に供する原料重合体の15%溶液を調製した。オートクレーブに該溶液60部を仕込み、ケイ酸マグネシウムにパラジウムを担持した水素化触媒（パラジウム担持量2%）0.45部を加えた。反応器内を先ず窒素置換し、さらに水素で2回置換した後、水素圧5MPa、50℃で6時間反応させた。水素化反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で反応液を濃縮して水素化ブタジエン-アクリロニトリル共重合体を得た。得られた水素化重合体の水素化率をプロトンNMRで測定した結果、水素化率は93.3%であった。

実施例26（水素化重合体の製造）

参考実施例2で得られた重合体cを使用したこと以外は、実施例25と同様にして水素化ブタジエン-アクリロニトリル共重合体を得た。得られた水素化重合体の水素化率をプロトンNMRで測定した結果、水素化率は91.2%であった。

比較例11（水素化重合体の製造）

比較参考例1で得られた重合体dを使用したこと以外は、実施例25と同様にして水素化ブタジエン-アクリロニトリル共重合体を得た。得られた水素化重合体の水素化率をプロトンNMRで測定した結果、水素化率は70.8%であった。

参考実施例1、2、実施例25、26、比較参考例1および比較例11より明らかなように、原料重合体を調製する過程における、重合体クラムと塩基性化合物(塩基性水溶液)とを接触させる処理の有無により、水素化反応の効率が大きく異なった。THFに溶解して測定される重合体溶液のpHが7超の原料重合体b、cは、pH7の原料重合体dよりも水素化反応が効率よく進行した。

産業上の利用可能性

本発明に従って、塩基性化合物の共存下に共役ジエン系重合体の接触水素化を行うと、比較的少量の白金族金属触媒を用い、効率的で工業的に有利に共役ジエン系重合体の水素化を実施できる。

また、白金族金属またはその化合物からなる触媒と塩基性化合物との組み合わせからなる本発明の水素化用触媒系は、従来の水素化触媒と比較して高い水素化活性を示す。特に、還元状態でない白金族金属化合物からなる触媒と塩基性化合物との組み合わせからなる水素化用触媒系は、触媒調製時における煩雑な還元処理工程を省くことができ、しかも、高い水素化活性を示す。さらに、塩基性化合物を含有し、テトラヒドロフラン溶液のpHが7より大きい本発明の共役ジエン系重合体組成物を原料重合体として用いると、水素化反応が極めて速やかに進行して目的とする水素化共重合体を高率よく製造できる。

水素化された共役ジエン系重合体は耐候性、耐オゾン性、耐熱性、耐寒性などの諸特性に優れているので、広範囲の工業的用途に使用することができる。

請求の範囲

1. 白金族金属またはその化合物からなる触媒と塩基性化合物の共存下に共役ジエン系重合体を水素化することを特徴とする共役ジエン系重合体の水素化方法。
2. 共役ジエン系重合体が、共役ジエンと α , β -エチレン性不飽和ニトリルとの重合体である請求項1に記載の水素化方法。
3. 共役ジエン系重合体を溶媒に溶解した溶液の状態で水素化する請求項1に記載の水素化方法。
4. 共役ジエン系重合体をラテックスの状態で水素化する請求項1に記載の水素化方法。
5. 共役ジエン系重合体の溶液またはラテックスに該触媒および塩基性化合物を添加してなる反応系で水素化する請求項1～4のいずれかに記載の水素化方法。
6. 塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物の溶液に該触媒を添加してなる反応系で水素化する請求項1～3のいずれかに記載の水素化方法。
7. 塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物が、重合工程で生成した共役ジエン系重合体を凝固して得られるクラムと、塩基性化合物の水溶液とを接触させて調製したものである請求項6に記載の水素化方法。
8. 該触媒と塩基性化合物との組み合わせからなる水素化触媒系を共役ジエン系重合体の溶液またはラテックスに添加してなる反応系で水素化する請求項1～4のいずれかに記載の水素化方法。
9. 該触媒が、還元状態でない白金族金属化合物からなる請求項8に記載の水素化方法。
10. 該水素化触媒系は、該触媒と塩基性化合物とが担体に担持されたものである請求項8または9に記載の水素化方法。
11. 該水素化触媒系は、塩基性化合物である担体に該触媒が担持されたものである請求項8または9に記載の水素化方法。
12. 該触媒が非担持型触媒である請求項8または9に記載の水素化方法。
13. 白金族金属またはその化合物からなる触媒と塩基性化合物との組み合わせからなることを特徴とする共役ジエン系重合体の水素化触媒系。

14. 該触媒が、還元状態でない白金族金属化合物からなる請求項13に記載の水素化触媒系。
15. 該触媒と塩基性化合物とが担体に担持されたものである請求項13または14に記載の水素化触媒系。
16. 塩基性化合物からなる担体に該触媒が担持されたものである請求項13または14に記載の水素化触媒系。
17. 該触媒が非担持型触媒である請求項13または14に記載の水素化触媒系。
18. 塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物であって、テトラヒドロフラン溶液のpHが7より大きいことを特徴とする共役ジエン系重合体組成物。
19. 塩基性化合物を含有する共役ジエン系重合体組成物が、重合工程で生成した共役ジエン系重合体を凝固して得られるクラムと、塩基性化合物の水溶液とを接触させて調製したものである請求項18に記載の共役ジエン系重合体組成物。
20. 共役ジエン系重合体が、共役ジエンと α , β -エチレン性不飽和ニトリルとの共重合体である請求項18または19に記載の共役ジエン系重合体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/04

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

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

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/64479 A1 (Asahikasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 December, 1999 (16.12.99), Claims	1, 3, 5, 6, 9-11, 13-16, 18
Y	& JP 11-349626 A & JP 2000-95815 A	2, 4, 7, 8, 12, 17, 19-20
A	JP 9-268209 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97), Claims (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

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

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

Date of the actual completion of the international search
20 December, 2002 (20.12.02)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2003 (14.01.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 99/64479 A1 (Asahikasei Kogyo Kabushikikaisha) 1999.12.16, 特許請求の範囲	1、3、5、6、 9-11、13-16 、18
Y	& JP 11-349626 A & JP 2000-95815 A	2、4、7、8、 12、17、19-20
A	JP 9-268209 A (荒川化学工業株式会社) 1997.10.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.12.02

国際調査報告の発送日

14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6844