



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0091402
(43) 공개일자 2020년07월30일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08C 19/08 (2006.01) B01J 31/22 (2006.01)
C08C 19/00 (2006.01) C08F 236/12 (2006.01)
C08F 8/50 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08C 19/08 (2013.01)
B01J 31/2208 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7014382</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년12월05일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년05월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/083643</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/110658
국제공개일자 2019년06월13일</p> <p>(30) 우선권주장
17206071.7 2017년12월08일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
아란세오 도이치란드 게엠베하
독일 41540 도르마겐 알테 헤어슈트라쎄 2</p> <p>(72) 발명자
오브레흐트, 베르너
독일 47447 피르스 베토벤슈트라쎄 4
다비드, 사라
독일 41539 도르마겐 회엔베르크 22
살렘, 히얌
독일 50733 쾰른 쾰치크슈트라쎄 91</p> <p>(74) 대리인
양영준, 이상영</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 루테늄 착물 촉매를 사용하여 니트릴 고무를 생성하기 위한 방법

(57) 요약

본 발명은 특별한 N-헤테로사이클릭 카르벤 리간드를 포함하는 특정 루테늄 착물 촉매의 존재 하에서의 제1 니트릴 고무의 복분해(metathesis)에 의해 더 낮은 분자량을 갖는 니트릴 고무를 생성하기 위한 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 31/226 (2013.01)

B01J 31/2273 (2013.01)

B01J 31/2278 (2013.01)

C08F 236/12 (2013.01)

C08F 8/50 (2013.01)

B01J 2231/543 (2013.01)

B01J 2531/821 (2013.01)

B01J 2531/825 (2013.01)

C08C 2019/09 (2013.01)

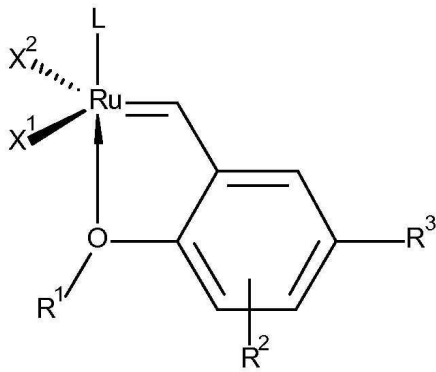
명세서

청구범위

청구항 1

니트릴 고무가, 선택적으로 공-올레핀(co-olefin)의 존재 하에서, 일반 화학식 IA의 루테튬 착물 촉매와 접촉되고 반응되는 것을 특징으로 하는, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법:

[화학식 IA]



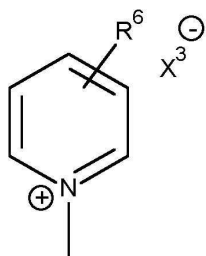
(상기 식에서,

X^1 및 X^2 는 동일하거나 상이한 음이온성 리간드, 바람직하게는 할로젠, 더 바람직하게는 F, Cl, Br, I, 특히 바람직하게는 Cl을 나타내고,

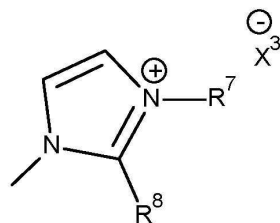
R^1 은 선형 또는 분지형, 지방족 C_1 - C_{20} -알킬, C_3 - C_{20} -사이클로알킬, C_5 - C_{20} -아릴, $CHCH_3$ -CO- CH_3 , 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, 이소아밀, t-부틸, $CHCH_3$ -CO- CH_3 , 사이클로헥실 또는 페닐을 나타내고,

R^2 는 수소, 할로젠, C_1 - C_6 -알킬 또는 C_1 - C_6 -알케닐을 나타내고,

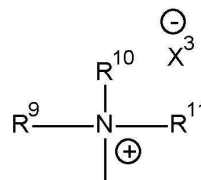
R^3 은 전자-구인성 라디칼, 바람직하게는 -F, -Cl, -Br, -I, -NO, -NO₂, -CF₃, -OCF₃, -CN, -SCN, -NCO, -CNO, -COCH₃, -COCF₃, -CO-C₂F₅, -SO₃, -SO₂-N(CH₃)₂, 아릴설포닐, 아릴설피닐, 아릴카르보닐, 알킬카르보닐, 아릴옥시 카르보닐, 또는 -NR⁴-CO-R⁵를 나타내며, 여기서 R⁴와 R⁵는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, C_1 - C_6 -알킬, 퍼할로젠화 C_1 - C_6 -알킬, 알데하이드, 케톤, 에스테르, 아마이드, 니트릴, 선택적으로 치환된 아릴, 피리디늄-알킬, 피리디늄-퍼할로알킬 또는 선택적으로 치환된 C_5 - C_6 사이클로헥실, C_nH_{2n}Y 또는 C_nF_{2n}Y 라디칼일 수 있으며, 여기서 n은 1 내지 6이고, Y는 이온성 기 또는 화학식 EWG 1, EWG 2 또는 EWG 3 중 하나의 라디칼을 나타내고:



EWG 1



EWG 2



EWG 3

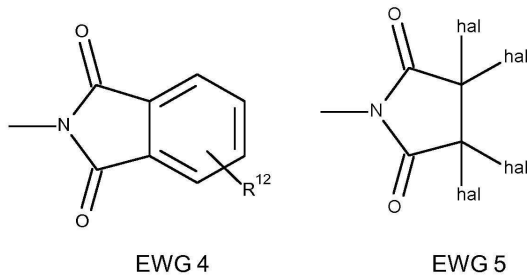
(상기 식에서,

R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 은 독립적으로 H, C_1 - C_6 -알킬, C_1 - C_6 -퍼할로알킬 또는 C_5 - C_6 -아릴을 나타내고, R^9 , R^{10} , R^{11}

은 헤테로사이클을 형성할 수 있고,

X^3 은 음이온, 할로젠, 테트라플루오로보레이트($[BF_4]^-$), [테트라키스-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)보레이트]($[BARF]^-$), 헥사플루오로포스페이트($[PF_6]^-$), 헥사플루오로안티모네이트($[SbF_6]^-$), 헥사플루오로아르세네이트($[AsF_6]^-$) 또는 트리플루오로메틸설포네이트($[(CF_3)_2N]^-$)를 나타냄);

R^4 와 R^5 는 이들이 결합되어 있는 N 및 C와 함께, 화학식 EWG 4 또는 EWG 5의 헤테로사이클을 형성할 수 있고:

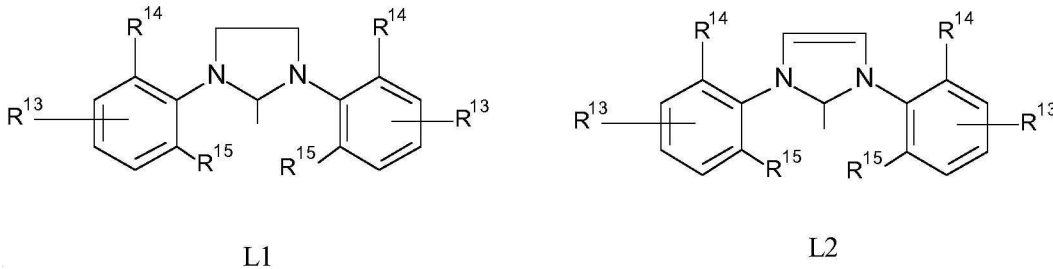


(상기 식에서,

hal은 할로젠이고,

R^{12} 는 수소, C_1 - C_6 -알킬, C_5 - C_6 -사이클로알킬 또는 C_5 - C_6 -아릴임),

L은 일반 화학식 L1 또는 L2의 NHC 리간드를 나타냄:



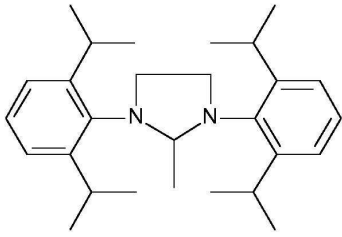
(상기 식에서,

R^{13} 은 수소, C_1 - C_6 -알킬, C_3 - C_{30} -사이클로알킬 또는 C_5 - C_{30} -아릴이고,

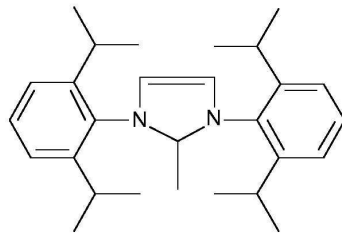
R^{14} 와 R^{15} 는 동일하거나 상이하하며, 선형 또는 분지형 C_3 - C_{30} -알킬, C_3 - C_{30} -사이클로알킬, C_5 - C_{30} -아릴, C_5 - C_{30} -알킬 아릴, C_5 - C_{30} -아르알킬이며, 이들은 선택적으로 최대 3개의 헤테로원자를 가지며, 바람직하게는 이소프로필, *i*-부틸, *tert*-부틸, 사이클로헥실 또는 페닐임)).

청구항 2

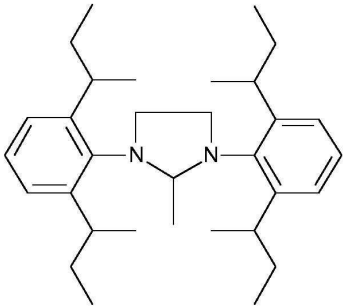
제1항에 있어서, L은 화학식 L1a, L2a, L1b, L2b, L1c, L2c, L1d, L2d, L1e 및 L2e의 NHC 리간드에 상응하는 것을 특징으로 하는, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법:



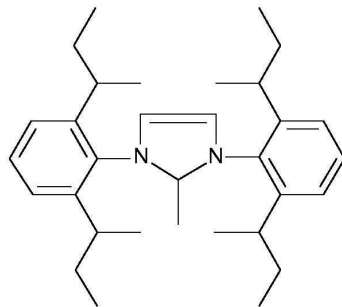
L1a



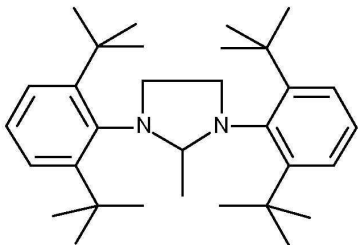
L2a



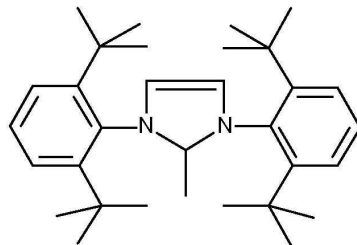
L1b



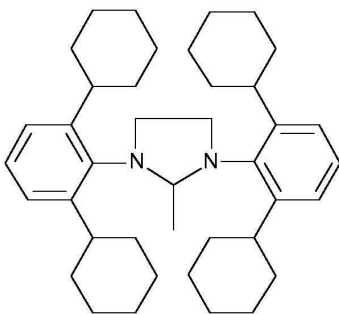
L2b



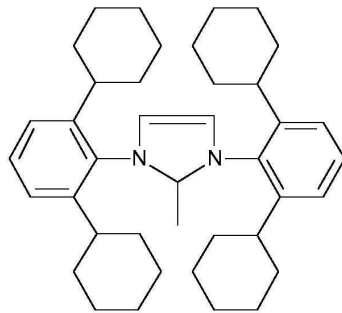
L1c



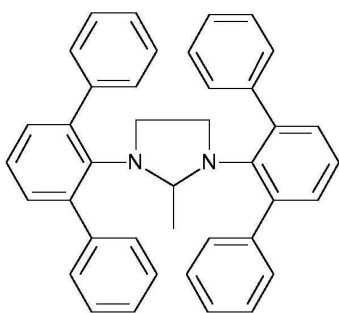
L2c



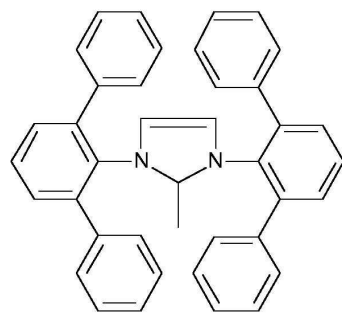
L1d



L2d



L1e



L2e

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 NHC 리간드는 화학식 L1a, L2a, L1b, L2b, L1c 또는 L2c, 더 바람직하게는 L1a 또는 L2a에 따른 것을 특징으로 하는, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 4

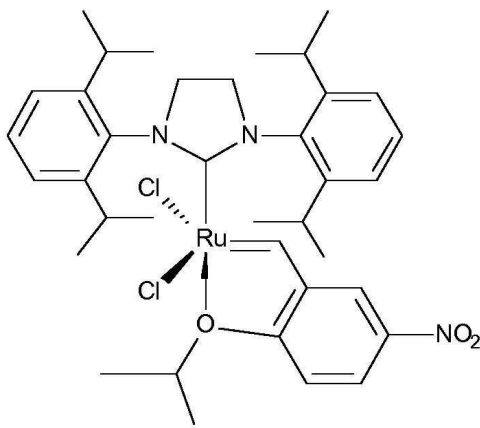
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전자-구인성 라디칼 R^3 은 -F, -Cl, -Br, -I, -NO, -NO₂, -CF₃, -OCF₃, -CN, -SCN, -NCO, -CNO, -COCH₃, -COCF₃, -CO-C₂F₅, -SO₃, -SO₂N(CH₃)₂, -NHCO-H, -NH-CO-CH₃, -NH-CO-CF₃, -NHCO-OEt, -NHCO-OiBu, -NH-CO-COOEt, -CO-NR₂, -NH-CO-C₆F₅ 또는 -NH(CO-CF₃)₂인 것을 특징으로 하는, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 5

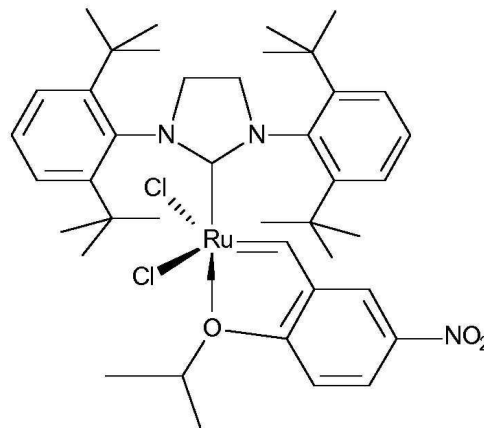
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전자-구인성 라디칼 R^3 은 -Cl, -Br, -NO₂, -NH-CO-CF₃, -NH-CO-OiBu 또는 -NH-CO-COOEt, 더 바람직하게는 -NH-CO-CF₃, -NH-CO-OiBu, NH-CO-COOEt인 것을 특징으로 하는, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 6

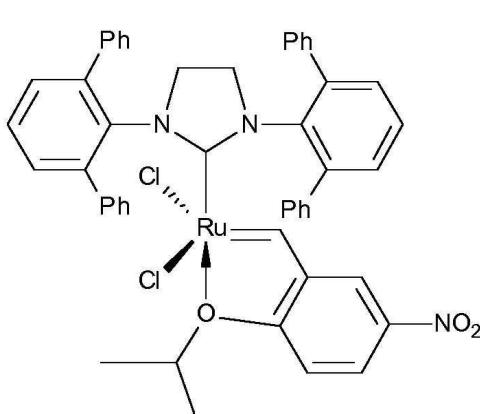
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 루테튬 착물 촉매는 하기 화학식들 중 하나에 따른 것인, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법:



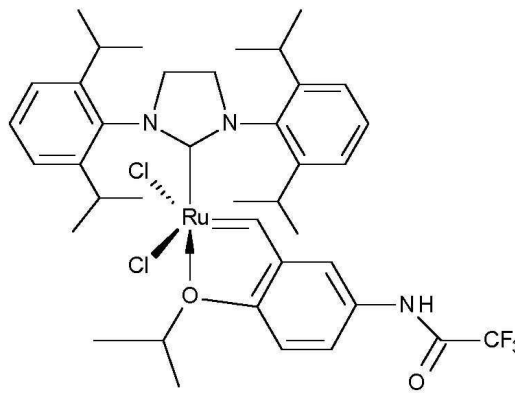
그렐라 SiPr



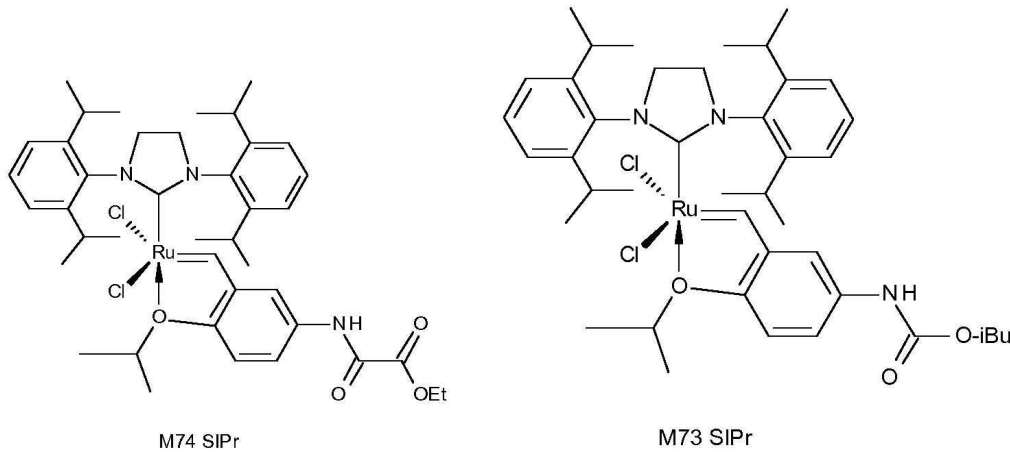
그렐라 t-부틸 페닐



그렐라 디Ph 페닐



M71 SiPr



청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 루테늄 착물 촉매는 M71 SIPr, M73 SIPr 또는 M74 SIPr, 더 바람직하게는 **M73 SIPr**인 것을 특징으로 하는, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 상기 **촉매의 양**은 사용되는 니트릴 고무를 기준으로 5 내지 1000 ppm의 귀금속, 바람직하게는 5 내지 500 ppm, 특히 5 내지 250 ppm의 귀금속인, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, **공-올레핀**(co-olefin), 바람직하게는 직쇄 또는 분지형 C₂-C₁₆ 올레핀, 더 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 스티렌, 1-도데센, 1-헥센 및 1-옥텐의 존재 하에서 수행되는, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 혼합물 내의 니트릴 고무의 **농도**는 전체 반응 혼합물을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%의 범위, 바람직하게는 5 중량% 내지 25 중량%의 범위인, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 10℃ 내지 150℃ 범위, 바람직하게는 20℃ 내지 100℃ 범위의 **온도**에서 수행되는, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 **추가**의 **공중합성 단량체**가 사용되며, 추가의 공중합성 단량체는 바람직하게는 α, β-불포화 모노- 또는 디카르복실산 또는 이의 에스테르 또는 이미드, 더 바람직하게는 푸마르산, 말레산, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트인, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니트릴 고무의 **복분해**(metathesis) 반응 후에는 니트릴 고무 내의 불포화 C=C 이중 결합의 **수소화 반응**이 수행되는, 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법.

청구항 14

니트릴 고무의 복분해를 위한 복분해 반응에 있어서의, 바람직하게는 폐환 복분해(RCM), 교차-복분해(CM) 또는 개환 복분해(ROMP)에 있어서의 일반 화학식 IA의 루테늄 착물 촉매의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정 N-헤테로사이클릭 카르벤 리간드 및 적어도 하나의 전자-구인성 라디칼을 갖는 특정 가교된 카르벤 리간드를 갖는 특정 **루테늄 착물 촉매**의 존재 하에서의 제1 니트릴 고무의 복분해(metathesis)에 의해 감소된 분자량을 갖는 니트릴 고무를 제조하기 위한 **방법**에 관한 것이다.

배경 기술

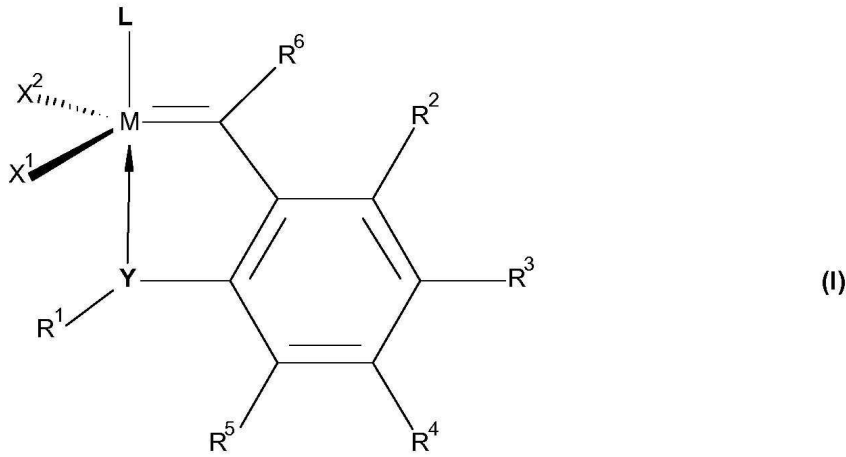
[0002] 복분해 반응은 화학 합성과 관련하여, 예를 들어 폐환 복분해(RCM), 교차-복분해(CM), 개환 복분해(ROM), 개환 복분해 중합(ROMP), 사이클릭 디엔 복분해 중합(ADMET), 자기-복분해, 알켄과 알킨의 반응(엔-인 반응), 알킨의 중합 및 카르보닐의 올레핀화의 형태로 광범위하게 사용된다. 복분해 반응은, 예를 들어 올레핀 합성, 노르보르넨 유도체의 개환 중합, 불포화 중합체의 해중합, 및 텔레킬릭(telechelic)의 합성에 사용된다.

[0003] 티타늄, 텅스텐, 몰리브덴, 루테늄 및 오스뮴을 기반으로 하는 매우 다양한 각종 촉매가 이들 반응의 촉매작용에 이용 가능하며, 이들은, 예를 들어 하기와 같은 문헌에 기재되어 있다: Katz(*Tetrahedron Lett.* 47, 4247-4250 (1976)), Bassett(*Angew. Chem. Int. Ed.* 31, 628-631 (1992)), Schrock(*J. Am. Chem. Soc.* 108, 2271-2273 (1986); *Catal.* 46, 243-253 (1988); *Organometallics* 9, 2262-2275 (1990)), Grubbs(WO-A-00/71554; WO-A-2007/08198; WO-A-03/011455), Herrmann(*Angew.Chem.Int.Ed.* 37, 2490-2493 (1998)), Hoveyda(US-A-2002/0107138), Hill-Fuerstner(*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 285-291; *Chem. Eur. J* 2001, 7, No.22, 4811-4820), Fogg(*Organometallics* 2003, 22, 3634), Buchmeiser-Nuyken(*Macromol. Symp.* 2004, 217, 179-190; *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 777-784), Nolan(WO-A-00/15339), Dixneuf(WO 1999/28330), Mol(*J. C. Adv. Synth. Catal.* 2002, 344, 671-677), Wagener(*Macromolecules* 2003, 36, 8231,8239), Piers(WO-A-2005/121158), Grela(WO-A-2004/035596), Barbasiewicz(*Organometallics* 2012, 31, 3171-3177), Mauduit(WO-A-2008/065187), Arlt(WO-A-2008/034552), Berke(EP-A-2027920), Zhan(US-A-2007/0043180, WO-A-2011/079439), Ciba Special Chemicals(EP-A-0993465; EP-A-0839821) 및 Boehringer Ingelheim(*Org. Process Res. Dev.* 2005, 9, 513; *J. Org. Chem.* 2006, 71 7133).

[0004] 기재된 촉매들은 상기 언급된 상이한 복분해 반응들에 대해 **상이한 정도로 적합하다**. 상기 언급된 촉매는, 특히 니트릴 기의 **극성** 기를 갖는 기질의 복분해 반응의 촉매작용에 반드시 적합한 것은 아닌데, 그 이유는, 단지 매우 극소수의 복분해 촉매만이 극성 기를 견딜 수 있기 때문이다. 니트릴 고무의 복분해에서, 유화 중합에 의해 산업적 규모로 제조되는 니트릴 고무는 니트릴 기뿐만 아니라, **촉매독**으로서 작용하는 공정-특정 불순물, 예를 들어 개시제, 산화환원 시스템, 사슬 전달제, 지방산 또는 산화방지제를 함유한다는 점에서 적합한 촉매의 선택은 추가로 제한된다. 추가의 어려움 또는 위험은 니트릴 고무가 **즉시 결화되고**, 이는 중합체가 불용성이 되게 하고 사용 분야를 추가로 제한시킨다는 것이다. 더욱이, 중합체는 더 이상 잘 혼합될 수 없으며, 그 결과는 최종 생성물에서의 결함이다.

[0005] **원칙적으로** 니트릴 고무의 복분해에 적합하고 상이한 정도로 상기 언급된 기준을 충족시키는 촉매가, 예를 들어 EP-A-1826220, WO-A-2008/034552, EP-A-2027920, EP-A-2028194, EP-A-2289622 및 EP-A-2289623 및 WO-A-2011/079799에 기재되어 있다.

[0006] EP-A-1826220은 니트릴 고무의 복분해를 위한 그럽스-호베이다(Grubbs-Hoveyda) II 유형의 전이 금속-카르벤 착물 촉매를 기재하며, 이것은 하기 일반 구조 I을 갖는다:



[0007]

[0008]

[0009]

[0010]

[0011]

[0012]

[0013]

[0014]

[0015]

[0016]

[0017]

(상기 식에서,

M은 루테튬 또는 오스뮴이고,

Y는 산소(O), 황(S), N-R¹ 라디칼 또는 P-R¹ 라디칼이며, 여기서 R¹은 이하에 주어진 정의를 가지며,

X¹과 X²는 동일하거나 상이한 리간드를 나타내고,

R¹은 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬설퍼닐 또는 알킬설퍼닐 라디칼을 나타내며, 이들 모두는 각각 하나 이상의 알킬, 할로겐, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 선택적으로 치환될 수 있고;

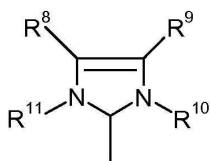
R², R³, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 상이하고, 수소 또는 유기 또는 무기 라디칼을 나타내고;

R⁶은 수소 또는 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 라디칼이고,

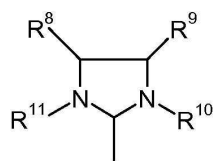
L은 리간드임).

일반 화학식 I의 촉매에서, L은 리간드, 통상적으로는 전자 공여체 기능을 갖는 리간드이다. L은 P(R⁷)₃ 라디칼을 나타낼 수 있으며, 여기서 R⁷은 독립적으로 C₁-C₆-알킬, C₃-C₈-사이클로알킬 또는 아릴, 또는 아니면 선택적으로 치환된 이미다졸리딘 라디칼("Im")이다.

이미다졸리딘 라디칼(Im)은 통상적으로 일반 화학식 IIa 또는 화학식 IIb의 구조를 갖는다:



(IIa)



(IIb)

[0018]

[0019]

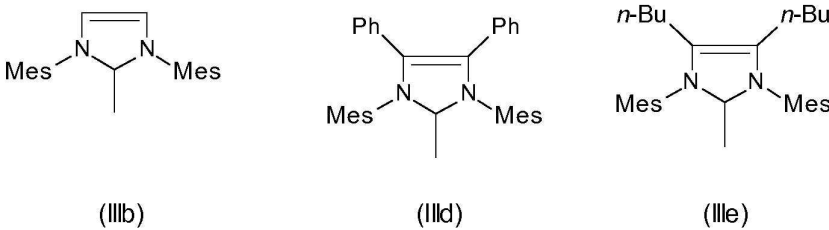
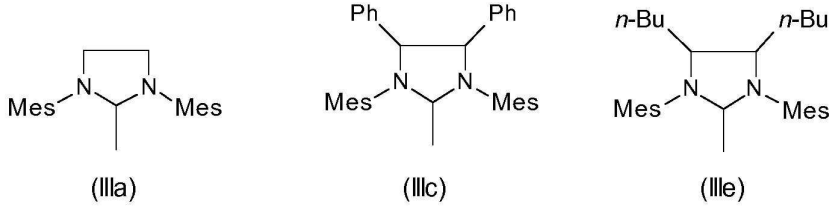
[0020]

(상기 식에서,

R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹은 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, 바람직하게는 C₁-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-사이클로알킬, 바람직하게는 C₃-C₁₀-사이클로알킬, C₂-C₂₀-알케닐, 바람직하게는 C₂-C₁₀-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, 바람직하게는 C₂-C₁₀-알키닐, C₆-C₂₄-아릴, 바람직하게는 C₆-C₁₄-아릴, C₁-C₂₀-카르복실레이트, 바람직하게는 C₁-C₁₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알콕시, 바람직하게는 C₁-C₁₀-알콕시, C₂-C₂₀-알케닐옥시, 바람직하게는 C₂-C₁₀-알케닐옥시, C₂-C₂₀-알키닐옥시, 바람직하게는 C₂-C₁₀-알키닐옥시, C₆-C₂₀-아릴옥시, 바람직하게는 C₆-C₁₄-아릴옥시, C₂-C₂₀-알콕시카르보닐, 바람직하게는 C₂-C₁₀-알콕시카르보닐, C₁-C₂₀-알킬티오, 바람직하게는 C₁-C₁₀-알킬티오, C₆-

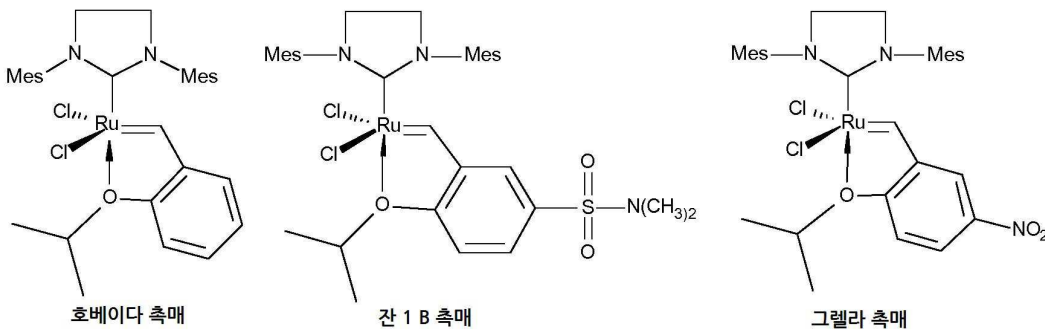
C₂₀-아릴티오, 바람직하게는 C₆-C₁₄-아릴티오, C₁-C₂₀-알킬설포닐, 바람직하게는 C₁-C₁₀-알킬설포닐, C₁-C₂₀-알킬설포네이트, 바람직하게는 C₁-C₁₀-알킬설포네이트, C₆-C₂₀-아릴설포네이트, 바람직하게는 C₆-C₁₄-아릴설포네이트, 및 C₁-C₂₀-알킬설포닐, 바람직하게는 C₁-C₁₀-알킬설포닐임).

[0021] 특히 바람직한 이미다졸리딘 라디칼(Im)은 하기 구조 IIIa 내지 구조 IIIf를 가지며, 여기서 Mes는 각각의 경우에 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼이다:



[0022]

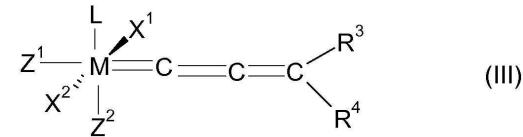
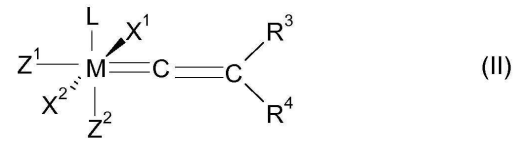
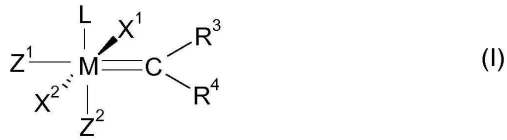
[0023] 명시적으로 기재된 촉매는 하기 구조를 갖는 것들이며, 여기서 Mes는 각각의 경우에 2,4,6-트리메틸페닐이다:



[0024]

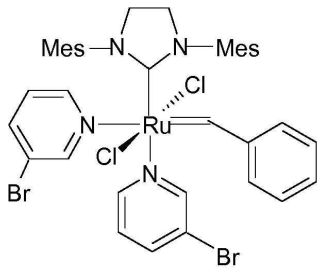
[0025] 호베이다 유형의 촉매는 니트릴 고무를 기준으로 8.6 ppm 내지 161 ppm 범위의 Ru 투입량과 함께 1-올레핀의 존재 하에서의 니트릴 고무를 교차 복분해를 가능하게 한다. 8.6 내지 23.8 ppm의 Ru 투입량의 범위에서, 호베이다 촉매 및 그렐라(Grela) 촉매는 동일한 Ru 투입량에서 그룹스 II 촉매(G II)보다 더 높은 활성을 갖는다. EP-A-1826220의 교시내용은 니트릴 고무를 복분해에서의 효율이 추가로 개선될 수 있기 위하여 촉매가 어떠한 구조적 특징을 가져야 하는지를 밝혀내지 않는다. 더 구체적으로는, NHC 치환체 및 방향족 카르벤 리간드의 설계에 대한 상세사항이 결여되어 있다.

[0026] EP-A-2028194는 하기 일반 구조 특징을 갖는 촉매를 기재하며:

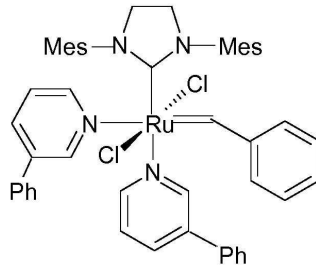


[0027]

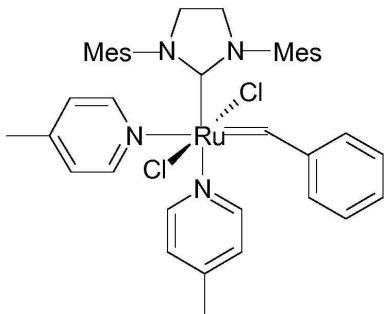
[0028] 하기 촉매가 명시적으로 언급되어 있다:



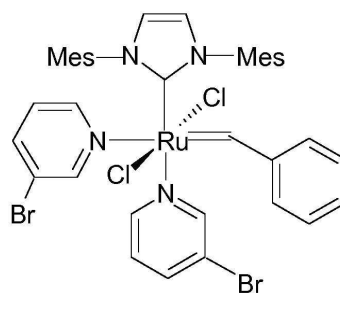
(VII)



(VIII)



(IX)



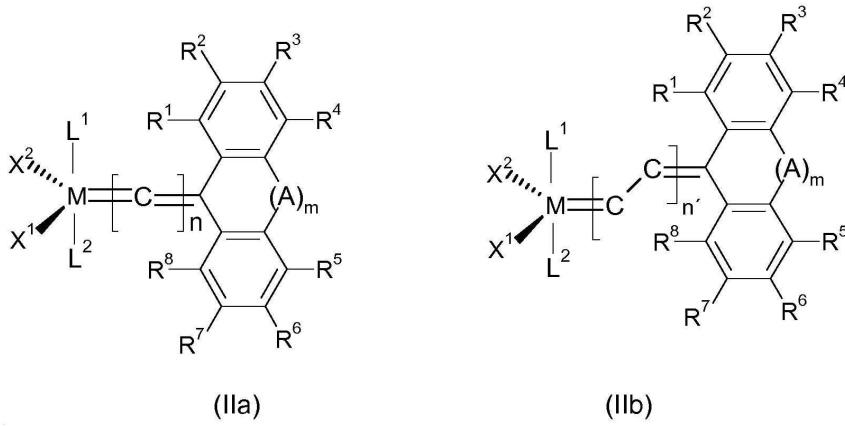
(X)

[0029]

[0030] 비견되는 Ru 투입량을 고려하면, 이들 촉매는 그룹스 II 촉매보다 더 높은 활성을 갖는다.

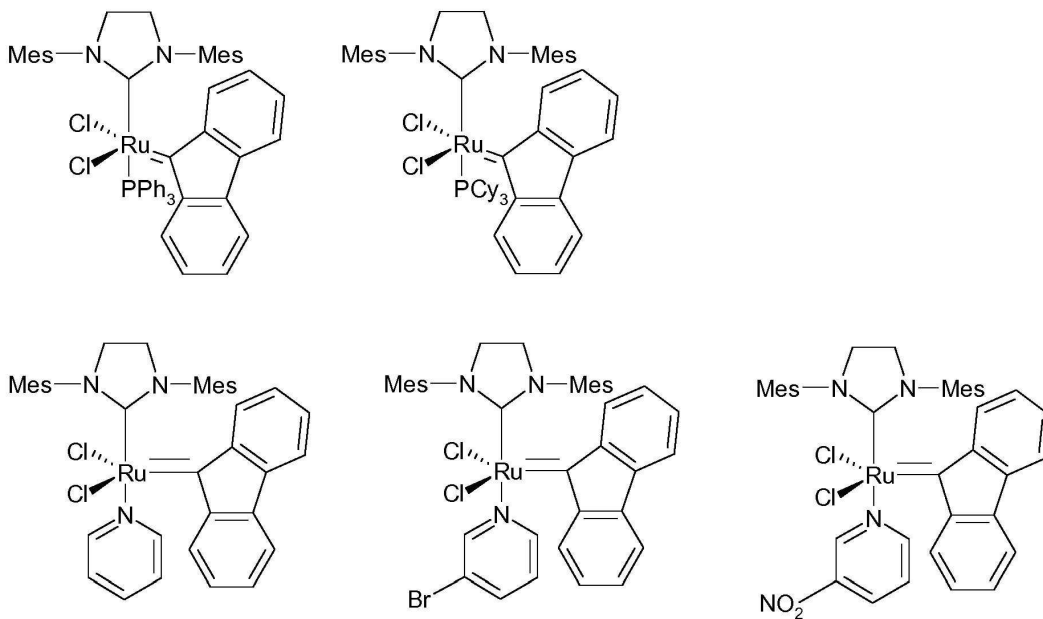
[0031] 니트릴 고무의 복분해를 위한 것으로 EP-A-2028194에 기재된 촉매의 불리한 점은 촉매 활성이 상업적으로 이용하기에 너무 낮다는 것이다.

[0032] EP-A-2027920은 하기 구조 특징을 갖는 전이 금속-카르벤 착물 촉매를 기재하며:



[0033]

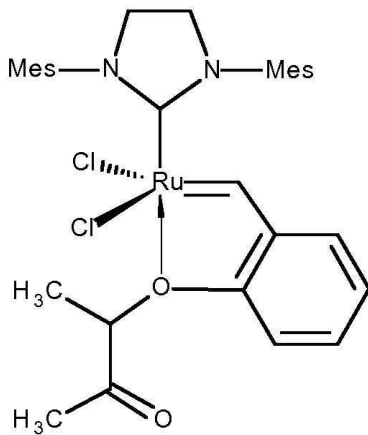
[0034] 하기 플루오레닐리덴 착물 촉매가 명시적으로 언급되어 있다:



[0035]

[0036] 플루오레닐리덴 착물은 광범위한 용도를 가지며, 니트릴 고무 분해를 포함한 매우 다양한 각종 복분해 반응에 사용될 수 있다. 그러나, 이들의 활성은 니트릴 고무의 복분해에는 불충분하다.

[0037] WO-A-2008/034552에 기재된 아를트(ArIt) 촉매는 EP-A-2289622에서 니트릴 고무의 복분해에 사용된다.

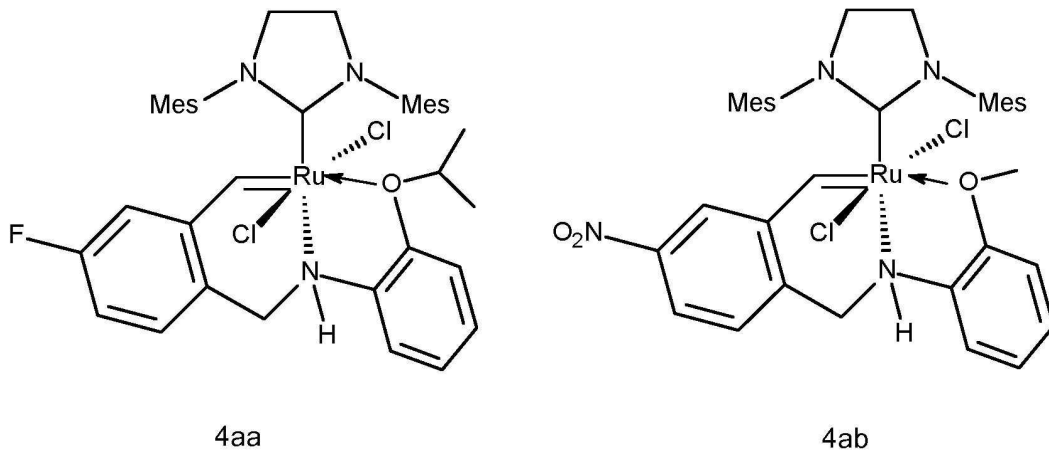


아를트 촉매

[0038]

[0039] EP-A-2289622 및 EP-A-2289623에서, 아플트 촉매는 0.003 phr, 0.007 phr 및 0.15 phr의 3개의 투입량에서 그룹스 II 촉매와 비교된다. 이들 6가지 실험에서, 니트릴 고무 분해는 4 phr의 1-헥센의 존재 하에서 교차-복분해로 수행된다. 그룹스 II 촉매와의 비교에 의하면, 아플트 촉매는 그룹스 II 촉매를 사용하는 경우보다 더 작은 물질량(M_w 및 M_n)을 제공한다. EP-A-2289622는 아플트 촉매의 활성을 그룹스-호베이다 II 촉매(GH II)의 활성과 비교하지 않으며, 아플트 촉매는 EP-A-1826220으로부터 그룹스 II 촉매보다 더 높은 활성을 갖는 것으로 알려져 있다. 더욱이, EP-A-2289622의 교시내용은 니트릴 고무 복분해에서 그룹스-호베이다 촉매보다 더 높은 활성을 갖기 위하여 복분해 촉매의 화학 구조가 어떻게 변동되어야 하는지를 밝혀내지 않는다.

[0040] WO-A-2011/079799는 한자리(monodentate) N- 및 두자리(bidentate) N- 및 O-함유 리간드 시스템을 갖는 다수의 촉매를 기재하며, 상기 리간드는 각각의 경우에 방향족 시스템의 o 위치에서 탄소 카르벤에 결합되어 있다. 이들 촉매의 용도는 RCM 및 ROMP의 수행을 위한 것으로 기재되어 있지만, 알려진 촉매들과의 비교가 결여되어 있으며, 이에 따라 촉매 활성의 상대적 평가가 가능하지 않다. 더욱이, 이중 결합-함유 고무, 예컨대 니트릴 고무(NBR), 스티렌/부타디엔 고무(SPR 및 SBS) 및 부틸 고무(IIR)의 복분해 및 수소화가 언급되어 있으며, 복분해와 수소화를 순차적으로 또는 동시에 수행하는 것이 가능하다. 구매 가능한 니트릴 고무를 복분해 및 동시적인 복분해와 수소화에 대한 예가 개시되어 있다. 복분해는 0.04 중량%, 0.07 중량% 및 0.1 중량%의 촉매 4aa를 사용하여, 클로로포름 또는 클로로벤젠 중에서 30°C 내지 100°C의 온도 범위 이내에서 1-올레핀의 사용 없이 수행된다. 동시적인 복분해와 수소화는 동일한 촉매량으로 촉매 4ab를 사용하여 수행된다.

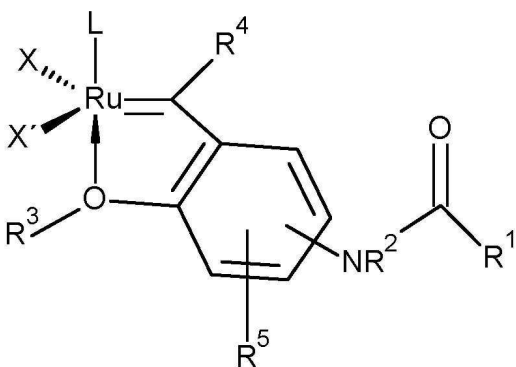


[0041]

[0042] WO-A-2011/079799에서의 상세사항에 기초하여, 복분해 반응, 더 특히 니트릴 고무를 복분해에 관하여 리간드 시스템의 최적화와 관련된 예측이 이루어질 수 없다.

[0043] 상기 언급된 특허 명세서에서 복분해에 대해 기재된 촉매는 니트릴 고무 및 니트릴 고무에 존재하는 불순물에 견딜 수 있다. 그러나, 이들 촉매의 활성은 경제적 관점에서 부적절하다.

[0044] WO-A-2008/065187은 하기 구조 특징을 갖는 그룹스-호베이다 II 유형의 치환된 촉매(이하, "마우두이트(Mauduit) 촉매"로 불림)를 기재한다:



마우두이트 촉매

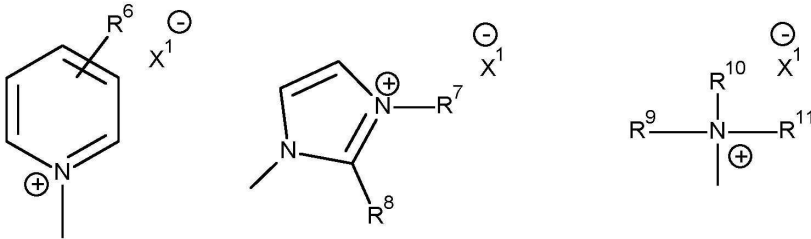
[0045]

[0046] (상기 식에서,

[0047] L은 변화되지 않는 리간드이고;

[0048] X 및 X'은 음이온성 리간드를 나타내고;

[0049] R¹ 및 R²는 독립적으로 H, C₁-C₆-알킬, 퍼할로젠화 C₁-C₆-알킬, 알데하이드, 케톤, 에스테르, 아마이드, 니트릴, 선택적으로 치환된 아릴, 피리디늄-알킬, 피리디늄-퍼할로알킬 또는 선택적으로 치환된 C₅-C₆ 사이클로헥실, C_nH_{2n}Y 또는 C_nF_{2n}Y 라디칼(여기서, n은 1 내지 6이고, Y는 이온성 기 또는 하기 화학식들 중 하나의 라디칼을 나타냄)이고:



EWG 1

EWG 2

EWG 3

[0050] ,

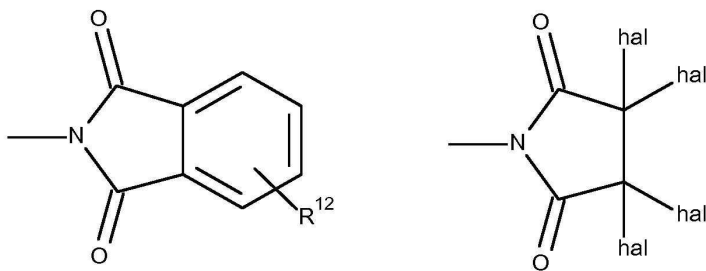
[0051] R³은 C₁-C₆-알킬 또는 C₅-C₆-사이클로알킬 또는 C₅-C₆-아릴이고;

[0052] R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹은 독립적으로 H, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-퍼할로알킬 또는 C₅-C₆-아릴이고;

[0053] R⁹, R¹⁰, R¹¹은 헤테로사이클을 형성할 수 있고;

[0054] X¹은 음이온, 할로젠, 테트라플루오로보레이트([BF₄]⁻), [테트라키스-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)보레이트]([BARF]⁻), 헥사플루오로포스페이트([PF₆]⁻), 헥사플루오로안티모네이트([SbF₆]⁻), 헥사플루오로아르세네이트([AsF₆]⁻), 트리플루오로메틸설포네이트([(CF₃)₂N]⁻)이고;

[0055] R¹ 및 R²는 이들이 결합되어 있는 N 및 C와 함께, 하기 화학식의 헤테로사이클을 형성할 수 있음:



EWG 4

또는

EWG 5

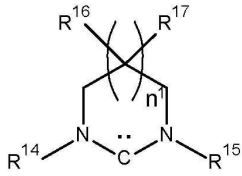
[0056]

[0057] 여기서,

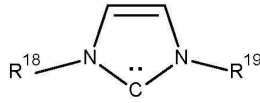
[0058] hal은 할로젠이고, R¹²는 수소, C₁-C₆-알킬, C₅-C₆-사이클로알킬 또는 C₅-C₆-아릴임).

[0059] 바람직한 구현예에서, L은 P(R¹³)₃이며, 여기서 R¹³은 C₁-C₆-알킬, C₅-C₆-아릴 또는 C₅-C₆-사이클로알킬이다.

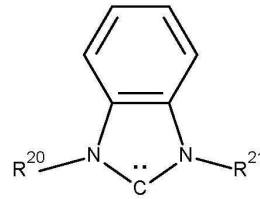
[0060] 대안적인 바람직한 구현예에서, L은 화학식 7a, 7b, 7c, 7d 또는 7e의 리간드이다:



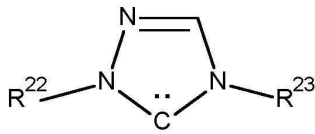
7a



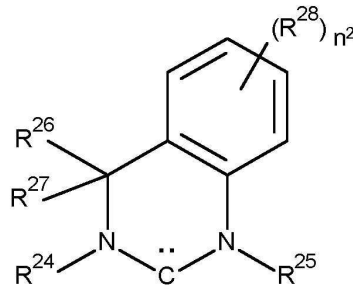
7b



7c



7d



7e

[0061]

[0062] (상기 식에서,

[0063] n^1 은 0, 1, 2, 3이고;

[0064] R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} 은 독립적으로 C_1 - C_6 -알킬, C_3 - C_{20} -사이클로알킬, C_2 - C_{20} -알케닐, 나프틸, 안트라센 또는 페닐이며, 상기 페닐은 C_1 - C_6 -알킬, C_1 - C_6 -알콕시 및 할로젠을 포함하는 군으로부터 선택되는 최대 5개의 기로 선택적으로 치환될 수 있고;

[0065] R^{16} 과 R^{17} , 및 R^{26} 과 R^{27} 은 3, 4, 5, 6 또는 7개의 결합을 갖는 고리를 형성할 수 있고;

[0066] R^{28} 은 독립적으로 6개의 결합을 갖는 방향족 고리를 형성할 수 있음).

화합물, 예컨대 붕산 에스테르, 삼플루오르화붕소-에테르 부가물, 전이 금속 에스테르, 예컨대 테트라알콕시티타네이트 등의 사용을 명시한다. 그러나, 이들 특허 명세서로부터, 니트릴 고무의 복분해에서 특히 높은 활성을 갖기 위하여 루테늄- 또는 오스뮴-함유 전이 금속 착물이 어떤 구조적 특징을 가져야 하는지를 추론하는 것은 가능하지 않다.

[0073] 따라서, 본 발명에 의해 다루어지는 문제는 알려진 촉매, 특히 그룹스 II, 그룹스 III 또는 그룹스-호베이다 II 유형의 촉매보다 더 높은 활성을 갖는 촉매에 기초하는 니트릴 고무, 특히 구매 가능한 니트릴 고무의 복분해 방법을 제공하는 것이었으며, 상기 복분해 방법은 매우 실질적으로 겔 형성 없이 그리고 PDI를 증가시키지 않고서 분자량의 감소를 가능하게 한다.

[0074] 놀랍게도, 적어도 하나의 전자-구인성 기(EWG)를 갖는 가교된 카르벤 리간드를 갖는 루테늄 착물 촉매는, 이들 루테늄 착물 촉매가, 각각 o 및 o' 위치에서 입체적으로 까다로운(sterically demanding) 치환체를 갖는 2개의 페닐 고리에 의해 치환된 NHC 리간드를 추가로 함유하는 경우 탁월한 방식으로 원하는 요건을 충족시킨다는 것을 알아내었다.

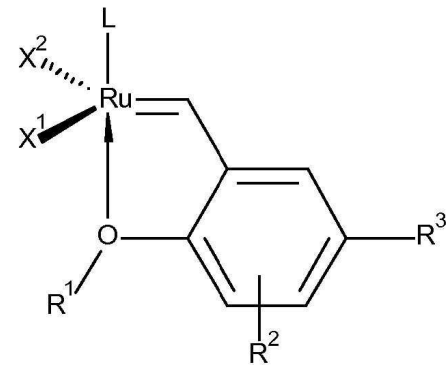
발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0075] 따라서, 본 발명에 의해 다루어지는 문제는 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 방법에 의해 해결될 수 있으며, 복분해 반응에서, 니트릴 고무는 일반 화학식 IA의 루테늄 착물 촉매와 접촉된다:

[0076] [화학식 IA]



[0077] .
 [0078] (상기 식에서,

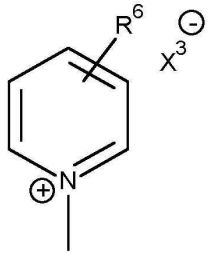
[0079] X¹ 및 X²는 동일하거나 상이한 음이온성 리간드, 바람직하게는 할로젠, 더 바람직하게는 F, Cl, Br, I, 특히 바람직하게는 Cl을 나타내고,

[0080] R¹은 선형 또는 분지형, 지방족 C₁-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-사이클로알킬, C₅-C₂₀-아릴, CHCH₃-CO-CH₃, 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, 이소아밀, t-부틸, CHCH₃-CO-CH₃, 사이클로헥실 또는 페닐을 나타내고,

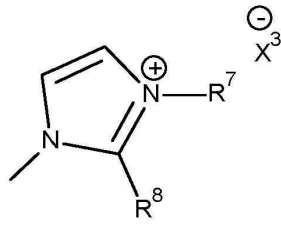
[0081] R²는 수소, 할로젠, C₁-C₆-알킬 또는 C₁-C₆-알케닐을 나타내고,

[0082] R³은 전자-구인성 라디칼, 바람직하게는 -F, -Cl, -Br, -I, -NO, -NO₂, -CF₃, -OCF₃, -CN, -SCN, -NCO, -CNO, -COCH₃, -COCF₃, -CO-C₂F₅, -SO₃, -SO₂-N(CH₃)₂, 아릴설포닐, 아릴설피닐, 아릴카르보닐, 알킬카르보닐, 아릴옥시 카르보닐, 또는 -NR⁴-CO-R⁵를 나타내며, 여기서 R⁴와 R⁵는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, C₁-C₆-알킬, 퍼할로젠화 C₁-C₆-알킬, 알데하이드, 케톤, 에스테르, 아마이드, 니트릴, 선택적으로 치환된 아릴, 피리디늄-알킬, 피리디늄-퍼할로알킬 또는 선택적으로 치환된 C₅-C₆ 사이클로헥실, C_nH_{2n}Y 또는 C_nF_{2n}Y 라디칼일 수 있으며, 여기

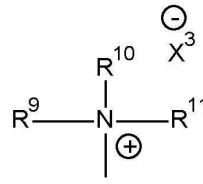
서 n은 1 내지 6이고, Y는 이온성 기 또는 화학식 EWG 1, EWG 2 또는 EWG 3 중 하나의 라디칼을 나타내고:



EWG 1



EWG 2



EWG 3

[0083]

[0084]

[0085]

[0086]

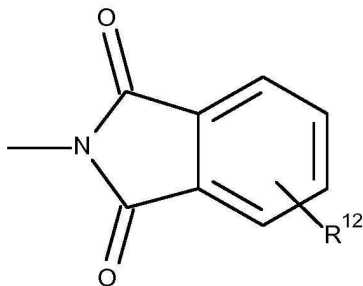
[0087]

(상기 식에서,

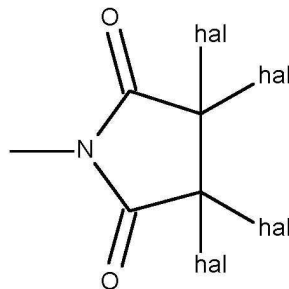
$R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 은 독립적으로 H, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-퍼할로알킬 또는 C₅-C₆-아릴을 나타내고, R^9, R^{10}, R^{11} 은 헤테로사이클을 형성할 수 있고,

X^3 은 음이온, 할로겐, 테트라플루오로보레이트($[BF_4]^-$), [테트라키스-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)보레이트]($[BARF]^-$), 헥사플루오로포스페이트($[PF_6]^-$), 헥사플루오로안티모네이트($[SbF_6]^-$), 헥사플루오로아르세네이트($[AsF_6]^-$) 또는 트리플루오로메틸설포네이트($[(CF_3)_2N]^-$)를 나타냄);

R^4 와 R^5 는 이들이 결합되어 있는 N 및 C와 함께, 화학식 EWG 4 또는 EWG 5의 헤테로사이클을 형성할 수 있고:



EWG 4



EWG 5

[0088]

[0089]

[0090]

[0091]

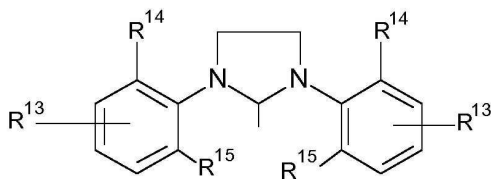
[0092]

(상기 식에서,

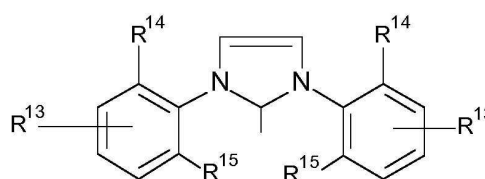
hal은 할로겐이고,

R^{12} 는 수소, C₁-C₆-알킬, C₅-C₆-사이클로알킬 또는 C₅-C₆-아릴임),

L은 일반 화학식 L1 또는 L2의 NHC 리간드를 나타냄:



L1



L2

[0093]

[0094]

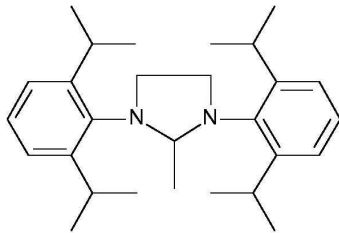
(상기 식에서,

[0095] R¹³은 수소, C₁-C₆-알킬, C₃-C₃₀-사이클로알킬 또는 C₅-C₃₀-아릴이고,

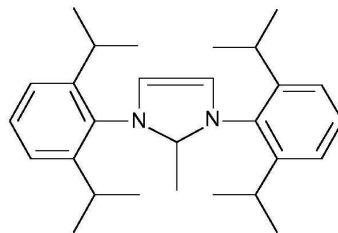
[0096] R¹⁴와 R¹⁵는 동일하거나 상이하며, 선형 또는 분지형 C₃-C₃₀-알킬, C₃-C₃₀-사이클로알킬, C₅-C₃₀-아릴, C₅-C₃₀-알크아릴, C₅-C₃₀-아르알킬이며, 이들은 선택적으로 최대 3개의 헤테로원자를 가지며, 바람직하게는 이소프로필, i-부틸, tert-부틸, 사이클로헥실 또는 페닐임)).

[0097] 이 점에서, 본 발명과 관련하여, 일반적 용어에 열거되거나 바람직한, 더 바람직한, 특히 바람직한, 그리고 가장 바람직한 선호 영역에 열거된, 상기 및 하기에 열거된 라디칼 정의 또는 파라미터는 또한 서로와의 임의의 원하는 조합 내에 포함된다는 것에 유의해야 한다.

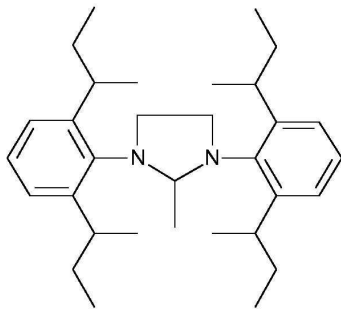
[0098] **바람직한** NHC 리간드는 L1a, L2a, L1b, L2b, L1c, L2c, L1d, L2d, L1e 및 L2e이다.



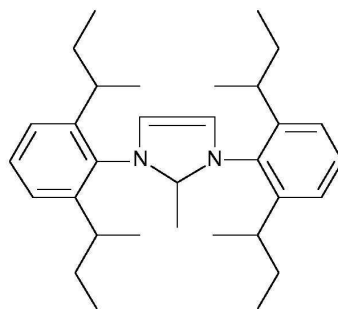
L1a



L2a

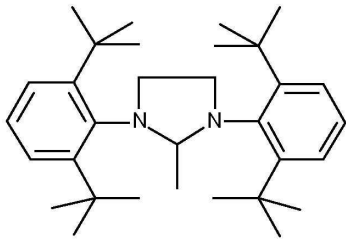


L1b

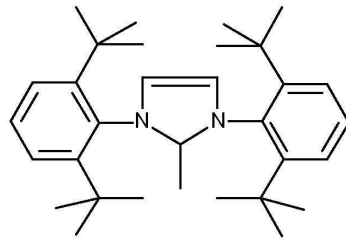


L2b

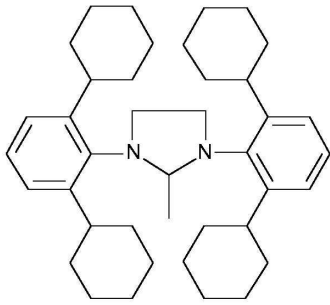
[0099]



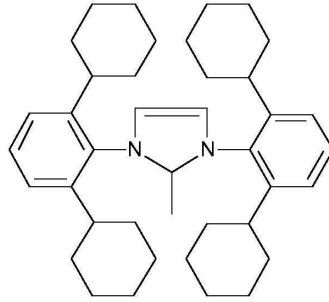
L1c



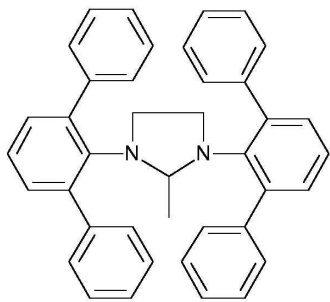
L2c



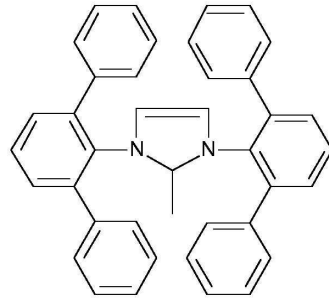
L1d



L2d



L1e



L2e

[0100]

더 바람직한 NHC 리간드는 L1a, L2a, L1b, L2b, L1c 또는 L2c이다.

[0101]

특히 바람직한 NHC 리간드는 L1a 또는 L2a이다.

[0102]

[0103]

R³은 바람직하게는 -F, -Cl, -Br, -I, -NO, -NO₂, -CF₃, -OCF₃, -CN, -SCN, -NCO, -CNO, -COCH₃, -COCF₃, -CO-C₂F₅, -SO₃, -SO₂N(CH₃)₂, -NHCO-H, -NH-CO-CH₃, -NH-CO-CF₃, -NHCO-OEt, -NHCO-OiBu, -NH-CO-COOEt, -CO-NR₂, -NH-CO-C₆F₅, -NH(CO-CF₃)₂이다.

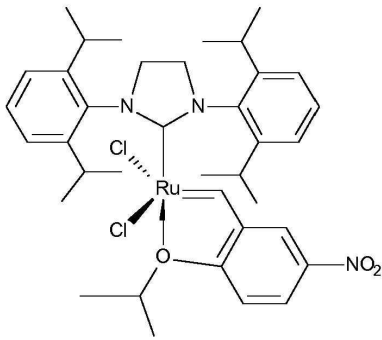
[0104]

R³은 더 바람직하게는 -Cl, -Br, -NO₂, -NH-CO-CF₃, -NH-CO-OiBu, -NH-CO-COOEt이다.

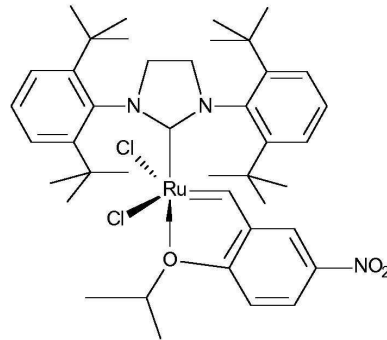
[0105]

R³은 특히 바람직하게는 -NH-CO-CF₃, -NH-CO-OiBu, -NH-CO-COOEt이다.

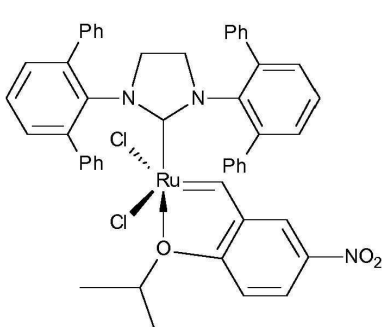
[0106] 바람직한 루테늄 착물 촉매는 다음과 같다:



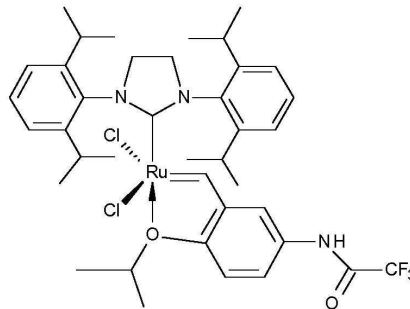
그렐라 SiPr



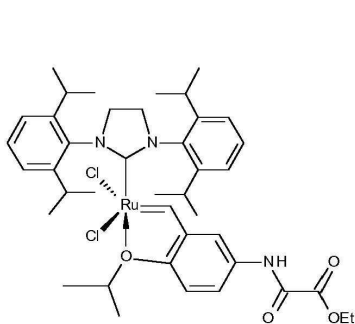
그렐라 t-부틸 페닐



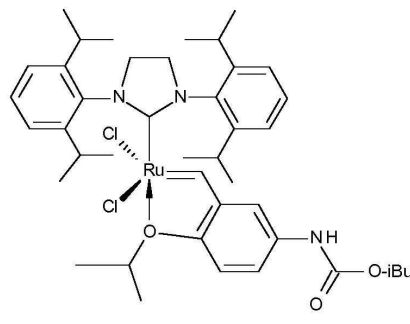
그렐라 디Ph 페닐



M71 SIPr



M74 SIPr



M73 SIPr

- [0107]
- [0108] 더 바람직한 루테늄 착물 촉매는 M71 SIPr, M73 SIPr 및 M74 SIPr이다.
- [0109] 특히 바람직한 루테늄 착물 촉매는 M73 SIPr이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0110] 본 발명에 따른 분자량 감소에 있어서, 사용되는 니트릴 고무를 기준으로, 사용되는 일반 화학식 IA 또는 화학식 IB의 루테늄 착물 촉매의 양은 특정 루테늄 착물 촉매의 성질 및 촉매 활성에 좌우된다. 사용되는 루테늄 착물 촉매의 양은 사용되는 니트릴 고무를 기준으로 통상적으로 1 ppm 내지 1000 ppm의 귀금속, 바람직하게는 2 ppm 내지 500 ppm, 특히 5 ppm 내지 250 ppm의 귀금속이다.
- [0111] NBR 복분해는 공-올레핀(co-olefin)의 부재 하에서 또는 아니면 이의 존재 하에서 수행될 수 있다. 이러한 공-올레핀은 바람직하게는 직쇄 또는 분지형 C₂-C₁₆ 올레핀이다. 적합한 예는 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 스티렌, 1-도데센, 1-헥센 또는 1-옥텐이다. 1-헥센 또는 1-옥텐을 사용하는 것이 선호된다. 공-올레핀이 액체(예컨대, 1-헥센)인 경우, 공-올레핀의 양은 사용되는 니트릴 고무를 기준으로 바람직하게는 0.2 중량% 내지 20 중량%의 범위이다. 공-올레핀이 가스, 예컨대 에틸렌인 경우, 공-올레핀의 양은 실온에서 반응 베셀(vessel) 내에서 1

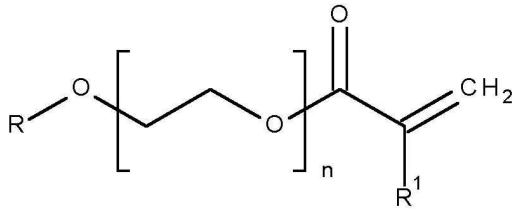
$\times 10^5$ Pa 내지 1×10^7 Pa 범위의 압력, 바람직하게는 5.2×10^5 Pa 내지 4×10^6 Pa 범위의 압력을 확립하도록 선택된다.

- [0112] 복분해 반응은, 사용되는 촉매를 불활성화시키지 않거나, 어떠한 방식으로든 반응에 불리한 영향을 주지 않는 적합한 용매 중에서 수행될 수 있다. 바람직한 용매는 디클로로메탄, 벤젠, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 디옥산, 사이클로헥산 및 모노클로로벤젠을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 특히 바람직한 용매는 모노클로로벤젠이다. 일부 경우에, 예를 들어 1-헥센의 경우에서와 같이 공-올레핀 그 자체가 용매로서 기능할 수 있을 때에는, 또 추가의 용매를 첨가하여 분배하는 것이 또한 가능하다.
- [0113] 복분해를 위한 반응 혼합물에 사용되는 니트릴 고무의 농도는 중요하지 않지만, 상기 반응은 반응 혼합물의 너무 훨씬 높은 점도 및 연관 혼합 문제에 의해 불리한 영향을 받아서는 안 된다는 것에 유의해야 한다. 바람직하게는, 반응 혼합물 내의 NBR의 농도는 전체 반응 혼합물을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%의 범위, 더 바람직하게는 5 중량% 내지 25 중량%의 범위이다.
- [0114] 복분해 분해는 통상적으로 10°C 내지 150°C 범위의 온도에서, 바람직하게는 20°C 내지 100°C 범위의 온도에서 수행된다.
- [0115] 반응 시간은 다수의 인자, 예를 들어 NBR 유형, 촉매 유형, 사용되는 촉매 농도 및 반응 온도에 좌우된다. 통상적으로, 반응은 정상 조건 하에서 5시간 이내에 종료된다. 복분해 진행은 표준 분석에 의해, 예를 들어 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 모니터링되거나 점도를 결정함으로써 모니터링될 수 있다.
- [0116] 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 니트릴 고무("NBR")는 적어도 하나의 컨쥬게이트된 디엔, 적어도 하나의 α, β -불포화 니트릴 및 선택적으로 하나 이상의 추가의 공중합성 단량체의 반복 단위들을 함유하는 공중합체, 삼원공중합체 또는 사원공중합체일 수 있다.
- [0117] 임의의 컨쥬게이트된 디엔이 사용될 수 있다. 컨쥬게이트된 (C_4 - C_6) 디엔을 사용하는 것이 선호된다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 또는 이들의 혼합물이 특히 선호된다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔이 매우 특히 선호된다.
- [0118] 사용되는 α, β -불포화 니트릴은 임의의 알려진 α, β -불포화 니트릴일 수 있으며, (C_3 - C_5)- α, β -불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴(ACN), 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물이 선호된다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.
- [0119] 따라서, 특히 바람직한 니트릴 고무는 아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔의 공중합체이다.
- [0120] 컨쥬게이트된 디엔 및 α, β -불포화 니트릴뿐만 아니라, 당업자에게 알려진 하나 이상의 추가의 공중합성 단량체, 예를 들어 α, β -불포화 모노- 또는 디카르복실산 또는 이의 에스테르 또는 아미드를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0121] 본 발명에서의 바람직한 α, β -불포화 모노- 또는 디카르복실산은 푸마르산, 말레산, 아크릴산 및 메타크릴산이다.
- [0122] 사용되는 α, β -불포화 카르복실산의 에스테르는 다음과 같다:
- [0123] ●알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 C_1 - C_{18} -알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 n-부틸, tert-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실 (메트)아크릴레이트;
- [0124] ●알콕시알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 C_1 - C_{18} -알콕시알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 C_4 - C_{12} -알콕시알킬 (메트)아크릴레이트;
- [0125] ●하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 C_1 - C_{18} -하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 C_4 - C_{12} -하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트;
- [0126] ●사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 C_5 - C_{18} -사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 C_6 - C_{12} -사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 더 바람직하게는 사이클로헥틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헵틸 (메트)아크릴레이트;
- [0127] ●알킬사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 C_6 - C_{12} -알킬사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 C_7 -

C₁₀-알킬사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 더 바람직하게는 메틸사이클로펜틸 (메트)아크릴레이트 및 에틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트;

- [0128] ●아릴 모노에스테르, 특히 C₆-C₁₄-아릴 모노에스테르, 바람직하게는 페닐 (메트)아크릴레이트 또는 벤질 (메트)아크릴레이트;
- [0129] ●아미노-함유 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르, 예를 들어 디메틸아미노메틸 아크릴레이트 또는 디에틸아미노메틸 아크릴레이트;
- [0130] ●α, β-에틸렌계 불포화 모노알킬 디카르복실레이트, 바람직하게는
- [0131] ○ 알킬 모노에스테르, 특히 C₄-C₁₈-알킬 모노에스테르, 바람직하게는 n-부틸, tert-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실 모노에스테르, 더 바람직하게는 모노-n-부틸 말레에이트, 모노-n-부틸 푸마레이트, 모노-n-부틸 시트라코네이트, 모노-n-부틸 이타코네이트, 가장 바람직하게는 모노-n-부틸 말레에이트,
- [0132] ○ 알콕시알킬 모노에스테르, 특히 C₄-C₁₈-알콕시알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C₄-C₁₂-알콕시알킬 모노에스테르,
- [0133] ○ 하이드록시알킬 모노에스테르, 특히 C₄-C₁₈-하이드록시알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C₄-C₁₂-하이드록시알킬 모노에스테르,
- [0134] ○ 사이클로알킬 모노에스테르, 특히 C₅-C₁₈-사이클로알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C₆-C₁₂-사이클로알킬 모노에스테르, 더 바람직하게는 모노사이클로펜틸 말레에이트, 모노사이클로헥실 말레에이트, 모노사이클로헥틸 말레에이트, 모노사이클로펜틸 푸마레이트, 모노사이클로헥실 푸마레이트, 모노사이클로헥틸 푸마레이트, 모노사이클로펜틸 시트라코네이트, 모노사이클로헥실 시트라코네이트, 모노사이클로헥틸 시트라코네이트, 모노사이클로펜틸 이타코네이트, 모노사이클로헥실 이타코네이트 및 모노사이클로헥틸 이타코네이트,
- [0135] ○ 알킬사이클로알킬 모노에스테르, 특히 C₆-C₁₂-알킬사이클로알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C₇-C₁₀-알킬사이클로알킬 모노에스테르, 더 바람직하게는 모노메틸사이클로펜틸 말레에이트 및 모노에틸사이클로헥실 말레에이트, 모노메틸사이클로펜틸 푸마레이트 및 모노에틸사이클로헥실 푸마레이트, 모노메틸사이클로펜틸 시트라코네이트 및 모노에틸사이클로헥실 시트라코네이트; 모노메틸사이클로펜틸 이타코네이트 및 모노에틸사이클로헥실 이타코네이트;
- [0136] ○ 아릴 모노에스테르, 특히 C₆-C₁₄-아릴 모노에스테르, 바람직하게는 모노아릴 말레에이트, 모노아릴 푸마레이트, 모노아릴 시트라코네이트 또는 모노아릴 이타코네이트, 더 바람직하게는 모노페닐 말레에이트 또는 모노벤질 말레에이트, 모노페닐 푸마레이트 또는 모노벤질 푸마레이트, 모노페닐 시트라코네이트 또는 모노벤질 시트라코네이트, 모노페닐 이타코네이트 또는 모노벤질 이타코네이트,
- [0137] ○ 불포화 폴리알킬 폴리카르복실레이트, 예를 들어 디메틸 말레에이트, 디메틸 푸마레이트, 디메틸 이타코네이트 또는 디에틸 이타코네이트.
- [0138] 상기 언급된 에스테르들의 혼합물이 또한 사용 가능하다.
- [0139] 사용되는 α, β-불포화 카르복실산의 에스테르는 바람직하게는 이의 알킬 에스테르 및 알콕시알킬 에스테르이다. α, β-불포화 카르복실산의 특히 바람직한 알킬 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 옥틸 아크릴레이트이다. α, β-불포화 카르복실산의 특히 바람직한 알콕시알킬 에스테르는 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트 및 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트이다. 사용되는 바람직한 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르는 또한 일반 화학식 I로부터 유도되는 PEG 아크릴레이트이다:

[0140] [화학식 I]



[0141]

[0142] (상기 식에서,

[0143] R은 비분지형 또는 분지형 C₁-C₂₀-알킬, 바람직하게는 C₂-C₂₀-알킬, 더 바람직하게는 에틸, 부틸 또는 에틸헥실이고,

[0144] n은 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 8, 더 바람직하게는 2 내지 5, 가장 바람직하게는 2 또는 3이고,

[0145] R¹은 수소 또는 CH₃-임).

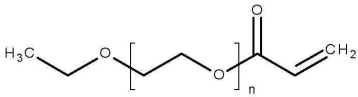
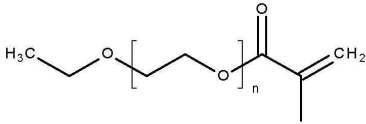
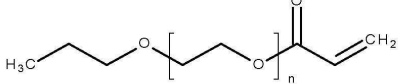
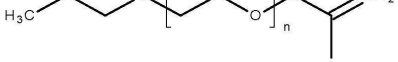

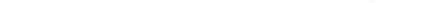
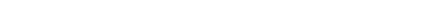
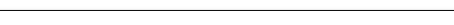
[0146] 본 발명과 관련하여 용어 "**메트)아크릴레이트**"는 "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트"를 나타낸다. 일반 화학식 I 내의 R¹ 라디칼이 CH₃-인 경우, 이 분자는 메타크릴레이트이다.

[0147] 본 발명과 관련하여 용어 "**폴리에틸렌 글리콜**" 또는 약어 "PEG"는 2개의 반복 에틸렌 글리콜 단위(PEG-2; n = 2) 내지 12개의 반복 에틸렌 글리콜 단위(PEG-2 내지 PEG-12; n = 2 내지 12)를 갖는 에틸렌 글리콜 섹션을 나타낸다.

[0148] 용어 "**PEG 아크릴레이트**"는 또한 PEG-X-(M)A로 약기되며, 여기서 "X"는 반복 에틸렌 글리콜 단위의 수이고, "MA"는 메타크릴레이트이고, "A"는 아크릴레이트이다.

[0149] 일반 화학식 I의 PEG 아크릴레이트로부터 유도되는 아크릴레이트 단위는 본 발명과 관련하여 "**PEG 아크릴레이트 단위**"로 지칭된다.

[0150] 바람직한 PEG 아크릴레이트 단위는 하기 화학식 번호 1 내지 번호 8을 갖는 PEG 아크릴레이트로부터 유도되며, 여기서 n은 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12, 바람직하게는 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8, 더 바람직하게는 2, 3, 4 또는 5, 가장 바람직하게는 2 또는 3이다:

<p>에톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (화학식 번호 1)</p>	
<p>에톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (화학식 번호 2)</p>	
<p>프로폭시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (화학식 번호 3)</p>	
<p>프로폭시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (화학식 번호 4)</p>	
<p>부톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (화학식 번호 5)</p>	
<p>부톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (화학식 번호 6)</p>	
<p>에틸헥실옥시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (화학식 번호 7)</p>	
<p>에틸헥실옥시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (화학식 번호 8)</p>	

[0151]

[0152]

에톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트(화학식 번호 1)에 대해 일반적으로 사용되는 다른 명칭은, 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜) 에틸 에테르 아크릴레이트, 에톡시 PEG 아크릴레이트, 에톡시 폴리(에틸렌 글리콜) 모노아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 모노에틸 에테르 모노아크릴레이트이다.

[0153]

이들 PEG 아크릴레이트는 예를 들어 Arkema로부터 상표명 Sartomer[®]로, Evonik으로부터 상표명 Visiomer[®]로, 또는 Sigma Aldrich로부터 상업적으로 구매될 수 있다.

[0154]

바람직한 구현예에서, 니트릴 고무 내의 PEG 아크릴레이트 단위의 양은 모든 단량체 단위들의 총량 100 중량%를 기준으로 0% 내지 65 중량%, 바람직하게는 20% 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 20% 내지 55 중량%의 범위이다.

[0155]

대안적인 구현예에서, 니트릴 고무 내의 PEG 아크릴레이트 단위의 양은 모든 단량체 단위들의 총량 100 중량%를 기준으로 20 중량% 내지 60 중량%이고, PEG 아크릴레이트 단위 이외의 추가의 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 단위의 양은 0 중량% 내지 40 중량%이며, 카르복실산 에스테르 단위들의 총량은 60 중량%를 초과하지 않는다.

- [0156] 대안적인 구현예에서, 니트릴 고무는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위, 컨쥬게이트된 디엔 단위 및 일반 화학식 I의 PEG 아크릴레이트로부터 유도되는 PEG 아크릴레이트 단위뿐만 아니라, 불포화 카르복실산 에스테르 단위로서, 모노알킬 디카르복실레이트 단위, 바람직하게는 모노부틸 말레에이트도 함유한다.
- [0157] 바람직한 니트릴 고무에서, α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴, 더 바람직하게는 **아크릴로니트릴**로부터 유도되고, 컨쥬게이트된 디엔 단위는 이소프렌 또는 1,3-부타디엔, 더 바람직하게는 **1,3-부타디엔**으로부터 유도되고, α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 단위는 오로지 일반 화학식 I(여기서, n은 2 내지 8임)의 PEG 아크릴레이트로부터, 더 바람직하게는 **일반 화학식 I(여기서, n은 2 또는 3임)의 PEG 아크릴레이트**로부터 유도되는 PEG 아크릴레이트 단위이며, 추가의 카르복실산 에스테르 단위는 존재하지 않는다.
- [0158] 추가의 바람직한 니트릴 고무에서, α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴, 더 바람직하게는 **아크릴로니트릴**로부터 유도되고, 컨쥬게이트된 디엔 단위는 이소프렌 또는 1,3-부타디엔, 더 바람직하게는 **1,3-부타디엔**으로부터 유도되고, α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 단위는 일반 화학식 I(여기서, n은 2 내지 12임)의 제1 PEG 아크릴레이트로부터, 더 바람직하게는 일반 화학식 I(여기서, n은 2 또는 3임)의 PEG 아크릴레이트로부터 유도되는 PEG 아크릴레이트 단위 및 PEG 아크릴레이트 단위 이외의 α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 단위로부터 유도된다.
- [0159] 게다가, 니트릴 고무는 하나 이상의 **추가**의 **공중합성 단량체**를 모든 단량체 단위들의 총량 100 중량%를 기준으로 0 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 함유할 수 있다. 그러한 경우에, 다른 단량체 단위들의 양은 모든 단량체 단위들의 총합이 항상 100 중량%가 되도록 하는 적합한 방식으로 감소된다. 니트릴 고무는 추가의 공중합성 단량체로서 하기 중 하나 이상을 함유할 수 있다:
- [0160] ●**방향족 비닐 단량체**, 바람직하게는 스티렌, α -메틸스티렌 및 비닐피리딘,
- [0161] ●**불소-함유 비닐 단량체**, 바람직하게는 플루오로에틸 비닐 에테르, 플루오로프로필 비닐 에테르, o-플루오로메틸스티렌, 비닐 펜타플루오로벤조에이트, 디플루오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌, 또는 아니면
- [0162] ● **α -올레핀**, 바람직하게는 C₂-C₁₂ 올레핀, 예를 들어 에틸렌, 1-부텐, 4-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐,
- [0163] ●**비-컨쥬게이트된 디엔**, 바람직하게는 C₄-C₁₂ 디엔, 예컨대 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 4-시아노사이클로헥센, 4-비닐사이클로헥센, 비닐노르보르넨, 디사이클로펜타디엔, 또는 아니면
- [0164] ●**알킨**, 예컨대 1- 또는 2-부틴,
- [0165] ● **α, β -에틸렌계 불포화 모노카르복실산**, 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 또는 신남산,
- [0166] ● **α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산**, 바람직하게는 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 이타콘산,
- [0167] ●**공중합성 산화방지제**, 예를 들어 N-(4-아닐리노페닐)아크릴아미드, N-(4-아닐리노페닐)메타크릴아미드, N-(4-아닐리노페닐)신나미드, N-(4-아닐리노페닐)크로톤아미드, N-페닐-4-(3-비닐벤질옥시)아닐린, N-페닐-4-(4-비닐벤질옥시)아닐린, 또는
- [0168] ●**가교결합성 단량체**, 예를 들어 디비닐 성분, 예컨대 디비닐벤젠.
- [0169] 대안적인 구현예에서, 니트릴 고무는 PEG 아크릴레이트 단위로서, 2 내지 12개의 반복 에틸렌 글리콜 단위를 포함하는 에톡시, 부톡시 또는 에틸헥실옥시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 더 바람직하게는 2 내지 5개의 반복 에틸렌 글리콜 단위를 포함하는 에톡시 또는 부톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 가장 바람직하게는 2개 또는 3개의 반복 에틸렌 글리콜 단위를 포함하는 에톡시 또는 부톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트를 함유한다.
- [0170] 니트릴 고무의 추가의 대안적인 구현예에서, n은 2 또는 3이고, R은 에틸 또는 부틸이고, R¹은 수소 또는 메틸이고, 바람직하게는 n은 2이고, R은 부틸이고, R¹은 메틸이다.
- [0171] 추가의 대안적인 구현예에서, 니트릴 고무는 8 중량% 내지 18 중량%의 아크릴로니트릴 단위, 27 중량% 내지 65 중량%의 1,3-부타디엔 단위, 및 27 중량% 내지 55 중량%의 PEG-2 아크릴레이트 단위 또는 PEG-3 아크릴레이트 단위를 포함한다.

- [0172] 추가의 대안적인 구현예에서, 니트릴 고무는 하기를 함유한다:
- [0173] ● 13 중량% 내지 17 중량%의 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위, 바람직하게는 아크릴로니트릴,
- [0174] ● 36 중량% 내지 44 중량%의 컨주게이트된 디엔 단위, 바람직하게는 1,3-부타디엔, 및
- [0175] ● 43 중량% 내지 47 중량%의, 일반 화학식 I의 PEG 아크릴레이트로부터 유도되는 PEG 아크릴레이트 단위, 바람직하게는 부톡시 디에틸렌 글리콜 메타크릴레이트.
- [0176] 사용되는 NBR 중합체 내의 컨주게이트된 디엔과 α, β -불포화 니트릴의 **비율**은 넓은 범위 내에서 변동될 수 있다. 컨주게이트된 디엔(들)의 비율, 또는 이들의 총합의 비율은 전체 중합체를 기준으로 통상적으로 40 중량% 내지 90 중량%의 범위, 바람직하게는 55 중량% 내지 85 중량%의 범위이다. α, β -불포화 니트릴(들)의 비율, 또는 이들의 총합의 비율은 전체 중합체를 기준으로 통상적으로 10 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 45 중량%의 범위이다. 각각의 경우에 단량체들의 비율은 합계 100 중량%가 된다. 추가의 단량체는 전체 중합체를 기준으로 0 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 65 중량%, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 이러한 경우에, 컨주게이트된 디엔(들) 및/또는 α, β -불포화 니트릴(들)의 상응하는 비율은 추가의 단량체의 비율로 대체되며, 각각의 경우에 모든 단량체들의 비율은 총계 100 중량%가 된다.
- [0177] 상기 언급된 단량체들의 중합에 의한 니트릴 고무의 **제조**는 당업자에게 충분히 잘 알려져 있으며, 문헌(예를 들어, 문헌[W. Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963)])에 광범위하게 기재되어 있다.
- [0178] 본 발명의 방식으로 사용될 수 있는 니트릴 고무는 또한 구매 가능한데, 예를 들어 ARLANXEO Deutschland GmbH로부터 Perbunan[®] 및 Krynac[®] 브랜드의 제품 시리즈로부터 제품으로서 구매 가능하다.
- [0179] 복분해에 사용되는 니트릴 고무는 무니(Mooney) 점도(100°C에서의 ML 1+4)가 30 내지 100, 바람직하게는 30 내지 50의 범위이다. 이것은 150,000 g/mol 내지 500,000 g/mol의 범위, 바람직하게는 180,000 g/mol 내지 400,000 g/mol의 범위의 중량-평균 분자량 Mw에 상응한다. 사용되는 니트릴 고무는 또한 **다분산도 PDI = Mw/Mn** (여기서, Mw는 중량-평균 분자량이고, Mn은 수평균 분자량임)이 2.0 내지 8.0의 범위, 바람직하게는 2.0 내지 6.0의 범위이다.
- [0180] 무니 점도는 본 명세서에서 규격[ASTM Standard D 1646]에 따라 결정된다.
- [0181] 본 발명에 따른 복분해 방법에 의해 **수득되는 니트릴 고무**는 무니 점도(100°C에서의 ML 1+4)가 5 내지 35의 범위, 바람직하게는 5 내지 25의 범위이다. 이것은 10,000 g/mol 내지 150,000 g/mol의 범위, 바람직하게는 10,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의 범위의 중량-평균 분자량 Mw에 상응한다. 수득되는 니트릴 고무는 또한 다분산도 PDI = Mw/Mn(여기서, Mn은 수평균 분자량임)이 1.4 내지 4.0의 범위, 바람직하게는 1.5 내지 3.0의 범위이다.
- [0182] 본 발명은 니트릴 고무의 복분해를 위한 복분해 반응에 있어서의 루테늄 착물 촉매의 **용도**를 추가로 제공한다. 복분해 반응은, 예를 들어 폐환 복분해(RCM), 교차-복분해(CM) 또는 아니면 개환 복분해(ROMP)일 수 있다. 통상적으로, 이러한 목적상, 니트릴 고무는 루테늄 착물 촉매와 접촉되고 반응된다.
- [0183] 본 발명에 따른 용도는 니트릴 고무를 루테늄 착물 촉매와 접촉시킴으로써 니트릴 고무의 분자량을 감소시키기 위한 공정이다. 이러한 반응은 교차-복분해이다.
- [0184] 본 발명에 따른 촉매 시스템의 존재 하에서의 복분해 분해 후에는, 수득되는 분해된 니트릴 고무의 수소화가 수행될 수 있다. 이것은 당업자에게 알려진 방식으로 달성될 수 있다.
- [0185] **균일 또는 불균일 수소화 촉매**를 사용하여 수소화를 수행하는 것이 가능하다. 동일계내(*in situ*)에서, 즉 복분해 분해가 또한 달성되었던 것과 동일한 반응 혼합물 내에서 분해된 니트릴 고무를 단리하기 전에 그리고 이를 단리할 필요 없이 수소화를 수행하는 것이 또한 가능하다. 수소화 촉매는 반응 베셀에 단순히 첨가된다.
- [0186] **사용되는 촉매**는 통상적으로 로듐, 루테늄 또는 티타늄을 기반으로 하지만, 금속으로서의 또는 아니면 바람직하게는 금속 화합물의 형태로의 백금, 이리듐, 팔라듐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 코발트 또는 구리를 사용하는 것이 또한 가능하다(예를 들어, US-A-3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-0 134 023, DE-A-35 41 689, DE-A-35 40 918, EP-A-0 298 386, DE-A-35 29 252, DE-A-34 33 392, US-A-4,464,515 및 US-A-4,503,196 참조).
- [0187] **균일상(homogeneous phase)에서의 수소화**에 적합한 촉매 및 용매는 하기에 기재되어 있으며, 이는 또한 DE-A-

2539132 및 EP-A-0471250으로부터 알려져 있다.

- [0188] 선택적 수소화가 달성될 수 있는데, 이는, 예를 들어 **로듐 또는 루테튬 촉매**의 존재 하에서 그러할 수 있다. 예를 들어, 하기 일반 화학식의 촉매를 사용하는 것이 가능하다:
- [0189] $(R^1_m B)_1 M X_n$
- [0190] 상기 식에서, M은 루테튬 또는 로듐이고, R^1 은 동일하거나 상이하며, C_1-C_8 알킬 기, C_4-C_8 사이클로알킬 기, C_6-C_{15} 아릴 기 또는 C_7-C_{15} 아르알킬 기이고, B는 인, 비소, 황 또는 셀록사이드 기 $S=O$ 이고, X는 수소 또는 음이온, 바람직하게는 할로젠, 더 바람직하게는 염소 또는 브롬이고, 1은 2, 3 또는 4이고, m은 2 또는 3이고, n은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 3이다. 바람직한 촉매는 트리스(트리페닐포스핀)로듐(I) 클로라이드, 트리스(트리페닐포스핀)로듐(III) 클로라이드 및 트리스(디메틸 셀록사이드)로듐(III) 클로라이드, 및 또한 화학식 $((C_6H_5)_3P)_4RhH$ 의 테트라키스(트리페닐포스핀)로듐 수소화물 및 트리페닐포스핀이 트리아이클로헥실포스핀으로 완전 또는 부분 대체된 상응하는 화합물이다. 촉매는 소량으로 사용될 수 있다. 중합체의 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 1 중량%의 범위, 바람직하게는 0.03 중량% 내지 0.5 중량%의 범위, 더 바람직하게는 0.05 중량% 내지 0.3 중량%의 범위의 양이 적합하다.
- [0191] 통상적으로, 상기 촉매를 화학식 $R^1_m B$ 의 리간드인 **공촉매**와 함께 사용할 것이 권장되며, 여기서 R^1 , m 및 B는 각각 상기 촉매에 대해 상기에 정의된 바와 같다. 바람직하게는, m은 3이고, B는 인이고, R^1 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있다. 공촉매는 바람직하게는 트라이알킬, 트리아이클로알킬, 트리아아릴, 트리아르알킬, 디아릴 모노알킬, 디아릴 모노사이클로알킬, 디알킬 모노아릴, 디알킬 모노사이클로알킬, 디사이클로알킬 모노아릴 또는 디사이클로알킬 모노아릴 라디칼을 갖는다.
- [0192] **공촉매**의 예는, 예를 들어 US-A-4631315에서 찾아볼 수 있다. 바람직한 공촉매는 트리페닐포스핀이다. 바람직하게는, 게다가, 로듐 촉매 대 공촉매의 중량비는 1:1 내지 1:55의 범위, 더 바람직하게는 1:3 내지 1:30의 범위이다. 수소화될 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로, 적합한 방식으로, 수소화될 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로, 0.1 내지 33 중량부의 공촉매, 바람직하게는 0.2 중량부 내지 20 중량부 그리고 훨씬 더 바람직하게는 0.5 중량부 내지 5 중량부, 특히 0.9 중량부 초과 그러나 5 중량부 미만의 공촉매가 사용된다.
- [0193] 이러한 수소화의 **실제적인 수행**은 US-A-6683136으로부터 당업자에게 충분히 잘 알려져 있다. 이것은 통상적으로, 100°C 내지 150°C 범위의 온도 및 5 MPa 내지 15 MPa 범위의 압력에서 2시간 내지 10시간 동안 용매, 예컨대 톨루엔 또는 모노클로로벤젠 중에서 수소화될 니트릴 고무를 수소와 접촉시킴으로써 달성된다.
- [0194] **수소화**는 본 발명과 관련하여 출발 니트릴 고무에 존재하는 이중 결합이 적어도 50%, 바람직하게는 70% 내지 100%, 더 바람직하게는 80% 내지 100% 정도까지 전환되는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 또한, HNBR 내의 이중 결합의 잔류 함량이 0% 내지 8%인 것이 특히 선호된다.
- [0195] **불균일 촉매**가 사용되는 경우, 이들은 통상적으로 팔라듐을 기반으로 한 지지된 촉매로서, 이들은, 예를 들어 차콜, 실리카, 탄산칼슘 또는 황산바륨 상에 지지된다.
- [0196] 수소화의 완료 시에, **수소화 니트릴 고무가 수득되며**, 이것은 규격[ASTM Standard D 1646]에 따라 측정된 무니 점도(100°C에서의 ML 1+4)가 1 내지 50의 범위이다. 이것은 대략적으로 2000 내지 400,000 g/mol 범위의 중량-평균 분자량 M_w 에 상응한다. 바람직하게는, 무니 점도(100°C에서의 ML 1+4)는 5 내지 40의 범위이다. 이것은 대략적으로 약 20,000 내지 200,000 g/mol 범위의 중량-평균 분자량 M_w 에 상응한다. 수득된 수소화 니트릴 고무는 또한 다분산도 $PDI = M_w/M_n$ (여기서, M_w 는 중량-평균 분자량이고, M_n 은 수평균 분자량임)이 1 내지 5의 범위, 바람직하게는 1.5 내지 3의 범위이다.
- [0197] **실시예**
- [0198] **I 분석 방법에 대한 설명**
- [0199] **겔 투과 크로마토그래피(GPC) 절차:**
- [0200] 분자량 M_n 및 M_w 는 Waters Empower 2 데이터 베이스 소프트웨어(Data Base Software)에 의해 계산하고, 하기 장비를 사용하여 결정한다: Shimadzu LC-20AT 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 펌프, SFD S5200 오토샘플러, 3개의 PLgel 10 μ m 혼합형-B 컬럼(300 \times 7.5 mm ID), Shodex RI-71 검출기, ERC 컬럼 오븐. GPC 실험은 용리

제로서 테트라하이드로푸란(THF)을 사용하여 1 ml/min의 유량으로 40℃에서 수행하였다. GPC 컬럼은 표준 폴리 스티렌(PS) 샘플로 보정하였다.

[0201] 잔류 이중 결합("RDB") 함량의 결정:

[0202] RDB(단위: %)는 하기 FT-IR 방법에 의해 결정된다. AVATAR 360 유형의 Thermo Nicolet FT-IR 분광계에 의해 수소화 반응 전, 동안 및 후에 니트릴 고무의 스펙트럼을 기록한다. 모노클로로벤젠 중 NBR 용액을 NaCl 디스크에 적용하고, 분석을 위한 필름을 수득하기 위하여 건조시켰다. 수소화율(hydrogenation rate)은 규격[ASTM Standard D 5670-95]에 따라 FT-IR 분석에 의해 결정된다.

[0203] 무니 점도의 결정:

[0204] 무니 점도의 결정은 규격[ASTM Standard D 1646]의 방법에 의해 결정된다. 1분의 예열 시간 및 4분의 측정 시간을 두고서 100℃에서 무니 점도(100℃에서의 ML 1+4)를 측정하였다.

[0205] 브룩필드(Brookfield) 점도의 결정:

[0206] MCB 중 중합체 용액의 용액 점도는 Brookfield LV DV II+ 회전 점도계를 사용하여 결정된다. 23 ± 0.1℃의 온도에서, 250 ml의 중합체 용액이 충전된 400 ml 비커 내에서 62개의 표준 스피ن들을 사용하여 측정을 수행하였다.

[0207] II사용된 재료

[0208] 표 1은 하기에 기재된 실시예에 사용된 본 발명이 아닌 촉매(그룹스 II, 그룹스-호베이다 II, 잔(Zhan) 1B, M71 SIMes 및 M73 SIMes)를 요약한다.

[0209] 표 2는 하기에 기재된 실시예에 사용된 본 발명의 촉매(M71 SIPr, M73 SIPr, M74 SIPr)를 요약한다.

표 1

사용된 본 발명이 아닌 촉매

[0210]

촉매 명칭	구조식	분자량 [g/mol]	공급처
그룹스 II 촉매 (G II)		848.33	Materia / 미국 패서디나 소재
그룹스-호베이다 II 촉매 (GH II)		626.14	Aldrich
잔 1B		733.75	Strem Chemicals

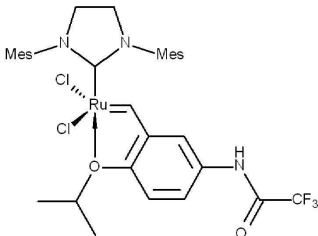
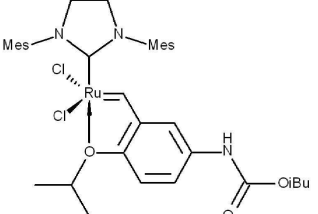
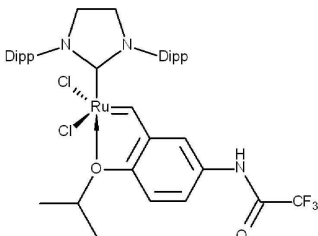
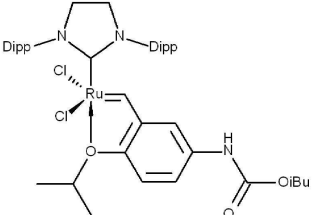
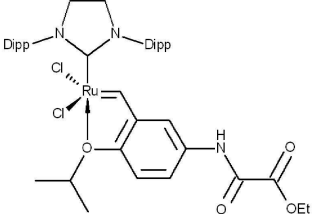
M71 SIMes		737.64	Umicore
M73 SIMes		741.75	Umicore

표 2

사용된 본 발명의 촉매

[0211]

촉매 명칭	구조식	분자량 [g/mol]	공급처
M71 SIPr		821.80	Umicore
M73 SIPr		825.91	Umicore
M74 SIPr		825.87	Umicore

[0212]

기호 설명:

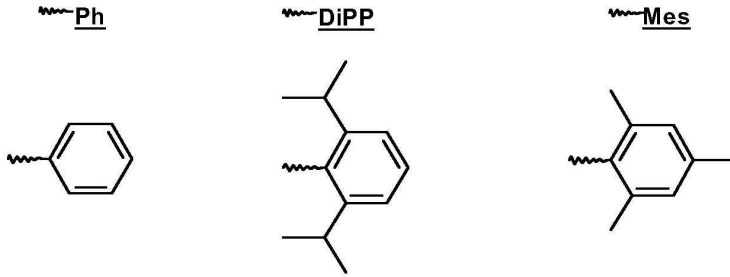
[0213]

각각의 경우의 Ph는 페닐 라디칼을 나타낸다.

[0214]

각각의 경우의 Dipp는 디이소프로필페닐 라디칼을 나타낸다.

[0215] 각각의 경우의 Mes는 2,4,6-트리메틸페닐 라디칼을 나타낸다.



[0216]

[0217] **사용된 니트릴 고무**

[0218] ARLANXEO Deutschland GmbH로부터의 상이한 NBR 및 HNBR 등급을 사용하여 하기에 기재된 실시예를 수행하였다. 이들 니트릴 고무는 표 3에 나타난 특성 지수를 가졌다.

표 3

사용된 니트릴 고무

[0219]

니트릴 고무	아크릴로니트릴 함량(ACN) [중량%]	무니 값 (100°C에서의 ML 1+4) [MU]	분자량 M_w [kg/mol]	분자량 M_n [kg/mol]	PDI	RDB
NBR-1	34	30	250	75	3.4	100
NBR-2	34	30	252	75	3.4	100
NBR-3	34	30	273	75	3.7	100
NBR-4	34	30	251	74	3.4	100
NBR-5	34	30	240	71	3.4	100
NBR-6	34	30	266	73	3.6	100
NBR-7	34	35	263	75	3.5	100
NBR-8	34	30	-	-	-	100
HNBR	34	68	283	83	3.4	5.5

[0220] $PDI = M_w/M_n$; MU = 무니 단위

표 4

사용된 추가물

[0221]

추가물	구조식	분자량 [g/mol]	공급처
브롬화리튬	LiBr	86.85	Aldrich
염화리튬	LiCl	42.39	Fluka
염화마그네슘	MgCl ₂	95.21	Fluka
염화칼슘	CaCl ₂	110.98	Aldrich
트라이소프로필 보레이트	(O <i>i</i> Pr) ₃ B	188.07	Aldrich
티타늄 이소프로폭사이드	Ti(O <i>i</i> Pr) ₄	284.22	Aldrich

[0222] **III복분해 반응:**

[0223] 표 5는 본 발명의 실시예 및 상응하는 본 발명이 아닌 참조예의 개관을 제공하며, 본 발명의 실시예는 "*"로 표시되어 있다.

[0224] 실시예 1a 내지 실시예 8b* 및 실시예 12* 내지 실시예 17*에서는, 니트릴 고무 분해를 1-헥센의 추가물을 사용하여 교차-복분해 형태로 수행하였다. 본 발명의 실시예 및 상응하는 참조예 둘 모두에서는, 루테늄 투입량이 각각의 경우에 9 ppm 및 18 ppm이 되게 하도록 하는 양으로 촉매를 사용하였다.

[0225] 실시예 9, 실시예 10* 및 실시예 11에서는, 니트릴 고무 분해를 1-헥센의 추가물을 사용하지 않고서 자기-복분해 형태로 수행하였다. 이들 실시예는 67 ppm의 루테늄 투입량으로 수행하였다.

[0226] 실시예 17* 및 실시예 18에서는, 부분 수소화 니트릴 고무의 복분해를 수행하였다. 이 복분해는 100℃에서 151 ppm의 루테늄 투입량으로 1-올레핀의 추가물을 사용하지 않고서(자기-복분해) 수행하였다.

표 5

수행된 실험의 개관(* = 본 발명의 실험)

[0227]

번호	NBR 유형	촉매			추가물		1-헥센의 양 [phr]	T [°C]	M _n (24 h) [kg/mol]	M _w (24 h) [kg/mol]
		유형	양 [mmol]	Ru [ppm]	유형	양 [phr]				
1a	NBR-1	G II	0.0066	9	-	-	4	22	59	161
1b	NBR-1	G II	0.0133	18	-	-	4	22	48	116
2a	NBR-2	GH II	0.0066	9	-	-	4	22	54	145
2b	NBR-2	GH II	0.0133	18	-	-	4	22	45	107
3a	NBR-2	잔 1B	0.0066	9	-	-	4	22	54	157
3b	NBR-2	잔 1B	0.0133	18	-	-	4	22	45	106
4a	NBR-3	M71 SIMes	0.0066	9	-	-	4	22	62	187
4b	NBR-3	M71 SIMes	0.0133	18	-	-	4	22	50	135
5a*	NBR-4	M71 SIPr	0.0067	9	-	-	4	22	42	99
5b*	NBR-4	M71 SIPr	0.0134	18	-	-	4	22	28	62
6a	NBR-5	M73 SIMes	0.0066	9	-	-	4	22	56	157
6b	NBR-5	M73 SIMes	0.0132	18	-	-	4	22	43	101
7a*	NBR-5	M73 SIPr	0.0066	9	-	-	4	22	41	95
7b*	NBR-5	M73 SIPr	0.0132	18	-	-	4	22	27	56
8a*	NBR-4	M74 SIPr	0.0067	9	-	-	4	22	43	106
8b*	NBR-4	M74 SIPr	0.0133	18	-	-	4	22	30	61
9	NBR-6	M73 SIMes	0.0500	67	-	-	0	22	60	164
10*	NBR-6	M73 SIPr	0.0500	67	-	-	0	22	52	124
11	NBR-6	GH II	0.0500	67	-	-	0	22	56	145
12*	NBR-3	M71 SIPr	0.0066	9	LiBr	1.8	4	22	23	50
13*	NBR-3	M73 SIPr	0.0066	9	Ti(OiPr) ₄	0.039	4	22	35	81
14*	NBR-3	M73 SIPr	0.0132	18	MgCl ₂	0.65	4	22	23	49
15*	NBR-3	M71 SIPr	0.0066	9	CaCl ₂	0.5	4	22	32	68
16*	NBR-3	M73 SIPr	0.0132	18	LiCl	0.65	4	22	10	22
17*	HNBR	M73 SIPr	0.0750	151	-	-	0	100	71	186
18	HNBR	GH II	0.0750	151	-	-	0	100	73	195

[0228] G II = 그립스 II 촉매; GH II = 그립스-호베이다 II 촉매;

[0229] **복분해 반응에 대한 절차**

[0230] 모든 복분해 반응은 모노클로로벤젠(Aldrich로부터의 것, 이하 "MCB"로 불림)을 사용하여 용액 중에서 수행하였다. 사용 전에, MCB를 증류시키고, 실온에서 그것에 질소를 통과시킴으로써 불활성화시켰다. 하기 표에 기재된 니트릴 고무의 양을 12시간의 기간에 걸쳐 교반하면서 실온에서 MCB 중에 용해시켰다. 이들 표에 기재된 추가물(올레핀)을 고무-함유 용액에 첨가하고, 균질화를 위하여 2시간 동안 교반하였다. 추가물에 대한 실험을 위하여, 추가물을 이 시점에 첨가하고, 고무-함유 용액을 추가 1시간 동안 교반하였다. 촉매의 첨가 전에, 모노클로로벤젠 중 고무 용액을 이들 표에 기재된 온도로 가열하였다. 반응 혼합물 1 내지 반응 혼합물 11은 촉매의 첨가 후의 고무 농도가 15 중량%가 되도록 설계하였으며; 반응 혼합물 12 및 반응 혼합물 13은 촉매의 첨가 후의 고무 농도가 10 중량%가 되도록 설계하였다.

[0231] 복분해 촉매들(표 1 참조)을 각각 1 ml(0.0066 mmol의 촉매) 또는 2 ml(0.013 mM의 촉매)의 MCB 중에 용해시키고, 즉시 니트릴 고무 용액에 첨가하였다. 촉매의 첨가에 의해 복분해 반응이 시작되었으며, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 평균 분자량을 측정함으로써 이것을 규칙적인 시간 간격(1시간, 3시간, 24시간)으로 모니터링하였다. 분자량을 결정하기 위하여 채취된 샘플(매회마다 5 ml)을 0.8 ml의 에틸 비닐 에테르를 첨가함으로써 즉시 중단하였다. (24시간의 반응 시간 후의) 종료 샘플의 점도를 또한 브룩필드 점도계(측정 온도: 21°C)를 사용하여 용액 중에서 결정하였다.

[0232] **본 발명의 실시예 및 비교 실시예**

[0233] **실시예 1a 및 실시예 1b: 그립스 II 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응**

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양 [g]
NBR-1	34	30	75.15

반응 조건							
번호	유형	촉매			공-올레핀		온도 [°C]
		양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 한 Ru [ppm]	유형	양 [phr]	
1a	그립스	5.6	0.0066	9	1-헥센	4	22
1b	II	11.2	0.0133	18	1-헥센	4	22

분석 데이터	실시예 1a				실시예 1b			
	반응 시간[h]				반응 시간[h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M_v [kg/mol]	250	174	161	161	252	133	116	116
M_n [kg/mol]	75	62	59	59	75	53	48	48
PDI	3.4	2.8	2.7	2.8	3.4	2.5	2.4	2.4
점도 [mPa*s]	2434	-	-	603	2434	-	-	271
점도 / M_v [Pa*s*mol/kg]	0.0101	-	-	0.0044	0.0101	-	-	0.0030

[0234]

[0235] 실시예 2a 및 실시예 2b: 그럽스-호베이다 II 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양 [g]
NBR-2	34	30	75.05

반응 조건							
번호	촉매				공-올레핀		온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 한 Ru [ppm]	유형	양 [phr]	[°C]
2a	그럽스-호베이다 II	5.9	0.0066	9	1-헥센	4	22
2b	그럽스-호베이다 II	11.7	0.0133	18	1-헥센	4	22

분석 데이터	실시예 2a				실시예 2b			
	반응 시간 [h]				반응 시간 [h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M_v [kg/mol]	252	145	145	145	252	107	107	107
M_n [kg/mol]	75	55	55	54	75	45	45	45
PDI	3.4	2.6	2.7	2.7	3.4	2.4	2.4	2.4
점도 [mPa*s]	2774	-	-	623	2774	-	-	293
점도 / M_v [Pa*s*mol/kg]	0.0110	-	-	0.0043	0.0110	-	-	0.0027

[0236]

[0237] 실시예 3a 및 실시예 3b: 잔 1B 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양 [g]
NBR-2	34	30	75.05

반응 조건							
번호	촉매				공-올레핀		온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 한 Ru [ppm]	유형	양 [phr]	[°C]
3a	잔 1B	4.9	0.0066	9	1-헥센	4	22
3b	잔 1B	9.7	0.0133	18	1-헥센	4	22

분석 데이터	실시예 3a				실시예 3b			
	반응 시간 [h]				반응 시간 [h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M_v [kg/mol]	252	156	156	157	252	106	106	106
M_n [kg/mol]	75	54	55	54	75	44	44	45
PDI	3.4	2.9	2.8	2.9	3.4	2.4	2.4	2.3
점도 [mPa*s]	2774	-	-	697	2774	-	-	282
점도 / M_v [Pa*s*mol/kg]	0.0110	-	-	0.0044	0.0110	-	-	0.0027

[0238]

[0239] 실시예 4a 및 실시예 4b: M71 SIMes 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양[g]
NBR-3	34	30	75.00

반응 조건							
번호	촉매				공-올레핀		온도 [°C]
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 Ru [ppm]	유형	양 [phr]	
4a	M71 SIMes	4.9	0.0066	9	1-헥센	4	22
4b		9.8	0.0133	18	1-헥센	4	22

분석 데이터	실시예 4a				실시예 4b			
	반응 시간[h]				반응 시간[h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M _v [kg/mol]	273	-	-	187	273	-	-	135
M _n [kg/mol]	75	-	-	62	75	-	-	50
PDI	3.7	-	-	3.0	3.7	-	-	2.7
점도 [mPa*s]	2959	-	-	907	2959	-	-	409
점도 / M _v [Pa*s*mol/kg]	0.0108	-	-	0.0049	0.0108	-	-	0.0030

[0240]

[0241] 실시예 5a* 및 실시예 5b*: M71 SIPr 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양[g]
NBR-4	34	30	75.00

반응 조건							
번호	촉매				공-올레핀		온도 [°C]
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 Ru [ppm]	유형	양 [phr]	
5a*	M71 SIPr	5.5	0.0066	9	1-헥센	4	22
5b*		11.0	0.0133	18	1-헥센	4	22

분석 데이터	실시예 5a				실시예 5b			
	반응 시간[h]				반응 시간[h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M _v [kg/mol]	251	104	100	99	251	66	63	62
M _n [kg/mol]	74	43	42	42	74	29	28	28
PDI	3.4	2.4	2.4	2.4	3.4	2.2	2.2	2.2
점도 [mPa*s]	2519	-	-	215	2519	-	-	83
점도 / M _v [Pa*s*mol/kg]	0.0100	-	-	0.0022	0.0100	-	-	0.0029

[0242]

[0243] 실시예 6a 및 실시예 6b: M73 SIMes 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양[g]
NBR-5	34	30	75.05

반응 조건							
번호	촉매				공-올레핀		온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 한 Ru [ppm]	유형	양 [phr]	[°C]
6a	M73 SIMes	4.9	0.0066	9	1-헥센	4	22
6b		9.8	0.0132	18	1-헥센	4	22

분석 데이터	실시예 6a				실시예 6b			
	반응 시간[h]				반응 시간[h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M_v [kg/mol]	240	158	158	157	240	102	102	101
M_n [kg/mol]	71	56	57	56	71	42	44	43
PDI	3.4	2.8	2.8	2.8	3.4	2.4	2.3	2.4
점도 [mPa*s]	2437	-	-	681	2437	-	-	224
점도 / M_v [Pa*s*mol/kg]	0.0102	-	-	0.0043	0.0102	-	-	0.0022

[0244]

[0245] 실시예 7a* 및 실시예 7b*: M73 SIPr 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양[g]
NBR-5	34	30	75.05

반응 조건							
번호	촉매				공-올레핀		온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 한 Ru [ppm]	유형	양 [phr]	[°C]
7a*	M73 SIPr	5.5	0.0066	9	1-헥센	4	22
7b*		10.9	0.0132	18	1-헥센	4	22

분석 데이터	실시예 7a				실시예 7b			
	반응 시간[h]				반응 시간[h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M_v [kg/mol]	240	98	97	95	240	60	57	56
M_n [kg/mol]	71	41	40	41	71	28	27	27
PDI	3.4	2.4	2.4	2.3	3.4	2.2	2.1	2.1
점도 [mPa*s]	2437	-	-	190	2437	-	-	63
점도 / M_v [Pa*s*mol/kg]	0.0102	-	-	0.0020	0.0102	-	-	0.0011

[0246]

[0247] 실시예 8a* 및 실시예 8b*: M74 SIPr 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4(100℃) [MU]	양[g]
NBR-4	34	30	75.00

반응 조건							
번호	촉매				공-올레핀		온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 한 Ru [ppm]	유형	양 [phr]	[℃]
8a*	M74 SIPr	5.5	0.0067	9	1-헥센	4	22
8b*		11.0	0.0133	18	1-헥센	4	22

분석 데이터	실시예 8a				실시예 8b			
	반응 시간[h]				반응 시간[h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M_v [kg/mol]	251	110	106	106	251	63	61	61
M_n [kg/mol]	74	45	44	43	74	31	30	30
PDI	3.4	2.5	2.4	2.4	3.4	2.1	2.1	2.1
점도 [mPa*s]	2519	-	-	261	2519	-	-	75
점도 / M_v [Pa*s*mol/kg]	0.0100	-	-	0.0025	0.0100	-	-	0.0025

[0248]

[0249] 실시예 9: 올레핀 없이 M73 SIMes 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4(100℃) [MU]	양[g]
NBR-6	34	30	75.00

반응 조건					
번호	촉매				온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 한 Ru [ppm]	[℃]
9	M73 SIMes	37.1	0.0500	67	22

분석 데이터	실시예 9	
	반응 시간[h]	
	0	24
M_v [kg/mol]	266	164
M_n [kg/mol]	73	60
PDI	3.6	2.8
점도 [mPa*s]	2599	895
점도 / M_v [Pa*s*mol/kg]	0.0098	0.0062

[0250]

[0251] 실시예 10*: 올레핀 없이 M73 SIPr 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양[g]
NBR-6	34	30	75.00

반응 조건					
번호	촉매				온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으 로 한 Ru [ppm]	[°C]
10*	M73 SIPr	41.3	0.0500	67	22

분석 데이터	실시예 10	
	반응 시간[h]	
	0	24
M_v [kg/mol]	266	124
M_n [kg/mol]	73	52
PDI	3.6	2.4
점도 [mPa*s]	2599	360
점도 / M_v [Pa*s*mol/kg]	0.0098	0.0029

[0252]

[0253] 실시예 11: 올레핀 없이 그럽스-호베이다 II 촉매를 사용한 경우의 NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양[g]
NBR-6	34	30	75.00

반응 조건					
번호	촉매				온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으 로 한 Ru [ppm]	[°C]
11	그럽스-호베이다 II	44.2	0.0500	67	22

분석 데이터	실시예 11	
	반응 시간[h]	
	0	24
M_v [kg/mol]	266	145
M_n [kg/mol]	73	56
PDI	3.6	2.6
점도 [mPa*s]	2599	662
점도 / M_v [Pa*s*mol/kg]	0.0098	0.0040

[0254]

[0255] 실시예 12* 내지 실시예 16*: 올레핀의 존재 하에서 M71 SIPr 또는 M73 SIPr 촉매 및 추가물을 사용한 경우의

NBR의 반응

고무			
명칭	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양[g]
NBR-3	34	30	75.00

번호	반응 조건								
	측매				공-올레핀		추가물		온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR을 기준으로 한 Ru [ppm]	유형	양 [phr]	유형	양 [phr]	[°C]
12*	M71 SIPr	5.42	0.0066	9	1-헥센	4	LiBr	1.8	22
13*	M73 SIPr	5.45	0.0066	9	1-헥센	4	Ti (OiPr) ₄	0.039	22
14*	M73 SIPr	10.9	0.0132	18	1-헥센	4	MgCl ₂	0.65	22
15*	M71 SIPr	5.42	0.0066	9	1-헥센	4	CaCl ₂	0.5	22
16*	M73 SIPr	10.9	0.0132	18	1-헥센	4	LiCl	0.65	22

[0256]

분석 데이터	실시에 12				실시에 13			
	반응 시간[h]				반응 시간[h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M _v [kg/mol]	273	59	51	50	273	84	82	81
M _n [kg/mol]	75	25	23	23	75	37	34	35
PDI	3.7	2.3	2.2	2.1	3.7	2.3	2.4	2.3
점도 [mPa*s]	2599	-	-	46	2599	-	-	126
점도 / M _v [Pa*s*mol/kg]	0.0098	-	-	0.0009	0.0098	-	-	0.0016

분석 데이터	실시에 14				실시에 15			
	반응 시간[h]				반응 시간[h]			
	0	1	3	24	0	1	3	24
M _v [kg/mol]	273	53	49	49	273	80	71	68
M _n [kg/mol]	75	23	21	23	75	37	33	32
PDI	3.7	2.2	2.4	2.1	3.7	2.1	2.1	2.1
점도 [mPa*s]	2599	-	-	46	2599	-	-	93
점도 / M _v [Pa*s*mol/kg]	0.0098	-	-	0.0009	0.0098	-	-	0.0014

[0257]

분석 데이터	실시에 16			
	반응 시간[h]			
	0	1	3	24
M _v [kg/mol]	273	40	28	22
M _n [kg/mol]	75	18	13	11
PDI	3.7	2.2	2.1	2.1
점도 [mPa*s]	2599	-	-	16
점도 / M _v [Pa*s*mol/kg]	0.0098	-	-	0.0007

[0258]

[0259] 실험 17*: 올레핀 없이 M73 SIPr 촉매를 사용한 경우의 HNBR의 반응

고무				
명칭	유형	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양[g]
HNBR	Therban 3467	34	68	50.20

반응 조건					
번호	촉매				온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR 을 기준으 로 한 Ru [ppm]	[°C]
17*	M73 SIPr	61.9	0.0750	151	100

분석 데이터	실시에 18	
	반응 시간[h]	
	0	24
M _v [kg/mol]	285	186
M _n [kg/mol]	83	71
PDI	3.4	2.6
점도 [mPa*s]	3719	1395
점도 / M _v [Pa*s*mol/kg]	0.0131	0.0075

[0260]

[0261] 실시에 18: 올레핀 없이 그럽스-호베이다 II 촉매를 사용한 경우의 HNBR의 반응

고무				
명칭	유형	ACN 함량 [중량%]	ML1+4 (100°C) [MU]	양[g]
HNBR	Therban 3467	34	68	50.20

반응 조건					
번호	촉매				온도
	유형	양 [mg]	양 [mmol]	NBR 을 기준으 로 한 Ru [ppm]	[°C]
18	그럽스-호베이다 II	66.3	0.0750	151	100

[0262]

[0263] 본 발명의 실시에 5a*, 5b*, 7a*, 7b*, 8a* 및 8b*는 1-헥센에 의한 니트릴 고무의 교차-복분해에서의 촉매 M71 SIPr, M73 SIPr 및 M74 SIPr의 사용이, 24시간의 반응 시간 후에, **본 발명이 아닌** 실시에 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 6a 및 6b(여기서는, 그럽스-II, 그럽스-호베이다, 잔 1B, M71 SIMes 및 M73SIMes 촉매가 사용되었음)보다 더 낮은 물질량(M_w 및 M_n)을 제공함을 나타낸다. 이러한 더 낮은 물질량은 9 ppm의 Ru 및 18 ppm의 Ru의 촉매 투입량 둘 모두를 사용하여 달성되었다.

[0264] 게다가, 니트릴 고무의 동일한 최종 물질량의 달성을 위하여, 본 발명의 촉매 M71 SIPr, M73 SIPr 및 M74 SIPr을 사용한 경우, 촉매 그럽스-II, 그럽스-호베이다, 잔 1B, M71 SIMes 및 M73SIMes와 비교할 때 루테늄의 양을 감소시키는 것이 가능한 것으로 나타났다. 고가의 귀금속의 양의 감소는 니트릴 고무의 교차-복분해의 더 경제적으로 실행가능한 수행을 가능하게 한다.

[0265] 실시에 9, 10* 및 11은, 67 ppm의 동일한 루테늄 투입량으로, (공-올레핀으로서 1-올레핀의 첨가 없이) 니트릴 고무의 자기-복분해를 위하여 본 발명의 M73 SIPr(실시에 10*)을 사용한 경우, 24시간의 반응 시간 후의 니트릴

고무의 **몰질량**(M_w 및 M_n)이, M73 SIMes(실시예 9) 및 그럽스-호베이다 II(실시예 11)를 사용한 경우보다 **더 낮**다는 것을 나타낸다. 실시예 10*는 본 발명의 촉매 M73 SIPr의 사용이 니트릴 고무의 복분해에 지금까지 사용된 촉매보다 루테늄의 **더 경제적인 사용**을 가능하게 한다는 것을 나타낸다.

[0266] 실시예 17*은 **부분 수소화 니트릴 고무의 자기-복분해**에서의 본 발명의 촉매 M73 SIPr의 사용이, 24시간 후에, 그럽스-호베이다 II 촉매(실시예 18)와 비교할 때, **더 낮은 몰질량**(M_w 및 M_n)을 제공함을 나타낸다. 본 발명의 촉매 M73 SIPr의 사용은 고가의 귀금속 루테늄의 **더 경제적인 사용**을 가능하게 한다.

[0267] **IV수소화**

[0268] 후속 수소화는 ARLANXEO Deutschland GmbH로부터의 NBR-8을 사용하여 수행하였는데, 이는 표 2에 열거된 특성을 갖는다.

[0269] **수소화에 대한 절차**

[0270] 건성 모노클로로벤젠(MCB)을 VWR로부터 구매하고, 입수된 그대로 사용하였다. 수소화 실험의 결과가 표 7에 요약되어 있다.

[0271] 수소화 1 내지 4*는 하기 조건 하에서 10 l 고압 반응기 내에서 수행하였다.

[0272] 용매: 모노클로로벤젠

[0273] 기재: NBR-8

[0274] 고체 농도: MCB 중 12 중량% NBR-8(518 g)

[0275] 반응기 온도: 137°C 내지 140°C

[0276] 반응 시간: 4 h

[0277] 촉매 로딩량: 0.2027 g(0.04 phr)

[0278] 수소 압력(p_{H_2}): 8.4 MPa

[0279] 교반기 속도: 600 rpm

[0280] NBR-8을 함유하는 중합체 용액을 격렬한 교반 하에서 H_2 (23°C, 2.0 MPa)로 3회 탈기한다. 반응기의 온도를 100°C로 그리고 H_2 압력을 60 bar로 상승시켰다. 촉매(0.2027 g)의 모노클로로벤젠 용액 50 g을 첨가하고, 압력을 8.4 MPa로 상승시켰으며, 한편 반응기 온도는 138°C로 조정하였다. 반응 동안 두 파라미터 모두 일정하게 유지하였다. 반응의 진행을 IR 분광법에 의해 니트릴 고무의 잔류 이중 결합 함량(RDB)을 측정함으로써 모니터링하였다. 수소 압력을 해제함으로써 반응은 4시간 후에 종료되었다.

표 7

수소화 실험의 개관

[0281]

번호	니트릴 고무			촉매			수소화 진행(RDB, 단위 [%])				
	유형	양 [g]	MCB 중 농도[중량%]	유형	양 [g]	양 [phr]	0 h	1 h	2 h	3 h	4 h
1	NBR-8	518	12	M73 SIMes	0.2027	0.04	10	43.5	28.7	22.1	17.6
2	NBR-8	518	12	M73 SIPr	0.2027	0.04	10	2.1	0.8	0.5	0.4
3	NBR-8	518	12	M71 SIMes	0.2027	0.04	10	1.5	0.4	-	-
4	NBR-8	518	12	M71 SIPr	0.2027	0.04	10	1.5	0.5	-	-

[0282] 상기에 제시된 실시예는, 촉매 M73 SIMes 및 M71 SIMes와 비교할 때 동등한 실험 조건 하에서 본 발명의 촉매 M73 SIPr 및 M71 SIPr의 경우 적어도 동일하게 우수하거나 심지어는 명백히 더 신속한 수소화 진행을 나타낸다.