

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-190030

(P2004-190030A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int.Cl.⁷

C08C 19/08

C08C 19/02

F I

C08C 19/08

C08C 19/02

テーマコード (参考)

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L 外国語出願 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2003-406953 (P2003-406953)

(22) 出願日 平成15年12月5日 (2003.12.5)

(31) 優先権主張番号 2413607

(32) 優先日 平成14年12月5日 (2002.12.5)

(33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(71) 出願人 397042034

バイエル・インコーポレーテッド

カナダ・オンタリオ エヌ7テイ 7エム

2・サーニア・バイダルストリートサウス

1265

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔

(74) 代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74) 代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74) 代理人 100122345

弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低分子量水素化ニトリルゴムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 コオレフィンが存在させない当業界にて既知のものよりも、分子量が低く分子量分布が狭い水素化ニトリルゴムポリマーの製造方法を提供する。

【解決手段】 場合により水素化された、水素化ニトリルゴムを、コオレフィンの不存在下にてニトリルブタジエンゴムを複分解し、次いで得られた複分解NBRを水素化することによって調製する。

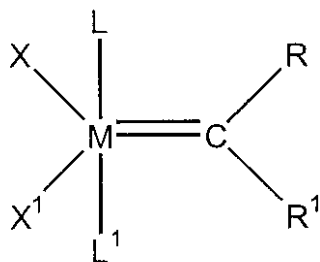
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) コオレフィンが存在せず、一般式 I、II、IIIまたはIV、

【化 1】



一般式 I

10

[式中、

MはOsまたはRuであり、

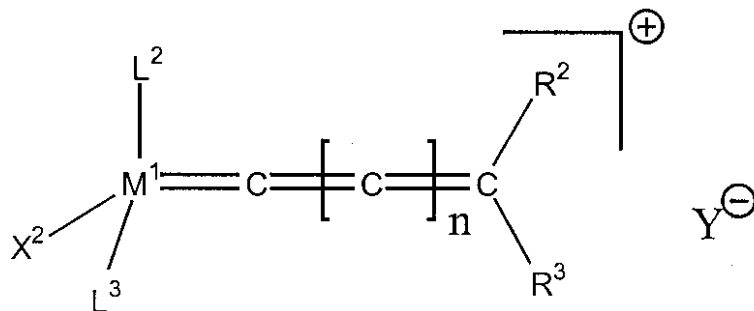
RおよびR¹は、独立して、水素またはC₂-C₂₀アルケニル、C₂-C₂₀アルキニル、C₁-C₂₀アルキル、アリール、C₁-C₂₀カルボキシレート、C₁-C₂₀アルコキシ、C₂-C₂₀アルケニルオキシ、C₂-C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂-C₂₀アルコキシカルボニル、C₁-C₂₀アルキルチオ、C₁-C₂₀アルキルスルホニルおよびC₁-C₂₀アルキルスルフィニルよりなる群から選ばれる炭化水素であり、

20

XおよびX¹は独立して任意のアニオン性配位子であり、

LおよびL¹は、独立して任意の中性配位子であるが、場合により、LおよびL¹は互いに結合して二座の中性配位子を形成してよい]

【化 2】



一般式 II

30

[式中、

M¹はOsまたはRuであり、

R²およびR³は、独立して、水素または炭化水素C₂-C₂₀アルケニル、C₂-C₂₀アルキニル、C₁-C₂₀アルキル、アリール、C₁-C₂₀カルボキシレート、C₁-C₂₀アルコキシ、C₂-C₂₀アルケニルオキシ、C₂-C₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂-C₂₀アルコキシカルボニル、C₁-C₂₀アルキルチオ、C₁-C₂₀アルキルスルホニルおよびC₁-C₂₀アルキルスルフィニルよりなる群から選ばれる炭化水素であり、

40

X²はアニオン性配位子であり、

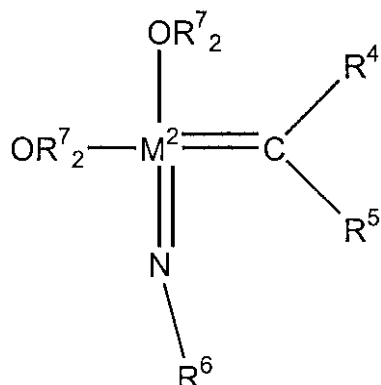
L²は中性のモノ-または多環式 結合配位子であり、

L³はホスフィン、スルホン化ホスフィン、フッ素化ホスフィン、3個までのアミノアルキル-、アンモニウムアルキル-、アルコキシアルキル-、アルコキシカルボニルアルキル-、ヒドロキシカルボニルアルキル-、ヒドロキシアルキル-またはケトアルキル-基を有する官能化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスフォナイト、ホスフィナミン、アルシン、スチベン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、チオ

50

エーテルおよびピリジンよりなる群から選ばれる配位子であり、
 Y^- は非配位アニオンであり、
 n は 0 ~ 5 の範囲の整数である]

【化 3】



一般式 III

10

[式中、

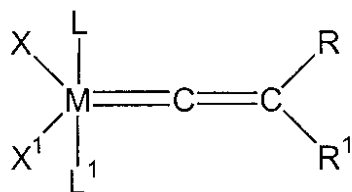
M^2 は Mo または W であり、

R^4 、 R^5 は、独立して、水素または C_2 - C_{20} アルケニル、 C_2 - C_{20} アルキニル、 C_1 - C_{20} アルキル、アリール、 C_1 - C_{20} カルボキシレート、 C_1 - C_{20} アルコキシ、 C_2 - C_{20} アルケニルオキシ、 C_2 - C_{20} アルキニルオキシ、アリールオキシ、 C_2 - C_{20} アルコキシカルボニル、 C_1 - C_{20} アルキルチオ、 C_1 - C_{20} アルキルスルホニルおよび C_1 - C_{20} アルキルスルフィニルよりなる群から選ばれる炭化水素であり、

20

R^6 および R^7 は独立して、非置換もしくは八口置換アルキル基、アリール基、アラルキル基またはこれらのケイ素含有類似物のいずれかから選択される]

【化 4】



一般式 IV

30

[式中、

M は Os または Ru であり、

R および R^1 は独立して、水素、置換もしくは非置換のアルキル、および置換もしくは非置換のアルキルよりなる群から選択され、

40

X および X^1 は独立して、任意のアニオン性配位子であり、

L および L^1 は独立して、任意の中性配位子である]

の化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下でニトリルゴムを反応させるステップ、

および任意に

(b) ステップ (a) の生成物を水素化するステップ

を含んで成る、場合により水素化された、ニトリルゴムの製造方法。

【請求項 2】

水素化を均一触媒条件下で行なう請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

50

均一接触還元をその場で、すなわちステップ (a) の生成物を単離せずに、行なう請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

ステップ (b) の前またはステップ (b) の間に、更なる水素化触媒を添加しない請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

複分解触媒が一般式 I の化合物 [式中、L および L¹ は独立して、トリアルキルホスフィン、イミダゾリジニリデンまたはイミダゾリジンよりなる群から選択される] である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

L または L¹ のいずれかがトリアルキルホスフィンであり、残りの配位子がイミダゾリジニリデンであり、X および X¹ が塩化物イオンであり、M がルテニウムである請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

ニトリルゴムに対する前記化合物の割合が 0.005 ~ 5 の範囲である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

モノクロロベンゼン、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランおよびシクロヘキサンよりなる群から選ばれる不活性溶媒中で製造を行なう請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

式：

【化 5】



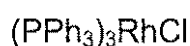
[式中、それぞれの R^δ は独立して C₁-C₈-アルキル基、C₄-C₈-シクロアルキル基、C₆-C₁₅-アリアル基および C₇-C₁₅-アララルキル基よりなる群から選択され、B はリン、ヒ素、イオウ、およびスルホキシド基 (S=0) よりなる群から選択され、X³ は水素およびアニオンよりなる群から選択され、l は 2、3 または 4 であり、m は 2 または 3 であり、n は 1、2 または 3 である]

の触媒を用いて水素化を行なう請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

水素化触媒が、

【化 6】



である請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

分子量 (M_w) が 20,000 ~ 250,000 の範囲であり、ムーニー粘度 (100 での ML 1+4) が 1 ~ 50 の範囲であり、MWD (多分散性指数) が 2.5 より小さい、場合により水素化されたニトリルゴム。

【請求項 12】

ムーニー粘度 (100 での ML 1+4) が 50 ~ 30 の範囲であり、少なくとも 1 種のフィラー、および任意に少なくとも 1 種の架橋剤を有する、少なくとも 1 種の、場合により水素化されたニトリルゴムポリマーを含んで成る高分子複合材料。

【請求項 13】

原料ポリマーのムーニー粘度 (100 での ML 1+4) が 50 より小さい請求項 12 に記載の高分子複合材料。

【請求項 14】

高分子複合材料が過酸化物系を含む請求項 12 または 13 に記載の高分子複合材料。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

ムーニー粘度(100 でのML 1+4)が50~30の範囲であり、少なくとも1種のフィラー、および任意に少なくとも1種の架橋剤を有する、少なくとも1種の、場合により水素化されたニトリルゴムポリマーを混合する請求項12~14のいずれかに記載の高分子複合材料の製造方法。

【請求項 16】

ムーニー粘度(100 でのML 1+4)が50~30の範囲であり、少なくとも1種のフィラー、および少なくとも1種の架橋剤を有する、少なくとも1種の、場合により水素化されたニトリルゴムポリマーを含む高分子複合材料をインジェクション成形する工程を含んで成る成形品の製造方法。

10

【請求項 17】

成形品がシール、ホース、ベアリングパッド、固定子、井戸先端シール、バルブプレート、ケーブル外装、ホイール、ロール、インスペースガasketまたはパイプシールである請求項16に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コオレフィンが存在させずに、当業界にて既知のものよりも、分子量が低く分子量分布が狭い水素化ニトリルゴムポリマーを製造する方法に関する。

本発明の別の側面では、本発明はムーニー粘度(100 でのML 1+4)が50~30の範囲であり、少なくとも1種のフィラー、および任意に少なくとも1種の架橋剤を有する、少なくとも1種の、場合により水素化されたニトリルゴムポリマーを含んで成る高分子複合材料に関する。

20

【背景技術】

【0002】

アクリロニトリル-ブタジエンゴム(ニトリルゴム、NBR、少なくとも一種の共役ジエン、少なくとも一種の不飽和ニトリルおよび更に任意のコモノマーから構成されるコポリマー)の選択的水素化によって製造される水素化ニトリルゴム(HNBR)は、非常に良好な耐熱性、優れた耐オゾン性と耐薬品性、および優れた耐油性を備えた特製ゴムである。高水準のゴムの機械的性質と相まって(とりわけ高い耐摩耗性)、HNBRが中でも自動車産業(シール、ホース、ベアリングパッド)、オイル産業(固定子、井戸先端シール、バルブプレート)、電気産業(ケーブル外装)、機械工学産業(ホイール、ロール)および造船産業(パイプシール、連結器)に広く普及してきたことは驚くに当たらない。

30

【0003】

市販されているHNBRは、ムーニー粘度は55~105の範囲であり、分子量は200,000~500,000g/molの範囲であり、多分散性は3.0より大きく、残基二重結合(RDB)含量は1~18%(IR分光法による)の範囲である。

HNBRの加工における制約は、比較的高いムーニー粘度である。基本的に、HNBRは分子量がより低くムーニー粘度がより低い場合、より良い加工性を有する。素練り(機械的破壊)や化学的手段(例えば、強酸の使用)によりポリマーの分子量を小さくする試みがなされて来たが、そのような方法は、ポリマー中へ官能基(例えばカルボン酸およびエステル基)を導入することとなったり、ポリマーのミクロ構造を変化させる結果となる不都合を有している。その結果、ポリマー特性に不利な変化が生じる。更に、この種のアプローチによると、本質的に、広い分子量分布をもつポリマーが生成する。

40

【0004】

低いムーニー粘度(<55)と改善された加工性を有しながら、現在入手可能なゴムと同様のミクロ構造を持つ水素化ニトリルゴムを、現在の技術を用いて製造することは困難である。NBRを水素化してHNBRを製造すると、原料ポリマーのムーニー粘度増加を生じる。このムーニー増加率(MIR)は一般に2程度であって、ポリマーグレード、水素化レベルおよび供給原料の性質に依存する。更に、NBR自体の製造に関連する制限は、HNBR供給原

50

料にとっての低粘度の範囲に影響する。現在のところ、最もムーニー粘度の低い市販製品の1つはTherban(登録商標) VP KA 8837 (Bayerより市販) [ムーニー粘度は55(100でのML 1+4)、RDBは18]である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

同時係属の出願PCT/CA02/00967、PCT/CA02/00966およびPCT/CA02/00965には、少なくとも1つのコオレフィンの存在下でニトリルゴムを反応させることを含んで成る、場合により水素化された、ニトリルゴムの製造方法が開示されている。本発明は、コオレフィンの不存在下でニトリルゴムを反応させることを含んで成る、場合により水素化された、ニトリルゴムの製造方法を開示する。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで我々は、当業界にて既知のものよりも分子量が低く分子量分布が狭い、場合により水素化された、水素化ニトリルゴムを、コオレフィンの不存在下にてニトリルブタジエンゴムを複分解し、次いで得られた複分解NBRを水素化することによって調製し得ることを見出した。本発明の方法は、分子量(M_w)が20,000~250,000の範囲であってムーニー粘度(100でのML 1+4)が1~50の範囲であり、MWD(多分散性指数)が2.6より小さい、場合により水素化された、ニトリルゴムの製造を可能とするものである。

【0007】

20

その一側面においては、本発明は、ムーニー粘度(100でのML 1+4)が50~30の範囲であり、残基二重結合(RDB)含量が1~18%(IR分光法による)、少なくとも1種のフィラー、および任意に少なくとも1種の架橋剤を有する、少なくとも1種の、場合により水素化された、ニトリルゴムポリマー(“NBR”または水素化された場合は“HNBR”)を含んで成る高分子複合材料に関する。NBRは全部または一部が水素化(“HNBR”)されていることが好ましい。特に本発明は、ムーニー粘度(100でのML 1+4)が50~30の範囲、好ましくは50より小さく、とりわけ45より小さい、少なくとも1種の、場合により水素化された、ニトリルゴムポリマーを含んで成る高分子複合材料に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

30

「ニトリルポリマー」の用語は、本明細書を通して用いるように、広義を有するよう意図され、少なくとも1種の共役ジエン、少なくとも1種のアルファ-ベータ-不飽和ニトリル、および任意に他の1または2以上の共重合性モノマーから誘導される繰り返し単位有するコポリマーを包含する。

共役ジエンは、任意の既知の共役ジエン、とりわけ C_4 - C_6 共役ジエンであってよい。好ましい共役ジエンは、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、2,3-ジメチルブタジエンおよびそれらの混合物である。更に好ましい C_4 - C_6 共役ジエンは、ブタジエン、イソプレンおよびそれらの混合物である。最も好ましい C_4 - C_6 共役ジエンはブタジエンである。

【0009】

不飽和のアルファ-ベータ-不飽和ニトリルは、任意の既知のアルファ-ベータ-不飽和ニトリル、とりわけ C_3 - C_5 アルファ-ベータ-不飽和ニトリルであってよい。好ましい C_3 - C_5 アルファ-ベータ-不飽和ニトリルは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルおよびそれらの混合物である。最も好ましい C_3 - C_5 、 - 不飽和ニトリルはアクリロニトリルである。

40

好ましくは、そのコポリマーは、1または2以上の共役ジエンから誘導される繰り返し単位を40~85重量パーセントの範囲と、1または2以上の不飽和ニトリルから誘導される繰り返し単位15~60重量パーセントの範囲を含んで成る。とりわけ、そのコポリマーは、1または2以上の共役ジエンから誘導される繰り返し単位を60~75重量パーセントの範囲と、1または2以上の不飽和ニトリルから誘導される繰り返し単位25~40重量パーセントの範囲を含んで成る。最も好ましくは、そのコポリマーは、1または2以上の共役ジエン

50

から誘導される繰り返し単位を60~70重量パーセントの範囲と、1または2以上の不飽和ニトリルから誘導される繰り返し単位30~40重量パーセントの範囲を含んで成る。

【0010】

場合により、そのコポリマーは、不飽和カルボン酸などのような1または2以上の共重合性モノマーから誘導される繰り返し単位を更に含んでよい。限定されるものではないが、適当な不飽和カルボン酸の例としては、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの混合物が挙げられる。1または2以上の共重合性モノマーから誘導される繰り返し単位は、ニトリルゴムのニトリルまたはジエン部分のいずれかと置換するが、前記数字を結果として100重量パーセントに調節する必要があることは当業者にとって明らかである。前記不飽和カルボン酸の場合、ニトリルゴムは該ゴムの1~10重量パーセントの範囲で(この量は共役ジオレフィンの相当量と置換する)1または2以上の不飽和カルボン酸から誘導される繰り返し単位を含むことが好ましい。これらのコモノマーが存在すると複分解反応が促進すると思われ、0~50の範囲の温度でその反応を行なうが可能となる。

10

【0011】

他の任意で好ましいモノマーは、不飽和モノまたはジ-カルボン酸またはその誘導體(例えばエステル、アミドなど)並びにそれらの混合物である。

本発明によれば、基体をまず複分解反応に付し、次いで、好ましいHNBRを所望する場合には、任意に水素化を行なう。

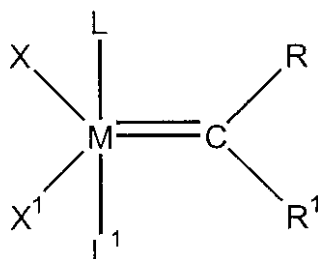
【0012】

20

複分解

一般式I、II、IIIまたはIV:

【化1】



30

一般式I

[式中、

MはOsまたはRuであり、

RおよびR¹は、独立して、水素またはC₂-C₂₀アルケニル、C₂-C₂₀アルキニル、C₁-C₂₀アルキル、アリーール、C₁-C₂₀カルボキシレート、C₁-C₂₀アルコキシ、C₂-C₂₀アルケニルオキシ、C₂-C₂₀アルキニルオキシ、アリーールオキシ、C₂-C₂₀アルコキシカルボニル、C₁-C₂₀アルキルチオ、C₁-C₂₀アルキルスルホニルおよびC₁-C₂₀アルキルスルフィニルよりなる群から選ばれる炭化水素であり、

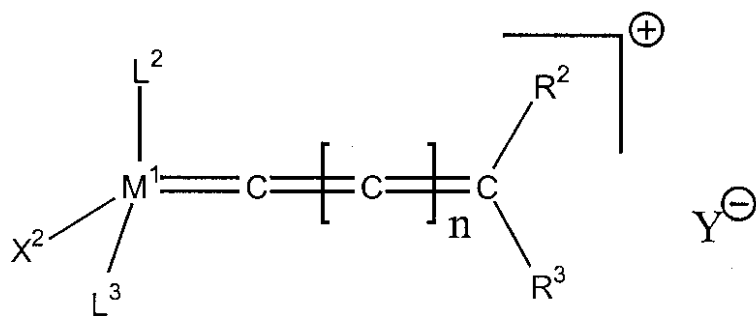
40

XおよびX¹は独立して任意のアニオン性配位子であり、

LおよびL¹は、独立して任意の中性配位子、例えばホスフィン、アミン、チオエーテル、イミダゾリジニリデン或いはイミダゾリジン、または任意の中性カルバイン(carbine)であるが、場合により、LおよびL¹は互いに結合して二座の中性配位子を形成してよい]

【0013】

【化2】



一般式 II

10

[式中、

M¹はOsまたはRuであり、

R²およびR³は、独立して、水素または炭化水素C₂-C₂₀アルケニル、C₂-C₂₀アルキニル、C₁-C₂₀アルキル、アリアル、C₁-C₂₀カルボキシレート、C₁-C₂₀アルコキシ、C₂-C₂₀アルケニルオキシ、C₂-C₂₀アルキニルオキシ、アリアルオキシ、C₂-C₂₀アルコキシカルボニル、C₁-C₂₀アルキルチオ、C₁-C₂₀アルキルスルホニルおよびC₁-C₂₀アルキルスルフィニルよりなる群から選ばれる炭化水素であり、

X²はアニオン性配位子であり、

20

L²は中性の結合配位子、限定されるものではないが好ましくはアレーン、置換アレーン、ヘテロアレーンであって、独立してモノ-または多環式であってよく、

L³はホスフィン、スルホン化ホスフィン、フッ素化ホスフィン、3個までのアミノアルキル-、アンモニウムアルキル-、アルコキシアルキル-、アルコキシカルボニルアルキル-、ヒドロキシカルボニルアルキル-、ヒドロキシアルキル-またはケトアルキル-基を有する官能化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスフォナイト、ホスフィナミン、アルシン、スチベン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、チオエーテルおよびピリジンよりなる群から選ばれる配位子であり、

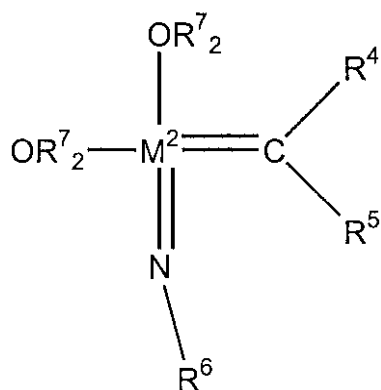
Y⁻は非配位アニオンであり、

nは0~5の範囲の整数である]

30

【0014】

【化3】



一般式 III

40

[式中、

M²はMoまたはWであり、

R⁴、R⁵は、独立して、水素またはC₂-C₂₀アルケニル、C₂-C₂₀アルキニル、C₁-C₂₀アルキル、アリアル、C₁-C₂₀カルボキシレート、C₁-C₂₀アルコキシ、C₂-C₂₀アルケニルオキシ、C₂-C₂₀アルキニルオキシ、アリアルオキシ、C₂-C₂₀アルコキシカルボニル、C₁-C₂₀アルキ

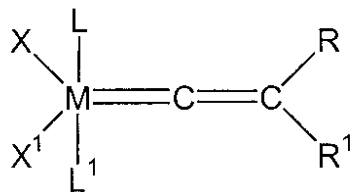
50

ルチオ、 C_1 - C_{20} アルキルスルホニルおよび C_1 - C_{20} アルキルスルフィニルよりなる群から選ばれる炭化水素であり、

R^6 および R^7 は独立して、非置換もしくはハロ置換アルキル基、アリール基、アラルキル基またはこれらのケイ素含有類似物のいずれかから選択される]

【0015】

【化4】



一般式 IV

10

[式中、

MはOsまたはRuであり、

Rおよび R^1 は独立して、水素、置換もしくは非置換のアルキル、および置換もしくは非置換のアルキルよりなる群から選択され、

Xおよび X^1 は独立して、任意のアニオン性配位子であり、

20

Lおよび L^1 は独立して、任意の中性配位子、例えばホスフィン、アミン、チオエーテル、イミダゾリジニリデン或いはイミダゾリジン、または任意の中性カルバイン (carbine) であるが、場合により、Lおよび L^1 は互いに結合して二座の中性配位子を形成してよい]

に相当する1または2以上の化合物の存在下で複分解反応を行う。

【0016】

一般式 I に相当する化合物が好ましい。一般式 I の化合物 [式中、Lおよび L^1 は独立して、トリアルキルホスフィン、イミダゾリジニリデンまたはイミダゾリジンよりなる群から選択され、Xおよび X^1 が塩化物イオンであり、Mがルテニウムである] が、更に一層好ましい。別の群の好ましい化合物は、第二世代Grubb触媒 (2^{nd} generation Grubb's catalysis) として知られる化合物、例えば1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン)-(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(フェニルメチレン)二塩化物である。

30

【0017】

化合物量は、当該化合物の性質および触媒活性に依存することになる。通常は、NBRに対する化合物の割合は0.005~5の範囲、好ましくは0.025~1の範囲、とりわけ0.1~0.5の範囲である。

【0018】

複分解反応は、いかなるコオレフィンも存在させずに行う。

複分解反応は、触媒を失活させず、そうでなくても反応を妨げない任意の適当な溶剤中に行ない得る。好ましい溶剤にはジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどが含まれるが、これらに限定されない。最も好ましい溶剤はモノクロロベンゼン (MCB) である。コオレフィンがそれ自体で溶剤 (例えば1-ヘキセン) として作用する特定の場合、それ以外の溶剤は必要がない。

40

【0019】

反応混合物中のNBR濃度は決定的なものではないが、例えば混合物の粘性が高過ぎて効率的に攪拌できない場合は、反応が妨げられないようにすべきである。好ましくは、NBR濃度は1~40重量%の範囲、とりわけ6~15重量%の範囲である。

複分解反応は、0~140 の範囲で行なうことが好ましく、いかなるモノマーも存在させずに20~100 の範囲で行なうことが好ましい。

50

【0020】

反応時間は接合剤濃度、用いる触媒量、反応を行なう温度を含む多数の因子に依存することになる。複分解は通常の条件下で最初の2時間以内に完結するのが通例である。複分解反応の進行は、標準的な分析技術、例えばGPC或いは溶液粘度によって監視し得る。本明細書を通じて参照する場合にはいつも、ポリマーの分子量分布はWaters 2690 分離モジュールおよびWaters 410 示差屈折計 (Waters Millenium ソフトウェアバージョン 3.05.01で作動) を用いてゲル透過クロマトグラフィ (GPC) により測定した。試料は、0.025% BHTで安定化したテトラヒドロフラン (THF) 中に溶解した。測定に用いたカラムは3連鎖混合-Bゲルカラム (Polymer Labs) であった。対照標準はポリスチレン標準 (American Polymer Standards Corp.) を用いた。

10

本発明の好ましい目的物は水素化ニトリルゴムである。これを相当するNBRから得る一方法は水素化である。

【0021】

水素化

複分解反応からの生成物の還元は、当業界に既知の標準的な還元技術を用いて達成し得る。例えば、ウィルキンソン触媒 (ウィルキンソン's 触媒) $\{(PPh_3)_3RhCl\}$ などのような当業者に既知の均一水素化触媒を使用し得る。

NBRの水素化方法は既知であり、本発明の水素化生成物の製造のために使用してもよい。ロジウム或いはチタンが一般に触媒として使用されるが、白金、イリジウム、パラジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、コバルトまたは銅も、金属の形態で、好ましくは金属化合物の形態で使用し得る (例えば、US 3,700,637; DE-PS 2,539,132; EP-A-134,023; DE-OS 35 41 689; DE-OS 35 40 918; EP-A 298 386; DE-OS 35 29 252; DE-OS 34 3 3 392; US 4,464,515; およびUS 4,503,196を参照)。

20

【0022】

均一相での水素化のために適当な触媒および溶剤は、以下に並びにGB 1558491 (Bayer AG) およびEP 471,250 (言及することにより、予め本明細書中に組み込まれる) に記載されている。それは本発明のために有用な水素化用の触媒および溶剤を限定することを意図するものではなく、単なる例示目的でこれらを提示するものである。

【0023】

選択的水素化はロジウム含有触媒を用いて達成し得る。好ましい触媒は、式：

30

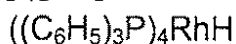
【化5】



[式中、 R^8 は C_1 - C_8 -アルキル基、 C_4 - C_8 -シクロアルキル基、 C_6 - C_{15} -アリール基または C_7 - C_{15} -アラルキル基であり、Bはリン、ヒ素、イオウ、またはスルホキシド基 $S=O$ 、 X^3 は水素またはアニオン、好ましくはハロゲン化物、とりわけ塩化物または臭化物イオン、1は2、3または4であり、mは2または3であり、nは1、2または3、好ましくは1または3である] のものである。好ましい触媒は、トリス-(トリフェニルホスフィン)-ロジウム(I)-塩化物、トリス(トリフェニルホスフィン)-ロジウム(III)-塩化物およびトリス-(ジメチルスルホキシド)-ロジウム(III)-塩化物、および式：

40

【化6】



のテトラキス-(トリフェニルホスフィン)-ロジウム水素化物、並びにトリフェニルホスフィン部分がトリシクロヘキシル-ホスフィン部分に置換された相当化合物である。触媒は、少量で使用可能である。ポリマー重量に基づき0.01~1.0重量%、好ましくは0.03~0.5重量%、とりわけ0.1~0.3重量%の範囲量が適当である。

【0024】

式：

【化7】



[式中、R、mおよびBは前記定義と同じであり、mは好ましくは3である]の配位子である共触媒を、前記触媒と共に用いることが知られている。好ましくは、Bはリンであり、R基は同一でも異なってもよい。このように、トリアリール、トリアルキル、トリシクロアルキル、ジアリールモノアルキル、ジアルキルモノアリールジアリールモノシクロアルキル、ジアルキルモノシクロアルキル、ジシクロアルキルモノアリールまたはジシクロアルキルモノアリール共触媒が使用可能である。共触媒配位子の例は、米国特許第4,631,315号に示されており、ここに言及することによりその開示内容を本明細書に組み入れる。好ましい共触媒配位子はトリフェニルホスフィンである。共触媒配位子は、コポリマー重量に基づき0.3~5重量%、とりわけ0.5~4重量%の範囲の量で使用することが好ましい。また共触媒に対するロジウム含有触媒化合物の重量比率は1:3~1:55の範囲が好ましく、より好ましくは1:5~1:45の範囲である。ゴム100重量部に対する共触媒の重量は、0.1~33が適当であり、より適当なのは0.5~20、好ましくは1~5、最も好ましくは2より大で5より小の範囲である。

10

【0025】

水素化は、その場で、即ち最初に複分解生成物を単離することを要さず、複分解処理が行なわれたのと同じの反応容器中で行なうのが有利で有り得る。水素化触媒を単に容器へ添加し、次いでこれを水素で処理してHNBRを製造する。

20

【0026】

本発明において水素化とは、出発ニトリルポリマー中に存在する残基二重結合(RDB)の好ましくは50%以上が水素化されたものと理解され、好ましくはRDBの90%以上を水素化し、より好ましくはRDBの95%以上を水素化し、最も好ましくはRDBの99%以上を水素化する。

【0027】

本発明の目的物を形作る低ムーニーのHNBRは、当業界にて既知の標準的な技術により特性評価し得る。例えば、ポリマーの分子量分布は、Waters 2690 分離モジュールおよびWaters 410 示差屈折計(Waters Millenium ソフトウェアバージョン 3.05.01で作動)を用いてゲル透過クロマトグラフィ(GPC)により測定した。試料は、0.025% BHTで安定化したテトラヒドロフラン(THF)中に溶解した。測定に用いたカラムは3連鎖混合-Bゲルカラム(Polymer Labs)であった。対照標準はポリスチレン標準(American Polymer Standards Corp.)を用いた。

30

ゴムのムーニー粘度は、ASTM試験D1646を用いて測定した。

【0028】

本発明の高分子複合材料は、少なくとも1種のフィラーを更に含有する。フィラーは、活性フィラー或いは不活性フィラー、またはそれらの混合物であってよい。フィラーはとりわけ、

- ・高分散シリカ：例えばケイ酸塩溶液の沈澱またはハロゲン化ケイ素の火炎加水分解によって調製され、比表面積が5~1000m²/gの範囲、一次粒子径が10~400nmの範囲のもの、同シリカは場合により、他の金属酸化物、例えばAl, Mg, Ca, Ba, Zn, ZrおよびTiとの金属酸化物との混合酸化物として存在してもよい；
- ・合成シリカ：例えばケイ酸アルミニウムおよびケイ酸マグネシウムやケイ酸カルシウムのようなアルカリ土類金属ケイ酸塩、BET比表面積が20~400m²/gの範囲、一次粒子径が10~400nmの範囲；
- ・天然ケイ酸塩：例えばカオリンおよび他の天然シリカ；
- ・ガラス繊維およびガラス繊維製品(マット類、押出品)またはガラス微粒子；
- ・金属酸化物、例えば酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウム；
- ・炭酸金属、例えば炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムおよび炭酸亜鉛；

40

50

- ・金属水酸化物、例えば水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム；
 - ・カーボンブラック；ここで使用されるカーボンブラックは、油煙法、ファーネス・ブラック法またはガスブラック法によって調製され、好ましくはBET (DIN 66 131) 比表面積が20~200m²/gの範囲であり、例えばSAF、ISAF、HAF、FEFまたはGPFカーボンブラックである；
 - ・ラバーゲル、特にポリブタジエン、ブタジエン/スチレン共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体およびポリクロロプレンをベースとするもの；
- またはこれらの混合物であってよい。

【0029】

好ましい無機フィラーの例には、シリカ、ケイ酸塩、クレー、例えばベントナイト、石膏、アルミナ、二酸化チタン、タルク、これらの混合物などが包含される。これらの無機粒子はその表面に水酸基を有しており、粒子を親水性および疎油性にする。これにより、フィラー粒子とゴム間に良好な相互作用を達成する困難性が助長される。多くの目的のため、好ましい無機物はシリカ、とりわけケイ酸塩ナトリウムの二酸化炭素沈澱により製造されるシリカである。粒子本発明に従う使用に適した乾式無定形シリカは、平均凝集粒度が1~100ミクロンの範囲であってよく、好ましくは10~50ミクロン、最も好ましくは10~25ミクロンの範囲である。凝集粒子の10容積%以下が5ミクロンより小さいか50ミクロンより大きい粒度であることが好ましい。また、適当な無定形の乾式シリカは通常、DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131に準じて測定されるBET表面積が50~450m²/gの範囲であり、DIN 53601に準じて測定されるDBP吸収が150~400g/シリカ100gの範囲であり、DIN ISO 787/11に準じて測定される乾燥減量が0~10重量%の範囲である。適当なシリカフィラーは、商標名HiSil (登録商標) 210、HiSil (登録商標) 233およびHiSil (登録商標) 243の商標名 (PPG Industries Inc) で市販されている。また、Vulkasil (登録商標) SおよびVulkasil (登録商標) N (Bayer AG) も適当である。

【0030】

カーボンブラックをフィラーとして使用すると有利であることが多い。カーボンブラックは通常、高分子複合材料中に20~200重量部、好ましくは30~150重量部、とりわけ40~100重量部の範囲の量で存在する。更に、カーボンブラックと無機フィラーを本発明の高分子複合材料中で組み合わせて使用すると有利な場合がある。この組み合わせでは、無機フィラーのカーボンブラックに対する比率は、通常、0.05~20の範囲であり、好ましくは0.1~10の範囲である。

【0031】

本発明の高分子複合材料は、更に1または2以上の架橋剤または硬化系を場合により含有する。本発明では特定の硬化系に限定されないが、過酸化物硬化系が好ましい。また、本発明では特定の過酸化物硬化系に限定されない。例えば、無機または有機過酸化物が適当である。好ましいものは、有機過酸化物、例えばジアルキル過酸化物、ケタール過酸化物、アラルキル過酸化物、過酸化物エーテル、過酸化物エステル、例えばジ-tert.-ブチルペルオキシド、ビス-(tert.-ブチルペルオキシイソプロピル)-ベンゼン、ジジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert.-ブチルペルオキシ)-ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert.-ブチルペルオキシ)-ヘキサン-(3)、1,1-ビス-(tert.-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン、ベンゾイルペルオキシド、tert.-ブチルクミルペルオキシドおよびtert.-ブチルペルベンゾエートである。高分子複合材料中の過酸化物量は、通常、1~10phr (= per hundred rubber) の範囲であり、好ましくは4~8phrである。通常、引き続き100~200、好ましくは130~180の範囲の温度で硬化を行なう。過酸化物をポリマー結合形態にて適用することが有利な場合がある。適当な系として、例えばPoly dispersion T(VC)D40P (Rhein Chemie Rheinau GmbH, D) (=ポリマー結合性ジ-tert.-ブチルペルオキシ-イソプロピルベンゼン) などが市販されている。

【0032】

本発明によるゴム組成物は、例えば反応促進剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、抗酸化剤、起泡剤 (foaming agents)、老化防止剤、熱安定剤、光安定剤、オゾン安定剤、加工助

剤、可塑剤、粘着性付与剤、発泡剤 (blowing agents)、染料、顔料、ワックス、増量剤、有機酸、抑制剤、金属酸化物、および活性剤、例えばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオールなど、ゴム業界で既知のゴム用助剤製品を更に含有してよい。ゴム助剤は通常量で使用されるが、とりわけ目的とする用途に依存する。通常量は、例えばゴムに対して0.1~50wt.%である。好ましくは、該組成物は、0.1~20phrの範囲の有機脂肪酸、好ましくは分子中に1個、2個またはそれ以上の炭素二重結合を有する不飽和脂肪酸(より好ましくは、少なくとも1つの共役炭素-炭素二重結合を分子中に有する共役ジエン酸を10重量%またはそれ以上含むもの)を助剤として含有する。これらの脂肪酸は8~22個、より好ましくは12~18個の範囲の炭素原子を有することが好ましい。具体例には、ステアリン酸、パルミチン酸およびオレイン酸、並びにそれらのカルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩が含まれる。該組成物は、5~50phrの範囲のアクリレート助剤として含むことが好ましい。適当なアクリレートはEP-A1-0 319 320(特に、第3頁、第16~35行)、US-5 208 294(特に、第2カラム、第25~40行)およびUS-4 983 678(特に、第2カラム、第45~62行)にて知られるものである。特に、アクリル酸亜鉛、ジアクリル酸亜鉛或いはジメタクリル酸亜鉛、または液体アクリレート、例えばトリメチロールプロパントリメタクリレート(TRIM)、ブタンジオールジメタクリレート(BDMA)およびエチレングリコールジメタクリレート(EDMA)に言及がなされる。種々のアクリレートおよび/またはその金属塩を組み合わせると有利である場合がある。アクリル酸金属をスコーチ防止剤、例えば立体障害フェノール(例えばメチル置換アミノアルキルフェノール、とりわけ2,6-ジ-tert.-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール)と組み合わせると特に有利である場合が多い。

10

20

30

40

50

【0033】

最終高分子複合材料の成分を、適切には高温(25~200であってよい)で混合する。混合時間は通例1時間を越えず、2~30分の範囲の時間で通常は十分である。混合は、バンバリーミキサー、またはホーク(Haake)或いはブラベンダー小型密閉式ミキサーなどの密閉式ミキサー中に行なうのが適当である。2ロールミルミキサーも添加剤のエラストマー中への良好な分散を与える。押出機も良好な混合を与え、より短い混合時間で済む。2またはそれ以上の段階で混合を行なうことが可能であり、混合を種々の装置で行なうこと、例えば一段階を密閉式ミキサー中で、一段階を押出機中に行なうことができる。しかし、混合中に望ましくない予備架橋(=スコーチ)が生じないように注意すべきである。配合および加硫に関しては、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, p. 66 et seq.(配合)およびVol. 17, p. 666 et seq.(加硫)も参照。

【0034】

本発明の高分子複合材料は低粘度であるため、高分子複合材料をインジェクション成形技術によって加工することが理想的に適しているが、これに限定されない。高分子複合材料は、トランスファー成形、圧縮成形または液体インジェクション成形にとっても有益で有り得る。架橋系を含有する該高分子複合材料は、通常のインジェクション成形に採り入れるのが通例であり、高温(約160~230)型中へ注入され、そこで高分子複合材料組成物および金型温度に応じて架橋/加硫が起こる。

【0035】

本発明の高分子複合材料は、例えばインジェクション成形技術によって製造される、シール、ホース、ベアリングパッド、固定子、井戸先端シール、バルブプレート、ケーブル外装、ホイール、ロール、パイプシール、インスペースガasketまたはフットウェア部品などの成形品の製造に極めて好適である。

【実施例】

【0036】

実施例1~2

トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリド(ウィルキンソン水素化触媒)、1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)-ルテニウム(フェニルメチレン)二塩化物(Grubbs 第二世代複分解触媒

)。トリフェニルホスフィン (TPP) およびモノクロロベンゼン (MCB) は、それぞれJMI, Materia Inc.、Elf AtochemおよびPPGから購入し、そのまま使用した。

【0037】

複分解

下記条件下にて、複分解反応を1Lのガラスボトル中で行なった。

接合剤濃度	6wt. %	
工業用シェーカー上でボトルを震とうした。		
反応温度	25	
触媒量 (Grubb)	0.05 phr	10
溶媒	モノクロロベンゼン	
基体		

・実施例1：アクリロニトリル含量が34wt%、ムーニー粘度ML(1+4)(100での)が29単位のブタジエン-アクリロニトリルのランダム共重合体

・実施例2：アクリロニトリル含量が21wt%、ブチルアクリレート含量が32wt%、ムーニー粘度ML(1+4)(100での)が29単位のブタジエン-アクリロニトリルのランダム三元重合体

【0038】

6%接合剤溶液を含むガラスボトル中へ、第二世代触媒を含有するモノクロロベンゼン溶液15mLを添加した。次に、ボトルを窒素パージし、蓋をし、周囲条件下で24時間震とうした。 20

【0039】

水素化

下記条件下で水素化反応を行った。

接合剤の固形分濃度	6%	
H ₂ (ガス)圧力	1200 psi	
攪拌速度	600 rpm	
反応器温度	138	
触媒量 (ウィルキンソン)	0.08 phr	30
トリフェニルホスフィン	1 phr	
溶媒	モノクロロベンゼン	

【0040】

十分な攪拌下で、複分解反応からの接合剤をH₂(100 psi)で3度脱気した。反応器の温度を130に昇温し、ウィルキンソン触媒とトリフェニルホスフィンを含有するモノクロロベンゼン溶液60mLを反応器中へ添加した。温度を138に上昇させ、反応中一定に保持した。水素化反応は、IR分光法を用い様々な間隔で残基二重結合(RDB)レベルを測定することにより監視した。

【0041】

或いは、ルテニウム複分解触媒をポリマー水素化のために用いることができる。このようなその場(in situ)での方法で、複分解触媒を水素で処理し、水素化触媒として機能し得る化合物へ転換する。 40

【0042】

実施例1：詳細

基体1(コポリマー)75gを1175gのMCB(6wt.-%固形分)中へ溶解した。次に接合剤を乾燥窒素でパージした。他の実験の詳細は表1中に示す。

【0043】

実施例2：詳細

基体2(ターポリマー)75gを1175gのMCB(6wt.-%固形分)中へ溶解した。次に接合剤を乾燥窒素でパージした。他の実験の詳細は表1中に示す。 50

【 0 0 4 4 】

【 表 1 】

粗NBRポリマーの特性概要

	NBR共重合体	NBR三元重合体	実施例1*の生成物	実施例2*の生成物
Grubb量	N/A	N/A	0.025	0.005
ML(100℃での1+4)	28	27	19	13
粘度(cP)	38	136	20	30
Mn	77000	50000	75000	47000
Mw	253000	308000	185000	119000
PDI	3.3	4.1	2.4	2.5

10

【 0 0 4 5 】

*水素化前

【 0 0 4 6 】

【 表 2 】

粗HNBRポリマーの特性概要

	水素化後の実施例1の生成物	Therban (登録商標) A3406 (比較として)
ML (100℃での1+4)	43	60
Mn	74000	101000
Mw	187000	284000
PDI	2.5	2.8
RDB (IRによる)	<0.9%	<0.9%

20

【 0 0 4 7 】

実施例3～4：配合および過酸化物処方での物理試験

高分子複合材料を開放形ロール機で混合した。別々の混合ステップで、硬化剤を低温の開放形ロール機へ添加した。この評価で使用した配合物は、簡略化した過酸化物処方に基づくものである。

カーボンブラック N 660 Sterling-V (Cabot Tire Blacksから市販)

30

Maglite (登録商標) D はMgO (C.P. Hallから市販) である。

Naugard (登録商標) 445 はジフェニルアミン (Uniroyal Chemicalから市販) である。

Plasthall TOTM はトリオクチルトリメリテート (C.P. Hallから市販) である。

Vulkanox (登録商標) ZMB-2/C5 は4-および5-メチル-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩 (Bayer AGから市販) である。

DIAC #7 はトリアリールイソシアヌレート (DuPont Dow Elastomersから市販) である。

Vulcup 40KE は2,2'-ビス (tert-ブチルペルオキシ ジ-イソプロピルベンゼン) (Harwick Standardから市販) である。

40

【 0 0 4 8 】

【表 3】

過酸化物の硬化配合処方

実施例	3	4
Therban (登録商標) A3406 (比較用)		100
水素化後の実施例 1 の生成物	100	
カーボンブラック (N660 Sterling-V)	50	50
Maglite (登録商標) D	3	3
Naugard (登録商標) 445	1	1
Vulkanox (登録商標) ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0.4	0.4
酸化亜鉛 (Kadox (登録商標) 920)	3	3
グレード PC 216		
Diak #7	1.5	1.5
Vulcup 40KE	7.5	7.5

10

【0049】

高分子複合材料特性

表 4 には、実施例 3 および 4 の高分子複合材料の特性概要が示されている。実施例 4 は比較用である。MDR硬化特性は 1.7Hz で、1° アーク、180、30分、100dNm であった。

【0050】

【表 4】

高分子複合材料の特性概要

実施例	3	4
ムーニー (100°C での ML 1+4)		
- 原料ポリマー	43	60
- 高分子複合材料	74	94
MH (dN.m)	49.9	53.5
ML (dN.m)	1.9	3.1
デルタ トルク : MH-ML (dN.m)	48.1	50.4
100%モジュラス (Mpa)	7.7	8.4
ショアー硬度 A	68	67
極限引張応力 (Ultimate Tensile) (Mpa)	24.2	25.9
破断点伸び (%)	248	233
150°C/70h後の圧縮永久歪み (%)	21.4	21.3

20

30

【0051】

表 4 から、高分子複合材料 3 で用いた低ムーニー HNBR の分子量 (Mw) が Therban (登録商標) A3406 のものの僅か 66% であるにも拘らず、物理特性は非常に良好なままであることが明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者 クリストファー・エム・オン

カナダ、エヌ6エイチ・5シー9、オンタリオ、ロンドン、プラウドフット・レイン1560番、
ナンバー1104

(72)発明者 フレデリック・ゲリン

カナダ、エヌ0エヌ・1アール0、オンタリオ、ペトロリア、ウェリントン・ストリート520番

(72)発明者 シャロン・エックス・グオ

カナダ、エヌ5エイ・6エックス9、オンタリオ、ストラトフォード、ディクソン・ロード71番

Fターム(参考) 4J100 AM01Q AM02Q AS01P AS02P AS03P AS04P CA04 CA31 DA01 DA05

DA09 HA04 HA51 HB02 HC88 HC90 HD01 HD22 HE14 HE41

JA15 JA28

【外国語明細書】

Process for the Preparation of Low Molecular Weight Hydrogenated Nitrile Rubber

Field of the Invention.

5 The present invention relates to a process for the production of hydrogenated nitrile rubber polymers having lower molecular weights and narrower molecular weight distributions than those known in the art in the absence of a co-(olefin).

 In another one of its aspects, the present invention relates to polymer
10 composites comprising at least one, optionally hydrogenated, nitrile rubber polymer having a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) in the range of from 50-30, at least one filler and optionally at least one cross-linking agent.

Background of the Invention

15 Hydrogenated nitrile rubber (HNBR), prepared by the selective hydrogenation of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber; NBR, a copolymer comprising at least one conjugated diene, at least one unsaturated nitrile and optionally further comonomers), is a specialty rubber which has very good heat resistance, excellent ozone and chemical resistance, and excellent
20 oil resistance. Coupled with the high level of mechanical properties of the rubber (in particular the high resistance to abrasion) it is not surprising that HNBR has found widespread use in the automotive (seals, hoses, bearing pads) oil (stators, well head seals, valve plates), electrical (cable sheathing), mechanical engineering (wheels, rollers) and shipbuilding (pipe seals,
25 couplings) industries, amongst others.

 Commercially available HNBR has a Mooney viscosity in the range of from 55 to 105, a molecular weight in the range of from 200,000 to 500,000 g/mol, a polydispersity greater than 3.0 and a residual double bond (RDB) content in the range of from 1 to 18% (by IR spectroscopy).

30 One limitation in processing HNBR is the relatively high Mooney Viscosity. In principle, HNBR having a lower molecular weight and lower

Mooney viscosity would have better processability. Attempts have been made to reduce the molecular weight of the polymer by mastication (mechanical breakdown) and by chemical means (for example, using strong acid), but such methods have the disadvantages that they result in the introduction of functional groups (such as carboxylic acid and ester groups) into the polymer, and the altering of the microstructure of the polymer. This results in disadvantageous changes in the properties of the polymer. In addition, these types of approaches, by their very nature, produce polymers having a broad molecular weight distribution.

10 A hydrogenated nitrile rubber having a low Mooney (<55) and improved processability, but which has the same microstructure as those rubbers which are currently available, is difficult to manufacture using current technologies. The hydrogenation of NBR to produce HNBR results in an increase in the Mooney viscosity of the raw polymer. This Mooney Increase Ratio (MIR) is generally around 2, depending upon the polymer grade, hydrogenation level and nature of the feedstock. Furthermore, limitations associated with the production of NBR itself dictate the low viscosity range for the HNBR feedstock. Currently, one of the lowest Mooney viscosity products available is Therban® VP KA 8837 (available from Bayer), which has a Mooney viscosity of 20 55 (ML 1+4 @ 100°C) and a RDB of 18%.

Co-pending applications PCT/CA02/00967, PCT/CA02/00966 and PCT/CA02/00965 disclose a process for the preparation of a, optionally hydrogenated, nitrile rubber comprising reacting a nitrile rubber in the presence of at least one co-olefin. The present invention discloses a process for the preparation of a, optionally hydrogenated, nitrile rubber comprising reacting a nitrile rubber in the absence of a co-olefin.

Summary of the Invention

30 We have now discovered that, optionally hydrogenated, nitrile rubber having lower molecular weights and narrower molecular weight distributions than those known in the art can be prepared by the metathesis of nitrile

butadiene rubber in the absence of a co-(olefin), followed by hydrogenation of the resulting metathesised NBR. The inventive process is capable of producing a, optionally hydrogenated, nitrile rubber having a molecular weight (M_w) in the range of from 20,000 to 250,000, a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100 deg. C) of in the range of from 1 to 50, and a MWD (or polydispersity index) of less than 2.6.

In one of its aspects, the present invention relates to a polymer composite comprising at least one, optionally hydrogenated, nitrile rubber polymer ("NBR" or "HNBR" if hydrogenated) having a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) in the range of from 50-30 and a residual double bond (RDB) content in the range of from 1 to 18% (by IR spectroscopy), at least one filler and optionally at least one cross-linking agent. It is preferred that the NBR is fully or partially hydrogenated ("HNBR"). In particular, the invention relates to polymer composites comprising at least one, optionally hydrogenated, nitrile rubber polymer having a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) in the range of 50-30, preferably below 50, more preferably below 45.

Description of the Invention

As used throughout this specification, the term "nitrile polymer" is intended to have a broad meaning and is meant to encompass a copolymer having repeating units derived from at least one conjugated diene, at least one alpha-beta-unsaturated nitrile and optionally further one or more copolymerizable monomers.

The conjugated diene may be any known conjugated diene, in particular a C_4 - C_6 conjugated diene. Preferred conjugated dienes are butadiene, isoprene, piperylene, 2,3-dimethyl butadiene and mixtures thereof. Even more preferred C_4 - C_6 conjugated dienes are butadiene, isoprene and mixtures thereof. The most preferred C_4 - C_6 conjugated diene is butadiene.

The unsaturated alpha-beta-unsaturated nitrile may be any known alpha-beta-unsaturated nitrile, in particular a C_3 - C_5 alpha-beta-unsaturated nitrile. Preferred C_3 - C_5 alpha-beta-unsaturated nitriles are acrylonitrile,

methacrylonitrile, ethacrylonitrile and mixtures thereof. The most preferred C₃-C₅ α,β-unsaturated nitrile is acrylonitrile.

Preferably, the copolymer comprises in the range of from 40 to 85 weight percent of repeating units derived from one or more conjugated dienes and in the range of from 15 to 60 weight percent of repeating units derived from one or more unsaturated nitriles. More preferably, the copolymer comprises in the range of from 60 to 75 weight percent of repeating units derived from one or more conjugated dienes and in the range of from 25 to 40 weight percent of repeating units derived from one or more unsaturated nitriles. Most preferably, the copolymer comprises in the range of from 60 to 70 weight percent of repeating units derived from one or more conjugated dienes and in the range of from 30 to 40 weight percent of repeating units derived from one or more unsaturated nitriles.

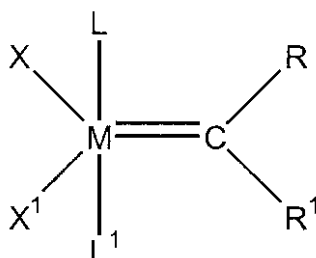
Optionally, the copolymer may further comprise repeating units derived from one or more copolymerizable monomers, such as unsaturated carboxylic acids. Non-limiting examples of suitable unsaturated carboxylic acids are fumaric acid, maleic acid, acrylic acid, methacrylic acid and mixtures thereof. Repeating units derived from one or more copolymerizable monomers will replace either the nitrile or the diene portion of the nitrile rubber and it will be apparent to the skilled in the art that the above mentioned figures will have to be adjusted to result in 100 weight percent. In case of the mentioned unsaturated carboxylic acids, the nitrile rubber preferably comprises repeating units derived from one or more unsaturated carboxylic acids in the range of from 1 to 10 weight percent of the rubber, with this amount displacing a corresponding amount of the conjugated diolefin. The presence of these comonomers seems to enhance the metathesis reaction and allows to conduct said reaction at temperatures in the range of from 0-50 °C.

Other preferred optionally further monomers are unsaturated mono- or di-carboxylic acids or derivatives thereof (e.g., esters, amides and the like) including mixtures thereof.

According to the invention the substrate is first subject to a metathesis reaction and then optionally hydrogenated if the preferred HNBR is desired.

Metathesis

5 The metathesis reaction is conducted in the presence of one or more compounds of the general formulas I, II, III or IV,



Formula I

wherein

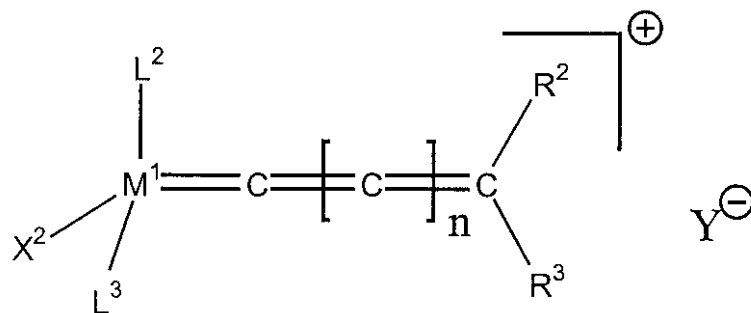
10 M is Os or Ru,

R and R¹ are, independently, hydrogen or a hydrocarbon selected from the group consisting of C₂-C₂₀ alkenyl, C₂-C₂₀ alkynyl, C₁-C₂₀ alkyl, aryl, C₁-C₂₀ carboxylate, C₁-C₂₀ alkoxy, C₂-C₂₀ alkenyloxy, C₂-C₂₀ alkynyloxy, aryloxy, C₂-C₂₀ alkoxy carbonyl, C₁-C₂₀ alkylthio, C₁-C₂₀ alkylsulfonyl and C₁-C₂₀ alkylsulfinyl,

15 X and X¹ are independently any anionic ligand,

L and L¹ are independently any neutral ligand, such as phosphines, amines, thioethers, imidazolidinylidenes or imidazolidines or any neutral carbene, optionally, L and L¹ can be linked to one another to form a bidentate neutral ligand;

20



Formula II

wherein

M^1 is Os or Ru,

R^2 and R^3 are, independently, hydrogen or a hydrocarbon selected from the group consisting of C_2 - C_{20} alkenyl, C_2 - C_{20} alkynyl, C_1 - C_{20} alkyl, aryl, C_1 - C_{20} carboxylate, C_1 - C_{20} alkoxy, C_2 - C_{20} alkenyloxy, C_2 - C_{20} alkynyloxy, aryloxy, C_2 - C_{20} alkoxy carbonyl, C_1 - C_{20} alkylthio, C_1 - C_{20} alkylsulfonyl and C_1 - C_{20} alkylsulfinyl,

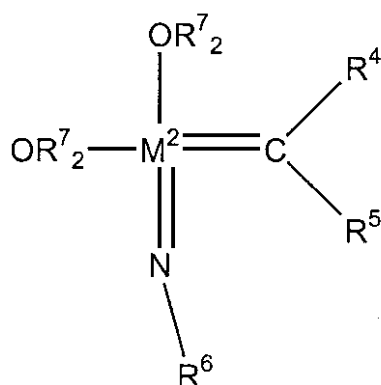
X^2 is an anionic ligand,

L^2 is a neutral π -bonded ligand, preferably but not limited to arene, substituted arene, heteroarene, independent of whether they are mono- or polycyclic,

L^3 is a ligand selected from the group consisting of phosphines, sulfonated phosphines, fluorinated phosphines, functionalized phosphines bearing up to three aminoalkyl-, ammoniumalkyl-, alkoxyalkyl-, alkoxy carbonylalkyl-, hydroxycarbonylalkyl-, hydroxyalkyl- or ketoalkyl- groups, phosphites, phosphinites, phosphonites, phosphinamines, arsines, stibenes, ethers, amines, amides, imines, sulfoxides, thioethers and pyridines;

Y^- is a non-coordinating anion,

n is an integer in the range of from 0 to 5;



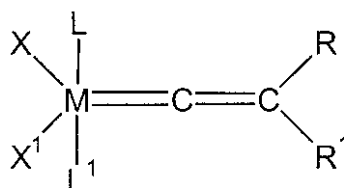
Formula III

wherein

M^2 is Mo or W,

R^4 , R^5 are, independently, hydrogen or a hydrocarbon selected from the group consisting of C_2 - C_{20} alkenyl, C_2 - C_{20} alkynyl, C_1 - C_{20} alkyl, aryl, C_1 - C_{20} carboxylate, C_1 - C_{20} alkoxy, C_2 - C_{20} alkenyloxy, C_2 - C_{20} alkynyloxy, aryloxy, C_2 - C_{20} alkoxy carbonyl, C_1 - C_{20} alkylthio, C_1 - C_{20} alkylsulfonyl and C_1 - C_{20} alkylsulfinyl,

R^6 and R^7 are independently selected from any unsubstituted or halo-substituted alkyl, aryl, aralkyl groups or silicon-containing analogs thereof;



Formula IV

wherein

M is Os or Ru,

R and R^1 are independently selected from the group consisting of hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, and substituted or unsubstituted alkyl,

X and X^1 are independently any anionic ligand, and

L and L¹ are independently any neutral ligand, such as phosphines, amines, thioethers, imidazolidinylidenes or imidazolidines or any neutral carbene, optionally, L and L¹ can be linked to one another to form a bidentate neutral ligand.

5 Compounds of Formula I are preferred. Compounds of Formula I wherein L and L¹ are independently selected from the group consisting of trialkylphosphines, imidazolidinylidenes or imidazolidines X and X¹ are chloride ions and M is Ruthenium are even more preferred. Another group of preferred compounds are compounds known as 2nd generation Grubb's catalysts, such
10 as 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)-(tricyclohexylphosphine)ruthenium(phenylmethylene) dichloride.

The amount of compounds will depend upon the nature and catalytic activity of the compound(s) in question. Typically, the ratio of compound(s) to NBR is in the range of from 0.005 to 5, preferably in the range of from 0.025 to
15 1 and, more preferably, in the range of from 0.1 to 0.5.

The metathesis reaction is carried out in the absence of any co-olefin.

The metathesis reaction can be carried out in any suitable solvent which does not inactivate the catalyst or otherwise interfere with the reaction. Preferred solvents include, but are not limited to, dichloromethane, benzene,
20 toluene, tetrahydrofuran, methyl ethyl ketone, cyclohexane and the like. The most preferred solvent is monochlorobenzene (MCB). In certain cases the co-olefin can itself act as a solvent (for example, 1-hexene), in which case no other solvent is necessary.

The concentration of NBR in the reaction mixture is not critical but,
25 obviously, should be such that the reaction is not hampered if the mixture is too viscous to be stirred efficiently, for example. Preferably, the concentration of NBR is in the range of from 1 to 40% by weight, most preferably in the range of from 6 to 15 wt.%.

The metathesis reaction is preferably carried out at a temperature in the
30 range of from 0 to 140°C; in the absence of any co-monomers preferably in the range of from 20 to 100°C.

The reaction time will depend upon a number of factors, including cement concentration, amount of catalyst used and the temperature at which the reaction is performed. The metathesis is usually complete within the first two hours under typical conditions. The progress of the metathesis reaction
5 may be monitored by standard analytical techniques, for example using GPC or solution viscosity. Whenever referenced throughout the specification the molecular weight distribution of the polymer was determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Waters 2690 Separation Module and a Waters
10 410 Differential Refractometer running Waters Millenium software version 3.05.01. Samples were dissolved in tetrahydrofuran (THF) stabilized with 0.025% BHT. The columns used for the determination were three sequential mixed-B gel columns from Polymer Labs. Reference Standards used were polystyrene standards from American Polymer Standards Corp.

A preferred object of the invention are hydrogenated nitrile rubbers.
15 One way of obtaining those from the corresponding NBR is hydrogenation.

Hydrogenation

Reduction of the product from the metathesis reaction can be effected using standard reduction techniques known in the art. For example,
20 homogeneous hydrogenation catalysts known to those of skill in the art, such as Wilkinson's catalyst $\{(PPh_3)_3RhCl\}$ and the like can be used.

Processes for the hydrogenation of NBR are known and may also be used for the production of the hydrogenation products according to the invention. Rhodium or titanium is generally used as the catalyst, although
25 platinum, iridium, palladium, rhenium, ruthenium, osmium, cobalt or copper in the form of the metals, but preferably in the form of metal compounds, may also be used, see for example US 3,700,637; DE-PS 2,539,132; EP-A-134 023; DE-OS 35 41 689; DE-OS 35 40 918; EP-A 298 386; DE-OS 35 29 252; DE-OS 34 33 392; US 4,464,515; and US 4,503,196.

30 Suitable catalysts and solvents for hydrogenation in homogeneous phase are described in the following, and in GB 1558491 of Bayer AG and in

EP 471,250, previously incorporated herein by reference. It is not intended to restrict the catalysts and solvents for hydrogenation useful for the invention, and these are provided only by way of example.

The selective hydrogenation can be achieved by means of a rhodium-containing catalyst. The preferred catalyst is of the formula



in which each R^8 is a C_1 - C_8 -alkyl group, a C_4 - C_8 -cycloalkyl group a C_6 - C_{15} -aryl group or a C_7 - C_{15} -aralkyl group, B is phosphorus, arsenic, sulfur, or a sulphoxide group $S=O$, X^3 is hydrogen or an anion, preferably a halide and more preferably a chloride or bromide ion, l is 2, 3 or 4, m is 2 or 3 and n is 1, 2 or 3, preferably 1 or 3. Preferred catalysts are tris-(triphenylphosphine)-rhodium(I)-chloride, tris(triphenylphosphine)-rhodium(III)-chloride and tris-(dimethylsulphoxide)-rhodium(III)-chloride, and tetrakis- (triphenylphosphine)-rhodium hydride of formula $((C_6H_5)_3P)_4RhH$, and the corresponding compounds in which triphenylphosphine moieties are replaced by tricyclohexyl-phosphine moieties. The catalyst can be used in small quantities. An amount in the range of 0.01 to 1.0% preferably 0.03% to 0.5%, most preferably 0.1% to 0.3% by weight based on the weight of polymer is suitable.

It is known to use the catalyst with a co-catalyst that is a ligand of formula $R^8_m B$, where R, m and B are as defined above, and m is preferably 3. Preferably B is phosphorus, and the R groups can be the same or different. Thus there can be used a triaryl, trialkyl, tricycloalkyl, diaryl monoalkyl, dialkyl monoaryl diaryl monocycloalkyl, dialkyl monocycloalkyl, dicycloalkyl monoaryl or dicycloalkyl monoaryl co-catalysts. Examples of co-catalyst ligands are given in US Patent No 4,631,315, the disclosure of which is incorporated by reference. The preferred co-catalyst ligand is triphenylphosphine. The co-catalyst ligand is preferably used in an amount in the range 0.3 to 5%, more preferably 0.5 to 4% by weight, based on the weight of the copolymer. Preferably also the weight ratio of the rhodium-containing catalyst compound to co-catalyst is in the range 1:3 to 1:55, more preferably in the range 1:5 to 1:45.

The weight of the co-catalyst, based on the weight of one hundred parts of rubber, is suitably in the range 0.1 to 33, more suitably 0.5 to 20 and preferably 1 to 5, most preferably greater than 2 to less than 5.

5 The hydrogenation may be advantageously performed *in situ* i.e. in the same reaction vessel in which the metathesis step is carried out, without the need to first isolate the metathesised product. The hydrogenation catalyst is simply added to the vessel, which is then treated with hydrogen to produce the HNBR.

10 Hydrogenation in this invention is understood by preferably more than 50 % of the residual double bonds (RDB) present in the starting nitrile polymer being hydrogenated, preferably more than 90 % of the RDB are hydrogenated, more preferably more than 95 % of the RDB are hydrogenated and most preferably more than 99 % of the RDB are hydrogenated.

15 The low Mooney HNBR which forms an object of the invention can be characterized by standard techniques known in the art. For example, the molecular weight distribution of the polymer was determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Waters 2690 Separation Module and a Waters 410 Differential Refractometer running Waters Millenium software version 3.05.01. Samples were dissolved in tetrahydrofuran (THF) stabilised with
20 0.025% BHT. The columns used for the determination were three sequential mixed-B gel columns from Polymer Labs. Reference Standards used were polystyrene standards from American Polymer Standards Corp.

The Mooney viscosity of the rubber was determined using ASTM test D1646.

25 The inventive polymer composite further comprises at least one filler. The filler may be an active or an inactive filler or a mixture thereof. The filler may be in particular:

- 30 - highly dispersed silicas, prepared e.g. by the precipitation of silicate solutions or the flame hydrolysis of silicon halides, with specific surface areas of in the range of from 5 to 1000 m²/g, and with primary particle sizes of in the range of from 10 to 400 nm; the

silicas can optionally also be present as mixed oxides with other metal oxides such as those of Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr and Ti;

- synthetic silicates, such as aluminum silicate and alkaline earth metal silicate like magnesium silicate or calcium silicate, with BET specific surface areas in the range of from 20 to 400 m²/g and primary particle diameters in the range of from 10 to 400 nm;
- natural silicates, such as kaolin and other naturally occurring silica;
- glass fibers and glass fiber products (matting, extrudates) or glass microspheres;
- metal oxides, such as zinc oxide, calcium oxide, magnesium oxide and aluminum oxide;
- metal carbonates, such as magnesium carbonate, calcium carbonate and zinc carbonate;
- metal hydroxides, e.g. aluminum hydroxide and magnesium hydroxide;
- carbon blacks; the carbon blacks to be used here are prepared by the lamp black, furnace black or gas black process and have preferably BET (DIN 66 131) specific surface areas in the range of from 20 to 200 m²/g, e.g. SAF, ISAF, HAF, FEF or GPF carbon blacks;
- rubber gels, especially those based on polybutadiene, butadiene/styrene copolymers, butadiene/acrylonitrile copolymers and polychloroprene;

or mixtures thereof.

Examples of preferred mineral fillers include silica, silicates, clay such as bentonite, gypsum, alumina, titanium dioxide, talc, mixtures of these, and the like. These mineral particles have hydroxyl groups on their surface, rendering them hydrophilic and oleophobic. This exacerbates the difficulty of achieving good interaction between the filler particles and the rubber. For many purposes, the preferred mineral is silica, especially silica made by carbon dioxide precipitation of sodium silicate. Dried amorphous silica particles

suitable for use in accordance with the invention may have a mean agglomerate particle size in the range of from 1 to 100 microns, preferably between 10 and 50 microns and most preferably between 10 and 25 microns. It is preferred that less than 10 percent by volume of the agglomerate particles are below 5 microns or over 50 microns in size. A suitable amorphous dried silica moreover usually has a BET surface area, measured in accordance with DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, of in the range of from 50 and 450 square meters per gram and a DBP absorption, as measured in accordance with DIN 53601, of in the range of from 150 and 400 grams per 100 grams of silica, and a drying loss, as measured according to DIN ISO 787/11, of in the range of from 0 to 10 percent by weight. Suitable silica fillers are available under the trademarks HiSil® 210, HiSil® 233 and HiSil® 243 from PPG Industries Inc. Also suitable are Vulkasil® S and Vulkasil® N, from Bayer AG.

Often, use of carbon black as a filler is advantageous. Usually, carbon black is present in the polymer composite in an amount of in the range of from 20 to 200 parts by weight, preferably 30 to 150 parts by weight, more preferably 40 to 100 parts by weight. Further, it might be advantageous to use a combination of carbon black and mineral filler in the inventive polymer composite. In this combination the ratio of mineral fillers to carbon black is usually in the range of from 0.05 to 20, preferably 0.1 to 10.

The polymer composite furthermore optionally comprises one or more cross-linking agents or curing systems. The invention is not limited to a special curing system, however, peroxide curing systems are preferred. Furthermore, the invention is not limited to a special peroxide curing system. For example, inorganic or organic peroxides are suitable. Preferred are organic peroxides such as dialkylperoxides, ketalperoxides, aralkylperoxides, peroxide ethers, peroxide esters, such as di-tert.-butylperoxide, bis-(tert.-butylperoxyisopropyl)-benzene, dicumylperoxide, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexane, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexene-(3), 1,1-bis-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexane, benzoylperoxide, tert.-butylcumylperoxide and tert.-butylperbenzoate. Usually the amount of peroxide in the polymer composite is

in the range of from 1 to 10 phr (= per hundred rubber), preferably from 4 to 8 phr. Subsequent curing is usually performed at a temperature in the range of from 100 to 200 °C, preferably 130 to 180 °C. Peroxides might be applied advantageously in a polymer-bound form. Suitable systems are commercially available, such as Polydispersion T(VC) D-40 P from Rhein Chemie Rheinau GmbH, D (= polymerbound di-tert.-butylperoxy-isopropylbenzene).

The rubber composition according to the invention can contain further auxiliary products for rubbers, such as reaction accelerators, vulcanizing accelerators, vulcanizing acceleration auxiliaries, antioxidants, foaming agents, anti-aging agents, heat stabilizers, light stabilizers, ozone stabilizers, processing aids, plasticizers, tackifiers, blowing agents, dyestuffs, pigments, waxes, extenders, organic acids, inhibitors, metal oxides, and activators such as triethanolamine, polyethylene glycol, hexanetriol, etc., which are known to the rubber industry. The rubber aids are used in conventional amounts, which depend inter alia on the intended use. Conventional amounts are e.g. from 0.1 to 50 wt.%, based on rubber. Preferably the composition comprises in the range of 0.1 to 20 phr of an organic fatty acid as an auxiliary product, preferably a unsaturated fatty acid having one, two or more carbon double bonds in the molecule which more preferably includes 10% by weight or more of a conjugated diene acid having at least one conjugated carbon-carbon double bond in its molecule. Preferably those fatty acids have in the range of from 8-22 carbon atoms, more preferably 12-18. Examples include stearic acid, palmitic acid and oleic acid and their calcium-, zinc-, magnesium-, potassium- and ammonium salts. Preferably the composition comprises in the range of 5 to 50 phr of an acrylate as an auxiliary product. Suitable acrylates are known from EP-A1-0 319 320, in particular p. 3, l. 16 to 35, from US-5 208 294, in particular Col. 2, l. 25 to 40, and from US-4 983 678, in particular Col. 2, l. 45 to 62. Particular reference is made to zinc acrylate, zinc diacrylate or zinc dimethacrylate or a liquid acrylate, such as trimethylolpropanetrimethacrylate (TRIM), butanedioldimethacrylate (BDMA) and ethylenglycoldimethacrylate (EDMA). It might be advantageous to use a

combination of different acrylates and/or metal salts thereof. Of particular advantage is often to use metal acrylates in combination with a Scorch-retarder such as sterically hindered phenols (e.g. methyl-substituted aminoalkylphenols, in particular 2,6-di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethylphenol).

5 The ingredients of the final polymer composite are mixed together, suitably at an elevated temperature that may range from 25 °C to 200 °C. Normally the mixing time does not exceed one hour and a time in the range from 2 to 30 minutes is usually adequate. The mixing is suitably carried out in an internal mixer such as a Banbury mixer, or a Haake or Brabender miniature
10 internal mixer. A two roll mill mixer also provides a good dispersion of the additives within the elastomer. An extruder also provides good mixing, and permits shorter mixing times. It is possible to carry out the mixing in two or more stages, and the mixing can be done in different apparatus, for example one stage in an internal mixer and one stage in an extruder. However, it should
15 be taken care that no unwanted pre-crosslinking (= scorch) occurs during the mixing stage. For compounding and vulcanization see also: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, p. 66 et seq. (Compounding) and Vol. 17, p. 666 et seq. (Vulcanization).

 Due to the low viscosity of the polymer composite, the polymer
20 composite is ideally suited to be processed by but not limited to molding injection technology. The polymer composite can also be useful to transfer molding, to compression molding, or to liquid injection molding. The polymer composite comprising a cross-linking system is usually introduced in a conventional injection molding and injected into hot (about 160-230°C) forms
25 where the cross-linking/vulcanization takes place depending on the polymer composite composition and temperature of the mold.

 The inventive polymer composite is very well suited for the manufacture of a shaped article, such as a seal, hose, bearing pad, stator, well head seal, valve plate, cable sheathing, wheel, roller, pipe seal, in place gaskets or
30 footwear component prepared by injection molding technology.

Examples

Examples 1-2

5 Tris(triphenylphosphine)Rhodium Chloride (Wilkinson's hydrogenation catalyst), 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene (tricyclohexylphosphine)-Ruthenium(phenylmethylene) dichloride (Grubbs 2nd generation metathesis catalyst). Triphenylphosphine (TPP) and monochlorobenzene (MCB) were purchased from JMI, Materia Inc., Elf Atochem and PPG respectively and used as received.

10

Metathesis

The metathesis reactions were carried out in a 1L glass bottle under the following conditions:

	Cement Concentration	6 wt.%
15	Bottles were shaken on an industrial shaker	
	Reaction Temperature	25 °C
	Catalyst Loading (Grubb's)	0.05 phr
	Solvent	Monochlorobenzene
20	Substrate	Ex. 1: statistical Butadiene-acrylonitrile copolymer with a acrylonitrile content of 34 wt% and a Mooney-Viscosity ML (1+4)@ 100 deg. C of 29 units.
25		Ex. 2: statistical Butadiene-acrylonitrile terpolymer with a acrylonitrile content of 21 wt% and a butylacrylate content of 32 wt% and a Mooney-Viscosity ML (1+4)@ 100 deg C of 29 units.
30		

To the glass bottle containing a 6% cement solution was added 15mL of a monochlorobenzene solution containing Grubbs 2nd generation catalyst. The bottle was then purged with Nitrogen, capped and shaken for 24hrs under ambient conditions.

5

Hydrogenation

The hydrogenation reactions were carried out under the following conditions:

10	Cement solid concentration	6%
	H ₂ (g) pressure	1200 psi
	Agitator Speed	600 rpm
	Reactor Temperature	138°C
	Catalyst Loading (Wilkinson's)	0.08 phr
15	Triphenylphosphine	1 phr
	Solvent	Monochlorobenzene

The cement from the metathesis reaction was degassed 3 times with H₂ (100 psi) under full agitation. The temperature of the reactor was raised to 130°C and a 60mL monochlorobenzene solution containing Wilkinson's
20 catalyst and triphenylphosphine was added to the reactor. The temperature was allowed to increase to 138°C and maintained constant for the duration of the reaction. The hydrogenation reaction was monitored by measuring the residual double bond (RDB) level at various intervals using IR spectroscopy.

Alternatively, the Ruthenium metathesis catalyst could be used to
25 hydrogenate the polymer. In such an *in situ* process the metathesis catalyst, upon treatment with hydrogen, is converted to a compound which can act as a hydrogenation catalyst.

Example 1: Details

75g of substrate 1 (copolymer) was dissolved in 1175g of MCB (6 wt.-% solid). The cement was then purged with dry Nitrogen. Further experimental details are listed in Table 1.

5 **Example 2: Details**

75g of substrate 2 (terpolymer) was dissolved in 1175g of MCB (6 wt.-% solid). The cement was then purged with dry nitrogen. Further experimental details are listed in Table 1.

10

Table 1 Summary of Raw NBR Polymer Properties

	NBR copolymer	NBR terpolymer	Product of Ex. 1*	Product of Ex. 2*
Grubbs Loading	N/A	N/A	0.025	0.005
ML (1+4 @ 100°C)	28	27	19	13
Viscosity (cP)	38	136	20	30
Mn	77000	50000	75000	47000
Mw	253000	308000	185000	119000
PDI	3.3	4.1	2.4	2.5

*before hydrogenation

Table 2 Summary of Raw HNBR Polymer Properties

	Product of Example1 after hydrogenation	Therban ® A3406 as comparison
ML (1+4 @ 100°C)	43	60
Mn	74000	101000
Mw	187000	284000
PDI	2.5	2.8
RDB (by IR)	<0.9%	<0.9%

Examples 3-4: Compounding and physical testing in Peroxide Recipe

Polymer composites were mixed on an open mill. The curatives were added on a cold open mill in a separate mixing step. The formulations used in this assessment are based on a simplified peroxide recipe.

- 5 Carbon black N 660 Sterling-V available from Cabot Tire Blacks
 Maglite® D is a MgO available from C.P. Hall.
 Naugard® 445 is a diphenylamine available from Uniroyal Chemical.
 Plasthall TOTM is a Trioctyl trimellitate available from C.P. Hall.
 Vulkanox® ZMB-2/C5 is a Zinc salt of 4- and 5-methyl-mercapto
 10 benzimidazole available from Bayer AG
 DIAK #7 is a Triallylisocyanurate available from DuPont Dow Elastomers
 Vulcup 40KE is 2,2'-bis (tert-butylperoxy di-isopropylbenzene) available from Harwick Standard.

15 **Table 3 Peroxide Cure Compounding Recipe**

Example	3	4
Therban ® A3406 for comparison		100
Product of Example1 after hydrogenation	100	'
Carbon Black, N660 Sterling-V	50	50
Maglite ® D	3	3
Naugard ® 445	1	1
Vulkanox ® ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0.4	0.4
Zinc Oxide (Kadox ® 920) Grade PC 216	3	3
Diak #7	1.5	1.5
Vulcup 40KE	7.5	7.5

Polymer Composites Properties

- 20 Table 4 shows a summary of the properties of polymer composites of Exp. 3 and 4. Example 4 is for comparison. The MDR cure characteristics were at 1.7 Hz, 1°arc, 180 °C, 30 min, 100 dNm.

Table 4 Summary of Polymer Composite Properties

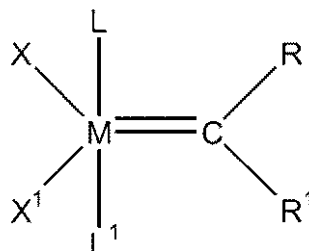
Example	3	4
Mooney (ML 1+4@100°C)		
- Raw Polymer	43	60
- Polymer composite	74	94
MH (dN.m)	49.9	53.5
ML (dN.m)	1.9	3.1
Delta Torque: MH-ML (dN.m)	48.1	50.4
100% Modulus (Mpa)	7.7	8.4
Hardness Shore A	68	67
Ultimate Tensile (Mpa)	24.2	25.9
Elongation at Break (%)	248	233
Compression Set in % after 70h @ 150°C	21.4	21.3

From Table 4, it is clear that although the molecular weight (Mw) of the Low Mooney HNBR used in polymer composite 3 is only 66% of that of Therban® A3406, the physical properties remain very good.

Claims

1. A process for the preparation of a, optionally hydrogenated, nitrile rubber comprising the steps of

- 5 a) reacting a nitrile rubber in the absence of any co-olefin and in the presence of at least one compound selected from the group consisting of compounds of the general formulas I, II, III or IV,



Formula I

wherein:

10 M is Os or Ru,

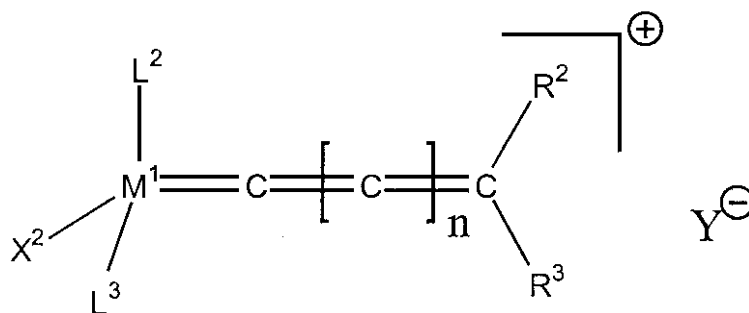
R and R¹ are, independently, hydrogen or a hydrocarbon selected from the group consisting of C₂-C₂₀ alkenyl, C₂-C₂₀ alkynyl, C₁-C₂₀ alkyl, aryl, C₁-C₂₀ carboxylate, C₁-C₂₀ alkoxy, C₂-C₂₀ alkenyloxy, C₂-C₂₀ alkynyloxy, aryloxy, C₂-C₂₀ alkoxy carbonyl, C₁-C₂₀ alkylthio, C₁-C₂₀ alkylsulfonyl and C₁-C₂₀ alkylsulfinyl,

15

X and X¹ are independently any anionic ligand,

L and L¹ are, independently any neutral ligand, optionally, L and L¹ can be linked to one another to form a bidentate neutral ligand;

20



Formula II

wherein:

M¹ is Os or Ru;

R² and R³ are, independently, hydrogen or a hydrocarbon
 5 selected from the group consisting of C₂-C₂₀ alkenyl, C₂-
 C₂₀ alkynyl, C₁-C₂₀ alkyl, aryl, C₁-C₂₀ carboxylate, C₁-C₂₀
 alkoxy, C₂-C₂₀ alkenyloxy, C₂-C₂₀ alkynyloxy, aryloxy, C₂-
 C₂₀ alkoxy-carbonyl, C₁-C₂₀ alkylthio, C₁-C₂₀ alkylsulfonyl
 and C₁-C₂₀ alkylsulfinyl,

10 X² is an anionic ligand, and

L² is a neutral mono- or polycyclic π-bonded ligand,

L³ is a ligand selected from the group consisting of
 phosphines, sulfonated phosphines, fluorinated
 phosphines, functionalized phosphines bearing up to three
 15 aminoalkyl-, ammoniumalkyl-, alkoxyalkyl-,
 alkoxy-carbonylalkyl-, hydroxy-carbonylalkyl-, hydroxyalkyl-
 or ketoalkyl- groups, phosphites, phosphinites,
 phosphonites, phosphinamines, arsines, stibenes, ethers,
 amines, amides, imines, sulfoxides, thioethers and
 20 pyridines,

Y⁻ is a non-coordinating anion,

n is an integer in the range of from 0 to 5,

R and R¹ are independently selected from the group consisting of hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, and substituted or unsubstituted alkyl

X and X¹ are independently any anionic ligand, and

5 L and L¹ are independently any neutral ligand;

and optionally

b) hydrogenating the product of step a).

10

2. A process according to claim 1 wherein the hydrogenation is performed under homogeneous catalytic conditions.

15

3. A process according to claim 2 wherein the homogeneous catalytic reduction is carried out *in situ*; that is, without first isolating the product of step a).

4. A process according to claim 1 wherein no further hydrogenation catalyst is added before or during step b).

20

5. A process according to any of claims 1-4 wherein the metathesis catalyst is a compound of Formula I wherein L and L¹ are independently selected from the group consisting of trialkylphosphines, imidazolidinylidenes or imidazolidines.

25

6. A process according to claim 5 wherein either L or L¹ is a trialkylphosphine and the remaining ligand is an imidazolidinylidene, X and X¹ are chloride ions and M is ruthenium.

30

7. A process according to any of claims 1-6 wherein the ratio of compound to nitrile rubber is in the range of from 0.005 to 5.

8. A process according to any of claims claim 1-7 wherein the process is carried out in an inert solvent selected from the group consisting of monochlorobenzene, dichloromethane, benzene, toluene, tetra-
5 hydrofuran and cyclohexane.
9. A process according to any of claims 1-3 wherein the hydrogenation is carried out using a catalyst of formula :
- $$(R^8_m B)RhX^3_n$$
- 10 wherein each R^8 is independently selected from the group consisting of a C_1 - C_8 -alkyl group, a C_4 - C_8 -cycloalkyl group, a C_6 - C_{15} -aryl group and a C_7 - C_{15} -aralkyl group;
B is selected from the group consisting of phosphorus, arsenic, sulfur, and a sulphoxide group (S=O) ;
15 X^3 is selected from the group consisting of hydrogen and an anion; and
l is 2, 3 or 4, m is 2 or 3 and n is 1, 2 or 3.
10. A process according to claim 9 wherein the hydrogenation catalyst is
20 $(PPh_3)_3RhCl$.
11. A, optionally hydrogenated, nitrile rubber having a molecular weight (M_w) in the range of from 20,000 to 250,000, a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100 deg. C) of in the range of from 1 to 50, and a MWD (or
25 polydispersity index) of less than 2.5.
12. A polymer composite comprising at least one, optionally hydrogenated, nitrile rubber polymer having a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) in the range of from 50-30, at least one filler and optionally at least one
30 cross-linking agent.

13. A polymer composite according to claim 12 wherein the raw polymer Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) is below 50.
14. A polymer composite according to any of claims 12-13 wherein the
5 polymer composite comprises a peroxide system.
15. A process for preparing a polymer composite according to any of claims 12-14 wherein at least one, optionally hydrogenated, nitrile rubber polymer having a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) in the range of
10 from 50-30, at least one filler and optionally at least one cross-linking agent are mixed.
16. A process for the manufacture of a shaped article comprising the step of injection molding a polymer composite comprising at least one,
15 optionally hydrogenated, nitrile rubber polymer having a Mooney viscosity (ML 1+4 @ 100°C) in the range of from 50-30, at least one filler and at least one cross-linking agent.
17. A process according to claim 16, wherein the shaped article is seal,
20 hose, bearing pad, stator, well head seal, valve plate, cable sheathing, wheel, roller, in place gaskets or pipe seal.

5

Abstract

The present invention relates to a process for the production of hydrogenated nitrile rubber polymers having lower molecular weights and narrower molecular weight distributions than those known in the art in the absence of a co-(olefin).

10