

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506087

(P2004-506087A)

(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl.⁷
C08C 19/02F I
C08C 19/02テーマコード (参考)
4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2002-521536 (P2002-521536)	(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
(86) (22) 出願日	平成13年8月21日 (2001.8.21)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稜
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月25日 (2003.2.25)	(74) 代理人	100086405 弁理士 河宮 治
(86) 国際出願番号	PCT/CA2001/001189	(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(87) 国際公開番号	W02002/016441	(72) 発明者	ハラルト・ベンダー ドイツ連邦共和国デー50259プルハ イム、アム・ブレルス坎ンプ8アー番
(87) 国際公開日	平成14年2月28日 (2002.2.28)		
(31) 優先権主張番号	2,317,364		
(32) 優先日	平成12年8月25日 (2000.8.25)		
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された低温特性を有する水素化ニトリルゴム

(57) 【要約】

ブタジエン対イソプレンのモル比が3：1未満である、不飽和ニトリル、ブタジエンおよびイソプレンのコポリマーの水素化物は、有用な低温特性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ブタジエン対イソプレンのモル比が 3 : 1 またはそれ未満である、不飽和ニトリル、ブタジエンおよびイソプレンを含んでなる水素化コポリマー。

【請求項 2】

ブタジエン対イソプレンのモル比が 2 : 1 またはそれ未満である請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 3】

ブタジエン対イソプレンのモル比が 0 . 1 : 1 以上である請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 4】

ブタジエン対イソプレンのモル比が 0 . 5 : 1 以上である請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 5】

ブタジエン対イソプレンのモル比が 0 . 7 5 : 1 ~ 1 : 0 . 7 5 の範囲にある請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 6】

不飽和ニトリルがアクリロニトリルである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のコポリマー。

【請求項 7】

不飽和ニトリルがメタクリロニトリルである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のコポリマー。

【請求項 8】

コポリマーが 3 6 % 以下のニトリルを含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のコポリマー。

【請求項 9】

コポリマーが 1 5 ~ 3 0 % のニトリルを含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のコポリマー。

【請求項 1 0】

3 0 % 以下の残存二重結合を有する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のコポリマー。

【請求項 1 1】

1 0 % 以下の残存二重結合を有する請求項 1 0 に記載のコポリマー。

【請求項 1 2】

ブタジエン対イソプレンのモル比が 3 : 1 以下である不飽和ニトリル、ブタジエンおよびイソプレンを共重合し、得られるコポリマーを選択的水素化に付すことを含んでなる請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の水素化コポリマーの製造方法。

【請求項 1 3】

選択的水素化を、触媒としてのロジウム含有化合物および助触媒配位子の存在下に行う請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

ロジウム含有化合物が、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)クロリドであり、助触媒配位子がトリフェニルホスフィンである請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

(技術分野)

本発明は、改良された低温特性を有する新規ニトリルゴムに関する。

【0 0 0 2】

(背景技術)

水素化ニトリルブタジエンゴム(HNBR)は、高引張強度、耐磨耗性、高耐油性および抗酸化性を含む独特の特性の組み合わせにより知られる、重要なエラストマーである。これらの重要な特性を低温で示すエラストマーに対する需要が増加している。自動車製造業者は、- 4 0 ~ + 1 5 5 の温度範囲で使用可能なエラストマーを求めている。航空宇宙用途では、使用可能温度範囲が - 6 0 または - 7 0 まで引き下げられたエラストマーが要求されている。

10

20

30

40

50

【0003】

低温で有用である既知のHNBRがある。良好な低温特性を有するHNBRが市販されている。Bayerから販売されているTherban(登録商標)XN535Cは、アクリロニトリル21%、アクリル酸エステルおよびブタジエンからなり、5.5%の残存二重結合含量(RDB)および-38のガラス転移温度(Tg)を有するターポリマーである。Therban(登録商標)VPKA8798は、0.9%未満のRDBを有する他は類似の製品であり、これも-38のTgを有する。

【0004】

Bayer AGの欧州特許471250(1992年2月発行)は、水素化ブタジエン/イソプレン/(メタ)アクリロニトリルコポリマーを開示している(その開示はここに参照して組み込む)。同特許は、HNBR(水素化度97.1~98.6%、すなわちRDB2.9~1.4%)のイソプレン変性が低温での圧縮永久歪を改良することを示している。同特許は、共重合されたイソプレン3.5~22質量%および、共重合されたアクリロニトリルまたはメタクリロニトリル18~50質量%を含み、ポリマーのC=C二重結合に基づき水素化度が少なくとも85%(すなわち、RDBは15%以下)を有するコポリマーを開示している。実施例は、アクリロニトリル含量34.1%、33.3%および33.5%、およびイソプレン含量4.1%、7.9%および12.0%で、各場合、残部がブタジエンであるコポリマーを使用している。イソプレンの水素化度は、それぞれ、86.3%、86.6%および82.9%であった。

10

【0005】

20

(発明の開示)

コポリマー含量を注意深く選択することにより、欧州特許471250に開示されたコポリマーと比較して、低温特性が顕著に改良されたエラストマーを得ることができることを見出した。驚くべきことに、本発明者らは、特にGehmanおよび温度収縮試験により示される低温柔軟性の顕著な改良、および示差走査熱量計(DSC)により確認される低下したガラス転移温度を見出した。

従って、本発明は、ブタジエン対イソプレンのモル比が3:1未満である、不飽和ニトリル、ブタジエンおよびイソプレンの水素化コポリマーを提供する。

【0006】

驚くべきことに、水素化コポリマー中のブタジエン:イソプレンのモル比を小さくすることにより、HNBRの他の特性に明らかな悪影響を与えることなく、低温特性の改良効果が得られることを見出された。前記欧州特許471250中で最も低いブタジエン:イソプレンモル比は、4.5:1よりも大きい。本発明によれば、ブタジエン:イソプレン比は、3:1未満、好ましくは2:1未満である。この比は、0.1:1まで低くできるが、好ましくは0.5:1以上である。良好な結果が1:1の比で得られ、好ましい範囲は、0.75:1から1:0.75の範囲である。

30

【0007】

ブタジエンおよびイソプレンは合わせて、通常コポリマーの約50~85%を構成し、ニトリルは通常コポリマーの約15~50%を構成する。低温特性に関する本発明により、ニトリル含量は、通常36%以下であり、好ましくは30%以下である。低ニトリル含量のコポリマーは耐油性を失うので、ニトリル含量の通常の下限は15%である。しかし、耐油性が重要でない用途に関して、低ニトリル含量(10%または5%まで低下)のものは許容される。多くの用途には、15~25%のニトリル含量が好ましい。

40

ニトリルは、通常、アクリロニトリル、メタクリロニトリルまたは-クロロアクリロニトリルであり、なかでもアクリロニトリルが好ましい。

【0008】

ポリマーは、通常約10%を超えない程度の量の共重合可能な別のモノマー、例えば、不飽和酸のエステル(例えば、アクリル酸またはメタクリル酸のエチル、プロピルまたはブチルエステル)、或いは、ビニル化合物(例えば、スチレン、-メチルスチレンまたはフェニル環にアルキル置換基を有する相当する化合物(例えば、p-メチルスチレンなど

50

の p - アルキルスチレン)) を含んでもよい。他の共重合可能なモノマーは、 - 不飽和酸 (例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸 (無水物であってもよい)、フマル酸、イタコン酸)、他の共役ジエン (例えば、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエンおよびピペリレン) を含む。コポリマーは、好ましくは約 60000 を超える、特に好ましくは約 100000 を超える分子量を有する固体である。

【0009】

水素化されるコポリマーは、乳化重合または溶液重合などの既知の方法で製造され、統計的なポリマーを与える。コポリマーは、もっぱら炭素原子を含む主鎖を有して良い。コポリマーは、重合中に起こる共役ジエンの 1, 2 - 付加により、ビニル側鎖を有しても良い。コポリマーは、ジエンの 1, 4 - 付加により、主鎖に二重結合を含んでもよい。これらの二重結合の一部はシス配置であり、一部はトランス配置であってよい。これらの炭素 - 炭素二重結合は、ポリマー中に存在するニトリル基の水素化を伴わずに、本発明の方法により選択的に水素化される。カルボキシル基 (- 不飽和酸由来) が存在するなら、好ましくは、これらは水素化されるべきでない。

10

【0010】

NBR の水素化の方法は既知であり、本発明の水素化生成物の製造に使用してよい。ロジウムまたはチタンが一般に触媒として用いられるが、金属の形で白金、イリジウム、パラジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、コバルトまたは銅を使用してもよいが、好ましくは金属化合物の形で使用する (例えば、US 3700637、DE - PS 2539132、EP 134023、DE - OS 3541689、DE - OS 3540918、EP - A 298386、DE - OS 3529252、DE - OS 3433392、US 4464515 および US 4503196 参照)。

20

【0011】

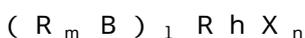
均一相での水素化に適した触媒および溶媒は、以下で説明するが、GB 1558491 (Bayer AG) および EP 471250 にも記載されている。本発明のための水素化に有用な触媒および溶媒を限定することは意図しておらず、これらは例示の目的にのみ提供される。

【0012】

選択的水素化は、ロジウム含有触媒を用いて達成することができる。好ましい触媒は、式

30

【化 1】



[式中、各 R は、C₁ ~ C₈ - アルキル基、C₄ ~ C₈ - シクロアルキル基、C₆ ~ C₁₅ - アリール基または C₇ ~ C₁₅ - アラルキル基であり、B はリン、ヒ素、硫黄またはスルホキシド基 S = O である。X は水素またはアニオン、好ましくはハロゲンイオン、より好ましくは塩素または臭素イオンである。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。]

で示される。

【0013】

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) クロリド、トリス (トリフェニルホスフィン) - ロジウム (III) クロリドおよびトリス (ジメチルスルホキシド) - ロジウム (III) クロリド、および式 (C₆H₅)₃P)₄RhH で示されるテトラキス (トリフェニルホスフィン) ロジウムハイドライド、並びにそれらのトリフェニルホスフィン部分をトリシクロヘキシルホスフィン部分により置換した相当する化合物である。触媒は、少量で使用することができる。ポリマーの質量に基づき、0.01 ~ 1.0 質量%、好ましくは、0.03 ~ 0.5 質量%、特に好ましくは、0.1 ~ 0.3 質量% の範囲の量が適している。

40

【0014】

式: R_mB [式中、R、m および B は、先に定義したとおりである。m は好ましくは 3 で

50

ある。]で示される配位子である助触媒と共に、触媒を使用す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、同一でも異なっていてもよい。従って、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助触媒を用いることができる。助触媒配位子の例は、米国特許4631315に開示され、その開示は参照により組み込まれる。好ましい助触媒配位子は、トリフェニルホスフィンである。助触媒配位子は、コポリマーの質量に基づき、好ましくは0.3~5質量%、より好ましくは0.5~4質量%の範囲の量で用いられる。ロジウム含有触媒化合物の助触媒に対する質量比は、好ましくは1:3~1:55、より好ましくは1:5~1:45の範囲である。助触媒の量は、ゴム100質量部に基づき、適切には0.1~33、より適切には0.5~20、好ましくは1~5、特に好ましくは2より大きく5未満の範囲である。

10

20

30

40

50

【0015】

水素化反応は溶液中で実施することができる。溶媒は、ブタジエンニトリルゴムを溶解可能なものであるべきである。この制限により、未置換脂肪族炭化水素の使用は排除される。適当な有機溶媒は、6~12個の炭素原子のハロゲン化芳香族化合物を含む芳香族化合物である。好ましいハロゲンは塩素であり、好ましい溶媒は、クロロベンゼン、特にモノクロロベンゼンである。使用可能な他の溶媒は、トルエン、ハロゲン化脂肪族化合物(特に塩素化脂肪族化合物)、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン、テトラヒドロフラン、およびジメチルホルムアミドを含む。溶媒中のポリマーの濃度は特に臨界的ではないが、適当には1~30質量%、好ましくは2.5~20質量%、より好ましくは6~15質量%、特に好ましくは10~15質量%の範囲である。溶液の濃度は、水素化されるコポリマーゴムの分子量に依存してよい。より高分子量のゴムは、溶解がより困難であり、そのため低濃度で用いられる。

【0016】

反応は、10~250 atm、好ましくは50~100 atmの広い圧力範囲で行うことができる。温度範囲は広くてもよい。60~160、好ましくは100~160の温度が適当であり、110~150が好ましい。これらの条件下で、水素化は通常約3~7時間で完了する。好ましくは、反応はオートクレーブ中で攪拌しながら実施される。

【0017】

炭素-炭素二重結合の水素化は、ポリマーの様々な特性、特に耐酸化性を改良する。存在する炭素-炭素二重結合の少なくとも70%を水素化することが好ましい。ある用途のためには、全ての炭素-炭素二重結合を除去することが望ましく、二重結合の全てまたは少なくとも99%を除去するまで水素化を実施する。しかし、ある別の用途のためには、ある程度の残存炭素-炭素二重結合が要求され、例えば結合の90~95%が水素化されるまで、反応を実施してもよい。水素化度は、ポリマーの赤外分光分析または¹H-NMR分析により決定される。

【0018】

ある状況において、水素化度をヨウ素価測定により決定できる。これは、とくに正確な方法ではなく、トリフェニルホスフィンの存在下で使用することはできないから、ヨウ素価の使用は好ましくない。

どのような条件およびどの程度の反応時間が特定の水素化度を得るのに必要かは、ルーチン実験により決定することができる。水素化反応を、予め特定した水素化度で停止させることが可能である。水素化度はASTM D5670-95により決定することができる。Dieter Brueck, Kautschuk + Gummi Kunststoffe, Vol 42, No 2/3 (1989)を参照されたい。

【0019】

水素化混合物からポリマーを取り出すために、混合物をある適当な方法により処理することができる。一つの方法は、溶媒を留去することである。別の方法は、スチーム導入に続いて、ポリマーを乾燥させることである。別の方法は、ポリマーを凝固させるためにアル

コールを加えることである。

米国特許 4 9 8 5 5 4 0 中に記載されているように、触媒は、ロジウムを吸着する樹脂カラムを使って回収することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明の水素化イソブレン・ニトリル・ブタジエンゴム (H I N B R) は架橋することができる。すなわち、H I N B R は、硫黄または硫黄含有加硫剤を用いて既知の方法で加硫することができる。硫黄加硫は、架橋として働く硫黄原子の添加に対してポリマー中で反応部位として働く不飽和炭素 - 炭素二重結合がいくらか存在することを必要とする。従って、ポリマーを硫黄架橋する場合は、所望の残存二重結合数を有する生成物を得るために、水素化度を制御する。多くの目的にとって、最初存在した二重結合の量に基づき、約 3 ~ 4 % の残存二重結合 (R D B) を有する水素化度が適当である。

10

【 0 0 2 1 】

過酸化物架橋剤により、既知の方法で H I N B R を架橋することができる。過酸化物架橋は、ポリマー中に二重結合を必要とせず、硫黄含有架橋ではなく炭素含有架橋を与える。過酸化物架橋剤としては、ジクミルペルオキシド、ジ - t - ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、2 , 2 ' - ビス (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (t - ブチルペルオキシ) ヘキシン - 3、および 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサンなどが挙げられる。それらは、ゴム 1 0 0 質量部あたり、約 0 . 2 ~ 2 0 質量部、好ましくは 1 ~ 1 0 質量部の量で適切に使用される。

20

【 0 0 2 2 】

本発明の H I N B R は、通常の配合剤、例えば、カーボンブラックまたはシリカなどの充填剤、熱安定剤、抗酸化剤、酸化亜鉛または過酸化亜鉛などの活性化剤、硬化剤、助剤、プロセス油、およびエキステンダーなどのいずれかと配合されてよい。そのような化合物および助剤は当業者に既知である。

【 0 0 2 3 】

本発明の水素化コポリマーの低温特性は、それらを多くの特定の用途に適合させる。それらは、ベルト、ホースおよびエンジンマウントなどのマウントを含む、ボンネット内部の自動車用途の厳しい条件に適している。ロール、特に高硬度ロール用途 (例えば金属加工ロール、製紙工業用ロール、印刷ロールおよび繊維ロール用エラストマー成分) を挙げる

30

【 0 0 2 4 】

(実施例)

以下の (非限定的な) 実施例により本発明を更に説明する。

実施例 1

アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソブレンの様々なコポリマーを、種々の R D B 値

40

まで水素化し、その後、示差走査熱量計 (D S C) にかけて。水素化反応は、実験室において下記条件下、2 U S ガロン P a r r 高圧反応器内で実施した。

【 表 1 】

セメント固体	6%
H ₂ 圧	1200 psi
攪拌器速度	600 rpm
反応器温度	138 °C
触媒	
(トリス(トリフェニルホスフィン)ジウム(II)カリド) 量	0.13~0.4 phr
助触媒	
(トリフェニルホスフィン) 量	2~2.33 phr
溶媒	モノクロロベンゼン

10

【0025】

結果を表2に示す。

【表2】

HINBR	BD/IP wt. %	BD/IP 比	ACN wt. %	Tg°C ⁽¹⁾	H(J/g) ⁽²⁾	%RDB ⁽³⁾
A	65/20	3/1	15	-44	19	4
B	42/38	1/1	20	-47	0	23
C	43/44	1/1	13	-51	0	11
D	na	na	21	-38	0	5.5
E	na	na	17	-25	37	4.7

20

(1) ガラス転移温度をDSC(中点)により決定した。

30

(2) 融解エンタルピー - 大きい値は望ましくない結晶性を意味し、小さい値は良好な結果を意味する。ゼロ値は、非晶質ポリマー(結晶性なし)を意味する。値はDSCにより決定した。

(3) 残存二重結合含量を¹H-NMR分光により決定した。

前記の注記(1)、(2)および(3)は、実施例2の表3に示した結果にも同様に適用する。

【0026】

サンプルDおよびEは比較例であり、イソプレンを含まない。サンプルDは、市販のブタジエン/アクリロニトリル/アクリレートターポリマー Therban(登録商標)XN 535Cである。サンプルEは、4.7%のRDBを有するアクリロニトリル17%およびブタジエン83%の水素化コポリマーである。

40

特に、実施例1は、1:1のBD:IP比を有するサンプルBが、市販の低温ポリマーである比較サンプルDよりも低いTg値を有することを示している。

【0027】

実施例2

アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンのコポリマーを、3つの割合のアクリロニトリル、すなわち、19%、23%および25%、および3つのブタジエン対イソプレン比(BD/IP)、すなわち、3:1、2:1および1:1で製造し、その後種々のRDB値に水素化した。結果を表3に示す。サンプルF~Kは本発明によるものであり、サンプルDを再び比較サンプルとして用いた。

50

【 0 0 2 8 】

【 表 3 】

HINBR	BD/IP %wgt	BD/IP 比	A C N wt.%	Tg°C*	H(J/g)	%RDB
F	61/19	3/1	20	-33	16.0	3.8
G	50/25	2/1	25	-38	1.0	6.6
H	37/38	1/1	25	-36	0	3.8
I	37/40	1/1	23	-40	0	5.6
J	54/26	2/1	19	-39	6.5	2.8
K	42/39	1/1	19	-46	0	7.6
D	na	na	21	-38	0	5.5

10

【 0 0 2 9 】

組成について表 1 のサンプル B と比較することのできるサンプル K は改良された T g 値を示し、実施例 1 の表 1 の結果を追認している。

イソプレンはブタジエンよりも水素化が容易でなく、ポリマーのイソプレン含量が増すにつれて、水素化はより困難になる。所望の R D B を達成するためには、触媒量の増加、より長い反応時間、またはその両方が必要である。サンプル I、J および K の水素化の詳細を表 4 に示す。

20

【 0 0 3 0 】

【 表 4 】

H I N B R	B D / I P 比	触媒量 (phr)	T P P 量 (phr)	反応時間 (時間)	%RDB*
I	(1 / 1)	0 . 3	2	1 1	5 . 6
J	(2 / 1)	0 . 3	2	9	2 . 8
K	(1 / 1)	0 . 3	2	9	7 . 6

* ¹H-NMRにより決定したH I N B Rの%RDB

30

【 0 0 3 1 】

実施例 3

実施例 1 の H I N B R を配合して、過酸化物硬化に供した。用いた配合量を表 5 に示す。

【 表 5 】

成分	p h r
H I N B R、H N B R*またはその他	1 0 0
カーボンブラック、N660 Sterling-V	5 0
Maglite D (M g O活性化剤)	3
Naugard 445 (抗酸化剤)	1
Plasthall TOTM (可塑剤)	5
Vulkanox ZMB-2/C5 (ZMMBI) (抗酸化剤)	0.4
酸化亜鉛 (Kadox 920)	3
Diak #7 (過酸化物用助剤)	1.5
Di-cup 40KE (過酸化物硬化剤)	7.5

* ベースポリマー

10

【 0 0 3 2 】

硬化コンパウンドの低温特性を表 6 に示す。サンプル A、B および C は、実施例 1 からのものであり、本発明によるものである。サンプル D、E (実施例 1 より) および T h e r b a n (登録商標) C 3 4 6 7 は比較例である。

20

【表 6】

サンプル名	BD/IP	A C N wt. %	永久圧縮歪 @ -30°C (硬化温度 170°C)	硬化温度 170°Cでの Gehman LT 剛性		
				T2	T10	T100
A	3:1	15	88	-11	-35	-44
B	1:1	20	42	-30	-40	-46
C	1:1	13	41	-33	-44	-49
D	na	21	81	-28	-37	-42
E	na	17	97	3	-25	-37
Therban(商標) C3467	na	34	93	-20	-27	-31

30

【 0 0 3 3 】

表 6 は、1 / 1 の B D 対 I P 比を有する、13 質量% (サンプル C) または 20 質量% (サンプル B) のアクリロニトリルを含む H I N B R サンプルが、低温で非常に低い永久圧縮歪を有することを示している。A C N 15 質量%のサンプル (サンプル A) 中の高いブタジエン含量が、高い永久圧縮歪の値の原因である。

40

13 および 20 質量%の A C N を含む H I N B R サンプルは、G e h m a n 試験結果から分かるように、最良の低温特性を発現している。両サンプルは、1 / 1 の B D / I P 比を有している。低温での柔軟性を阻害する低温結晶性の故に、15 質量% A C N の H I N B R サンプル (サンプル A) では、G e h m a n 温度がより高い。

【 0 0 3 4 】

G e h m a n 試験は、-70 ~ 室温の間で捩れ角を測定することにより、加硫ゴムの相対的剛性特性を決定する。最初の測定を室温で実施する。その後、サンプルを -70 に冷却し、昇温しながら捩る。T 2 値は、サンプルの硬さが二倍になる (または、サンプル

50

が元の角度の 1 / 2 である) 温度である。

【 0 0 3 5 】

実施例 4

実施例 2 の H I N B R サンプルを配合し、過酸化物硬化に供した。配合は、表 7 に示す。

【表 7】

コンパウンド	p h r
H I N B R または H N B R *	1 0 0
カーボンブラック、N660 Sterling-V	5 0
Maglite D	3
Naugard 445	1
Plasthall TOTM	5
Vulkanox ZMB-2/C5(ZMMBI)	0.4
酸化亜鉛 (Kadox 920)	3
Diak #7	1.5
Di-cup 40KE	7.5

*ベースポリマー

10

20

【 0 0 3 6 】

サンプル J の処方で、用いた D i a k # 7 (5 p h r) および D i c u p 4 0 K E (9 . 4 p h r) の量を変化させた。

サンプルの 1 7 0 での M D R 硬化挙動および応力歪データを表 8 に示す。

【表 8】

	K	I	G	H	THER- BAN(商標) C 3467	THER- BAN(商標) VP KA 8798	THER- BAN(商標) XN 535C
MDR 硬化特性							
試験温度 (°C)	170	170	170	170	170	170	170
MH (dN.m)	35.82	26.22	37.59	31.02	36.03	23.59	27.84
ML (dN.m)	3.01	2.2	3.91	5.75	1.59	2.54	2.14
デルタ MH- ML (dN.m)	32.81	24.02	33.68	25.27	34.44	21.05	25.7
応力歪 (Dumbel ls)							
応力 @ 25 (Mpa)	0.9	0.9	1.1	0.9	1.1	0.9	1.0
応力 @ 50 (Mpa)	1.4	1.3	1.7	1.4	1.6	1.4	1.5
応力 @ 100 (MPa)	3.1	2.8	4.0	2.9	3.5	3.0	3.4
応力 @ 200 (MPa)	10.8	9.4	13.5	10.5	12.4	9.2	10.1
応力 @ 300 (MPa)		16.0			21.5	15.2	16.0
極限強度 (MPa)	16.0	16.3	18.7	19.0	23.9	18.0	17.4
極限伸び (%)	266	302	253	299	345	358	325
硬度 シヨア A 2 (pts.)	59	60	63	60	63	63	63

10

20

30

デルタトルクにより測定される硬化の状態は、現行の市販 T h e r b a n (登録商標) グレードとの比較である。

低温柔軟性 - G e h m a n 試験および温度収縮率 (T R) を表 9 に示す。

【表 9】

	J	K	I	G	H	THER- BAN(商標) C 3467	THER- BAN(商標) VP KA 8798	THER- BAN(商標) XN 535C
GEHMAN 低温剛性 (硬化温度 170°C)								
硬化時間 (min)	14	13	14	13	12	13	14	14
開始温度 (min)	-70	-70	-70	-70	-70	-70	-70	-70
温度 @ T2 (°C)	-23	-32	-22	-23	-20	-21	-20	-21
温度 @ T5 (°C)	-32	-39	-31	-32	-28	-26	-32	-34
温度 @ T10 (°C)	-35	-41	-33	-33	-30	-28	-35	-36
温度 @ T100 (°C)	-42	-47	-40	-40	-37	-32	-41	-42
反応温度 (50%伸び /硬化温度 170°C)								
硬化時間 (min)	14	13	14	13	12	13	14	14
TR 10 (°C)	-32	-41	-32	-32	-29	-23	-31	-32
TR 30 (°C)	-26	-36	-26	-29	-25	-19	-26	-28
TR 50 (°C)	-21	-32	-22	-24	-22	-15	-21	-24
TR 70 (°C)	-15	-26	-15	-19	-19	-11	-16	-19
反応温度 TR 10 - TR 70	17	15	17	13	10	12	15	13

10

20

30

サンプルKは、Gehman試験中、最も低い温度に達している。温度収縮試験も、Therban(登録商標)XN535Cの-32の値と比較して、-41のTR10値を与えるサンプルKの改良された低温柔軟性特性を支持している。温度収縮試験において、ゴム試験片を50%(それを固定することにより)まで引き伸ばし、続いて、それをエタノール/ドライアイス浴中(-70)で冷却する。その後、浴の温度を1/分で昇温する。試験片がそのもとの形の10、30、50および70%に収縮する温度を記録することにより、弾性収縮を測定した。

40

【0037】

表10中で、サンプルKの特性をTherban(登録商標)XN535Cと比較する。

【表10】

	サンプルK	Therban(登録商標) XN 535C
%ACN	19	21
%RDB	7.6	5.5
<u>過酸化物硬化:</u>		
引っ張り (MPa)	16	17.4
伸び (%)	266	325
M100(MPa)	3.12	3.35
H (ショアA)	59	63
<u>LT柔軟性:</u>		
Gehman (°C) T2	-32	-21
T10	-41	-36
T100	-47	-42
<u>温度収縮 (°C)</u>		
TR10	-41	-32
TR70	-26	-19
Tg (°C)	-46	-38

10

20

【0038】

破断点伸び (%) は若干低下したが、本発明のHINBRの低温特性は、低温用途用の現行市販グレードの水素化ニトリルゴムよりも改良されている。

【0039】

3 : 1 またはそれ未満のブタジエン : イソプレン比を有する水素化ニトリル / イソプレン / ブタジエンコポリマーにより、下記の利点が得られる :

- ・改良され、低下したガラス転移温度 (熱分析、DSCによる非晶ポリマー)
- ・低温での改良された永久圧縮歪
- ・増加した低温柔軟性

30

【0040】

本明細書で用いるphrは、ゴム100質量部あたりの部を意味し、当業者に一般に理解されている。さらに、本明細書で用いるコポリマーなる用語は、2種、3種またはそれ以上のモノマーからなるポリマーを包含することを意図している。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
28 February 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/16441 A1

- (51) International Patent Classification: **C08C 19/02**
- (21) International Application Number: PCT/CA01/01189
- (22) International Filing Date: 21 August 2001 (21.08.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
2,317,364 25 August 2000 (25.08.2000) CA
- (71) Applicant (for all designated States except US): **BAYER INC.** [CA/CA]; 1265 South Vidal Street, Sarnia, Ontario N7T 7M2 (CA).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **BENDER, Harald** [DE/DE]; c/o Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen (DE). **NGUYEN, Paul** [CA/CA]; 809 Guildwood Blvd., London, Ontario N6L 5G1 (CA). **GAMLIN, Janet** [CA/CA]; 1283 Sandy Lane, Sarnia, Ontario N7V 4J7 (CA). **GUO, Sharon, X.** [CA/CA]; 71 Dison Road, Stratford, Ontario N5A 6X9 (CA). **CASPER, Rudolf** [DE/DE]; c/o Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen (DE). **WINKELBACH, Hans, Rafael** [DE/DE]; c/o Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen (DE). **STRAUCH, Hans, Christian** [DE/DE]; Sperlingstrasse 27, 41540 Dormagen (DE).
- (74) Agents: **MCHUGH, Michael** et al.; Smart & Biggar, P.O. Box 2999, Station D, 55 Metcalfe Street, Suite 900, Ottawa, Ontario K1P 5Y6 (CA).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, NI, SN, TD, TG).
- Published:**
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/16441 A1

(54) Title: HYDROGENATED NITRILE RUBBERS WITH IMPROVED LOW-TEMPERATURE PROPERTIES

(57) Abstract: Hydrogenated copolymers of an unsaturated nitrile, butadiene and isoprene, wherein the molar ratio of butadiene to isoprene is less than 3:1, display valuable low temperature properties.

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

HYDROGENATED NITRILE RUBBERS WITH IMPROVED LOW-TEMPERATURE
PROPERTIES

The present invention relates to novel nitrile rubbers that have improved low temperature properties.

5 Background of the Invention

Hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) is a valuable elastomer known for its combination of unique properties, including high tensile strength, resistance to abrasion, high oil resistance and resistance to oxidation.

10 There is an increasing demand for elastomers that display these valuable properties at low temperatures. Car manufacturers are requesting elastomers that can be used over a temperature range from -40°C to +155°C. For aerospace applications elastomers are sought whose working temperature range extends down to -60°C or
15 even -70°C.

There are known HNBR's that are useful at low temperature. There are commercially available HNBR's that have good low temperature properties. Thus, Therban[®] XN 535C is a terpolymer, available from Bayer, composed of 21% acrylonitrile,
20 acrylate, and butadiene, that has a residual double bond content (RDB) of 5.5% and a glass transition temperature (Tg) of -38°C. Therban[®] VP KA 8798 is similar, but differs in having an RDB of less than 0.9%, and, again, has a Tg of -38°C.

European Patent No. 471,250 of Bayer AG, issued
25 February 1992, the disclosure of which is incorporated herein by reference, discloses hydrogenated butadiene/isoprene/(meth)acrylonitrile copolymers. The patent teaches that isoprene-modification of HNBR improves compression set at low temperature (for 97.1 to 98.6% hydrogenation, i.e.
30 2.9 to 1.4% RDB). The patent discloses copolymers containing 3.5 to 22% by weight of copolymerized isoprene and 18 to 50% by

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

weight of copolymerized acrylonitrile or methacrylonitrile, and having a degree of hydrogenation, based on the C=C double bonds of the polymer, of at least 85%, that is, an RDB not greater than 15%. The examples used copolymers with acrylonitrile contents of 34.1%, 33.3% and 33.5% and isoprene contents of 4.1%, 7.9% and 12.0%, respectively, the balance in each case being butadiene. The degrees of hydrogenation of isoprene were 86.3%, 86.6% and 82.9%, respectively.

Summary of the Invention

10 It has now been found that by careful selection of the content of the copolymer there can be obtained an elastomer whose low temperature properties are markedly improved, as compared with the copolymers disclosed in European Patent No. 471,250. In particular, the inventors have surprisingly found
15 significant improvement in low temperature flexibility as shown by Gehman and Temperature Retraction tests, and lowered glass transition temperature values identified by Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Accordingly, the present invention provides a
20 hydrogenated copolymer of an unsaturated nitrile, butadiene and isoprene, wherein the molar ratio of butadiene to isoprene is less than 3:1.

Description of Preferred Embodiments

It has surprisingly been found that by lowering the
25 butadiene:isoprene molar ratio in the hydrogenated copolymer there is effected an improvement in low temperature properties without a significant deleterious effect in the other properties of the HNBR. The lowest butadiene:isoprene molar ratio exemplified in the above-mentioned European patent 471,250 is
30 greater than 4.5:1. In accordance with this invention the butadiene:isoprene ratio is below 3:1, preferably below 2:1. The ratio can be as low as 0.1:1, but is preferably not less

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

than 0.5:1. Good results are obtained with a ratio of 1:1 and the preferred range is 0.75:1 to 1:0.75.

The butadiene plus isoprene usually constitute about 50 to about 85% of the copolymer, and the nitrile usually
5 constitutes about 15 to 50% of the copolymer. For this invention, which is concerned with low temperature properties the nitrile content does not normally exceed 36% and is preferably below 30%. The normal lower limit on the nitrile content is 15%, because copolymers with lower nitrile contents
10 lose their oil resistance. For applications where oil resistance is not of importance, however, lower nitrile contents are acceptable, down to 10% or even 5%. For most purposes a nitrile content of 15 to 25% is preferred.

The nitrile is normally acrylonitrile or
15 methacrylonitrile or α -chloroacrylonitrile, of which acrylonitrile is preferred.

The polymer may also contain an amount, usually not exceeding about 10%, of another copolymerisable monomer, for example, an ester of an unsaturated acid, say ethyl, propyl or
20 butyl acrylate or methacrylate, or a vinyl compound, for example, styrene, α -methylstyrene or a corresponding compound bearing an alkyl substituent on the phenyl ring, for instance, p-alkylstyrene such as p-methylstyrene. Other copolymerisable monomers include α,β -unsaturated acids, for example, acrylic,
25 methacrylic, ethacrylic, crotonic, maleic (possibly in the form of its anhydride), fumaric or itaconic acid, and other conjugated dienes, for example 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene and piperylene. The copolymer preferably is a solid that has a molecular weight in excess of about 60,000, most
30 preferably in excess of about 100,000.

The copolymer that is to be hydrogenated can be made in known manner, by emulsion or solution polymerisation,

WO 02/16441

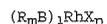
PCT/CA01/01189

resulting in a statistical polymer. The copolymer will have a backbone composed entirely of carbon atoms. It will have some vinyl side-chains, caused by 1,2-addition of the conjugated diene during the polymerisation. It will also have double bonds in the backbone from 1,4-addition of the diene. Some of these double bonds will be in the cis and some in the trans orientation. These carbon-carbon double bonds are selectively hydrogenated by the process of the invention, without concomitant hydrogenation of the nitrile groups present in the polymer. If carboxyl groups (from an α,β -unsaturated acid) are present, it is desired that these should not undergo hydrogenation.

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 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, cf. for example US 3,700,637; DE-PS 2,539,132; EP 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.

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:



WO 02/16441

PCT/CA01/01189

in which each R is a C₁-C₈-alkyl group, a C₄-C₈-cycloalkyl group
a C₆-C₁₅-aryl group or a C₇-C₁₅-aralkyl group, B is phosphorus,
arsenic, sulfur, or a sulphoxide group S=O, X is hydrogen or an
anion, preferably a halide and more preferably a chloride or
5 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-
10 (triphenylphosphine)-rhodium hydride of formula ((C₆H₅)₃P)₄RhH,
and the corresponding compounds in which triphenylphosphine
moieties are replaced by tricyclohexylphosphine 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
15 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_mB, where R, m and B are as defined
above, and m is preferably 3. Preferably B is phosphorus, and
20 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
25 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
30 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,

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

more suitably 0.5 to 20 and preferably 1 to 5, most preferably greater than 2 to less than 5.

The hydrogenation reaction can be carried out in solution. The solvent must be one that will dissolve butadiene nitrile rubber. This limitation excludes use of unsubstituted aliphatic hydrocarbons. Suitable organic solvents are aromatic compounds including halogenated aryl compounds of 6 to 12 carbon atoms. The preferred halogen is chlorine and the preferred solvent is a chlorobenzene, especially monochlorobenzene. Other solvents that can be used include toluene, halogenated aliphatic compounds, especially chlorinated aliphatic compounds, ketones such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone, tetrahydrofuran and dimethylformamide. The concentration of polymer in the solvent is not particularly critical but is suitably in the range from 1 to 30% by weight, preferably from 2.5 to 20% by weight, more preferably 6 to 15% by weight and most preferably 10 to 15% by weight. The concentration of the solution may depend upon the molecular weight of the copolymer rubber that is to be hydrogenated. Rubbers of higher molecular weight are more difficult to dissolve, and so are used at lower concentration.

The reaction can be carried out in a wide range of pressures, from 10 to 250 atm and preferably from 50 to 100 atm. The temperature range can also be wide. Temperatures from 60 to 160°, preferably 100 to 160°C, are suitable and from 110 to 150°C are preferred. Under these conditions, the hydrogenation is usually completed in about 3 to 7 hours. Preferably the reaction is carried out, with agitation, in an autoclave.

Hydrogenation of carbon-carbon double bonds improves various properties of the polymer, particularly resistance to oxidation. It is preferred to hydrogenate at least 70% of the carbon-carbon double bonds present. For some purposes it is desired to eliminate all carbon-carbon double bonds, and

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

hydrogenation is carried out until all, or at least 99%, of the double bonds are eliminated. For some other purposes, however, some residual carbon-carbon double bonds may be required and reaction may be carried out only until, say, 90% or 95% of the
5 bonds are hydrogenated. The degree of hydrogenation can be determined by infrared spectroscopy or ¹H-NMR analysis of the polymer.

In some circumstances the degree of hydrogenation can be determined by measuring iodine value. This is not a
10 particularly accurate method, and it cannot be used in the presence of triphenyl phosphine, so use of iodine value is not preferred.

It can be determined by routine experiment what conditions and what duration of reaction time result in a
15 particular degree of hydrogenation. It is possible to stop the hydrogenation reaction at any preselected degree of hydrogenation. The degree of hydrogenation can be determined by ASTM D5670-95. See also Dieter Brueck, Kautschuk + Gummi Kunststoffe, Vol 42, No 2/3 (1989), the disclosure of which is
20 incorporated herein by reference.

To extract the polymer from the hydrogenation mixture, the mixture can be worked up by any suitable method. One method is to distil off the solvent. Another method is to inject
25 steam, followed by drying the polymer. Another method is to add alcohol, which causes the polymer to coagulate.

The catalyst can be recovered by means of a resin column that absorbs rhodium, as described in US Patent No 4,985,540, the disclosure of which is incorporated herein by
reference.

30 The hydrogenated isoprene nitrile butadiene rubber (HINBR) of the invention can be crosslinked. Thus, it can be vulcanized using sulphur or sulphur-containing vulcanizing

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

agents, in known manner. Sulphur vulcanization requires that there be some unsaturated carbon-carbon double bonds in the polymer, to serve as reactions sites for addition of sulphur atoms to serve as crosslinks. If the polymer is to be sulphur-
5 vulcanized, therefore, the degree of hydrogenation is controlled to obtain a product having a desired number of residual double bonds. For many purposes a degree of hydrogenation that results in about 3 or 4% residual double bonds (RDB), based on the number of double bonds initially present, is suitable.

10 The HINER can be crosslinked with peroxide crosslinking agents, again in known manner. Peroxide crosslinking does not require the presence of double bonds in the polymer, and results in carbon-containing crosslinks rather than sulphur-containing crosslinks. As peroxide crosslinking
15 agents there are mentioned dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, benzoyl peroxide, 2,2'-bis(ter-butylperoxy)disopropyl benzene, 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexyne-3 and 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane and the like. They are suitably used in amounts of about 0.2 to 20 parts by weight,
20 preferably 1 to 10 parts by weight, per 100 parts of rubber.

The HINER of the invention can be compounded with any of the usual compounding agents, for example fillers such as carbon black or silica, heat stabilisers, antioxidants, activators such as zinc oxide or zinc peroxide, curing agents
25 co-agents, processing oils and extenders. Such compounds and co-agents are known to persons skilled in the art.

The low temperature properties of the hydrogenated copolymers of the invention renders them suitable for many specialised applications. They are suited for extreme
30 conditions of under-the-hood automotive applications, including belts, hoses and mountings such as engine mounts. Mention is made of rolls, especially high-hardness roll applications in, for instance, metal-working rolls, paper industry rolls,

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

printing rolls and elastomer components for textile rolls.

Resistance to fluids, especially fluids with aggressive additives renders the hydrogenated copolymers of the invention useful for seals, and also in oil well specialties as a

5 consequence of low swell and explosive decompression resistance.

They are also useful in wire and cable applications that demand excellent mechanical properties and high flexibility under critical ambient conditions. They are also suitable for use in vibration dampeners and torque struts.

10 The invention is further illustrated in the following non-limiting examples:

Example 1

Various copolymers of acrylonitrile, butadiene and isoprene were hydrogenated to different RDB values and then

15 subjected to differential scanning calorimetry (DSC).

Hydrogenation reactions were carried out in a 2 US gallon Parr high-pressure reactor in the laboratory under the following conditions:

Cement solids	6%
20 H ₂ pressure	1200 psi
Agitator speed	600 rpm
Reactor temperature	138 °C
Catalyst	
(Tris(triphenylphosphine)-rhodium(I)chloride) loading	0.13-0.4 phr
25 Co-catalyst (triphenylphosphine) loading	2-2.33 phr
Solvent	Monochlorobenzene

Results are given in Table 1

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

TABLE 1

HINBR	BD/IP wt. %	BD/IP ratio	ACN wt. %	Tg °C (1)	H (J/g) (2)	% RDB (3)
A	65/20	3/1	15	-44	19	4
B	42/38	1/1	20	-47	0	23
C	43/44	1/1	13	-51	0	11
D	na	na	21	-38	0	5.5
E	na	na	17	-25	37	4.7

(1) Glass transition temperature determined from DSC (midpoint).

5 (2) Melting Enthalpy- a high value indicates crystallinity, which is undesired; a lower value indicates a better result. A value of zero indicates an amorphous polymer (no crystallinity). Values were determined using DSC.

10 (3) Residual double bond content, determined by ¹H-NMR spectroscopy.

The above descriptions (1), (2) and (3) apply equally to the results shown in Example 2, Table 2.

Samples D and E are comparative, and contain no isoprene. Sample D is the commercially available
15 butadiene/acrylonitrile/acrylate terpolymer Therban® XN 535C. Sample E is a hydrogenated copolymer of 17% acrylonitrile and 83% butadiene, with 4.7 % RDB.

In particular, Example 1 shows that sample B having a BD:IP ratio of 1:1 has a lower Tg value than comparative sample
20 D, a commercially available low temperature polymer.

Example 2

Copolymers of acrylonitrile, butadiene, and isoprene were prepared with three levels of acrylonitrile, namely, 19%,

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

23% and 25% and three ratios of butadiene to isoprene (BD/IP), namely, 3:1, 2:1 and 1:1, and then hydrogenated to different RDB values. Results are given in Table 2. Samples F to K are in accordance with the invention and sample D is again used as a comparative sample.

Table 2

HINBR	BD/IP % wgt	BD/IP ratio	ACN wt. %	Tg °C*	H(J/g)	% RDB
F	61/19	3/1	20	-33	16.0	3.8
G	50/25	2/1	25	-38	1.0	6.6
H	37/38	1/1	25	-36	0	3.8
I	37/40	1/1	23	-40	0	5.6
J	54/26	2/1	19	-39	6.5	2.8
K	42/39	1/1	19	-46	0	7.6
D	na	na	21	-38	0	5.5

Sample K, which may be compared to Sample B in Table 1 for composition, shows an improved Tg value, confirming the results of Example 1, Table 1.

Isoprene is less readily hydrogenated than butadiene, and as the isoprene content of a polymer is increased hydrogenation becomes more difficult. To achieve a desired RDB increased catalyst loading, or longer reaction time, or both, may be required. Details of the hydrogenation of samples I, J and K are given in Table 3.

Table 3

HINBR	BD/IP ratio	Cat loading (phr)	TPP loading (phr)	Reaction time (h)	% RDB*
I	(1/1)	0.3	2	11	5.6
J	(2/1)	0.3	2	9	2.8
K	(1/1)	0.3	2	9	7.6

* % RDB of HINBR determined by ¹H-NMR.

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

Example 3

HINBR's of Example 1 were compounded and subjected to peroxide cure. The recipe used is set forth in Table 4.

Table 4

Compound	phr
HINBR or HNBR* or other	100
Carbon Black, N 660 Sterling-V	50
Maglite D (MgO activator)	3
Naugard 445 (antioxidant)	1
Plasthall TOTM (plasticizer)	5
Vulcanox ZMB-2/C5 (ZMMBI) (antioxidant)	0.4
Zinc Oxide (Kadox 920)	3
Diak #7 (coagent for peroxide)	1.5
Di-cup 40KE (peroxide curative)	7.5

5 *Base polymer

The low temperature properties of the cured compounds are given in Table 5. Samples A, B & C are from Example 1 and in accordance with the invention. Samples D, E, also from Example 1, and Therban[®] C 3467 are comparative.

10

Table 5

Sample Identification	BD:IP	ACN wt. %	Compression Set @-30°C (Cure Temp 170°C)	Gehman LT Stiffness at 170° Cure Temp		
				T2	T10	T100
A	3:1	15	88	-11	-35	-44
B	1:1	20	42	-30	-40	-46
C	1:1	13	41	-33	-44	-49
D	na	21	81	-28	-37	-42
E	na	17	97	3	-25	-37
Therban [®] C 3467	na	34	93	-20	-27	-31

Table 5 shows that HINBR samples containing either 13 wt.% (sample C) or 20 wt.% (sample B) acrylonitrile with a 1/1 BD to IP ratio have very low compression set properties at low

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

temperature. The high content of butadiene in the 15 wt.% ACN sample (sample A) explains the higher compression set value.

The HINBR samples containing the 13 and 20 wt.% ACN content again show the best low temperature properties as seen by Gehman test results. Both samples have a BD/IP ratio of 1/1. Due to low temperature crystallinity, which hinders flexibility at low temperature, the Gehman temperatures are higher in the 15 wt.% ACN HINBR sample (sample A).

The Gehman test determines the relative stiffness characteristics of vulcanized rubber by measuring the angle of twist between -70°C and room temperature. The first measurement is taken at room temperature. The sample is then cooled down to -70°C and twisted while it is warming up. The T2 value is the temperature at which the sample is two times as stiff (or the sample is 1/2 of its original angle).

Example 4

Samples of HINBR from Example 2 were compounded and subjected to peroxide cure. The recipe is set forth in Table 6.

20

Table 6

Compound	phr
HINBR or HNBR*	100
Carbon Black, N 660 Sterling-V	50
Maglite D	3
Naugard 445	1
Plasthall TOTM	5
Vulcanox ZMB-2/C5 (ZMMBI)	0.4
Zinc Oxide (Kadox 920)	3
Diak #7	1.5
Di-cup 40KE	7.5

*Base polymer

Sample J formulation varied in the amount of Diak #7 (5 phr) and Dicap 40KE (9.4 phr) used.

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

The MDR @ 170°C cure behaviour and Stress Strain Data of the samples are shown in Table 7.

Table 7

	K	I	G	H	THER-BAN® C 3467	THER-BAN® VP KA 8798	THER-BAN® XN 535C
MDR CURE CHARACT- TERISTICS							
Test Temp (°C)	170	170	170	170	170	170	170
MH (dN.m)	35.82	26.22	37.59	31.02	36.03	23.59	27.84
ML (dN.m)	3.01	2.2	3.91	5.75	1.59	2.54	2.14
Delta MH-ML (dN.m)	32.81	24.02	33.68	25.27	34.44	21.05	25.7
Stress Strain (Dumbells)							
Stress @ 25 (Mpa)	0.9	0.9	1.1	0.9	1.1	0.9	1.0
Stress @ 50 (Mpa)	1.4	1.3	1.7	1.4	1.6	1.4	1.5
Stress @ 100 (MPa)	3.1	2.8	4.0	2.9	3.5	3.0	3.4
Stress @ 200 (MPa)	10.8	9.4	13.5	10.5	12.4	9.2	10.1
Stress @ 300 (MPa)		16.0			21.5	15.2	16.0
Ultimate Tensile (MPa)	16.0	16.3	18.7	19.0	23.9	18.0	17.4
Ultimate Elongation (%)	266	302	253	299	345	358	325
Hard. Shore A2 Inst. (pts.)	59	60	63	60	63	63	63

The state of cure as measured by delta torque is comparable to current commercial Therban® grades.

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

The Low Temperature Flexibility - Gehman Test and Temperature Retraction (TR) are shown in Table 8.

Table 8

	J	K	I	G	H	THER- BAN® C 3467	THER- BAN® VP KA 8798	THER- BAN® XN 535C
GEHMAN LOW TEMP STIFFNESS (at 170°C cure temperature)								
Cure Time (min)	14	13	14	13	12	13	14	14
Start Temperature (min)	-70	-70	-70	-70	-70	-70	-70	-70
Temperature @ T2 (°C)	-23	-32	-22	-23	-20	-21	-20	-21
Temperature @ T5 (°C)	-32	-39	-31	-32	-28	-26	-32	-34
Temperature @ T10 (°C)	-35	-41	-33	-33	-30	-28	-35	-36
Temperature @ T100 (°C)	-42	-47	-40	-40	-37	-32	-41	-42
TEMPERATURE RETRACTION (at 50% elongation /170°C cure temperature)								
Cure Time (min)	14	13	14	13	12	13	14	14
TR 10 (°C)	-32	-41	-32	-32	-29	-23	-31	-32
TR 30 (°C)	-26	-36	-26	-29	-25	-19	-26	-28
TR 50 (°C)	-21	-32	-22	-24	-22	-15	-21	-24
TR 70 (°C)	-15	-26	-15	-19	-19	-11	-16	-19
Temp Retraction TR 10 - TR 70	17	15	17	13	10	12	15	13

5 Sample K reaches the lowest temperatures in the Gehman test. The temperature retraction tests also support the

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

improved low temperature flexibility properties of sample K, giving a TR 10 value of -41 °C compared to the value of -32 °C for Therban® XN 535C. In the temperature retraction test the rubber test piece is elongated to 50% (by locking it) followed
 5 by cooling it in an ethanol/dry ice liquid bath (-70 °C). The temperature of the bath is then increased by 1 °C per minute. The elastic retraction was measured by recording the temperature at which the test piece retracts to 10, 30, 50 and 70% of its original shape.

10 The properties of sample K are compared to Therban® XN 535C in Table 9.

Table 9

	Sample K	Therban® XN 535C
% ACN	19	21
% RDB	7.6	5.5
<u>Peroxide Cure:</u>		
Tensile (MPa)	16	17.4
Elongation (%)	266	325
M 100 (MPa)	3.12	3.35
H (Shore A)	59	63
<u>LT Flexibility:</u>		
Gehman (°C) T2	-32	-21
T10	-41	-36
T100	-47	-42
<u>Temp. Retraction (°C)</u>		
TR10	-41	-32
TR70	-26	-19
Tg (°C)	-46	-38

15 Although the elongation @ break % is reduced slightly, the low temperature properties of the HINER of this invention are improved over current commercial grades of hydrogenated nitrile rubbers for low temperature applications.

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

The following advantages were obtained in a hydrogenated nitrile/isoprene/butadiene copolymer having a butadiene:isoprene ratio of 3:1 or less:

- 5 • improved, lowered glass transition value (amorphous polymer from thermal analysis, DSC)
- improved compression set properties at low temperatures
- increased low temperature flexibility

It should be noted that phr as used herein means parts per hundred parts of rubber, and is generally understood in the art.
10 Further, the term copolymer used herein is intended to include polymers composed of two, three or more monomers, as appropriate.

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

CLAIMS:

1. A hydrogenated copolymer comprising an unsaturated nitrile, butadiene and isoprene, wherein the molar ratio of butadiene to isoprene is 3:1 or less.
- 5 2. A copolymer according to claim 1, wherein the molar ratio of butadiene to isoprene is 2:1 or less.
3. A copolymer according to claim 1, wherein the molar ratio of butadiene to isoprene is not less than 0.1:1.
4. A copolymer according to claim 1, wherein the molar
10 ratio of butadiene to isoprene is not less than 0.5:1.
5. A copolymer according to claim 1, wherein the molar ratio of butadiene to isoprene is in the range 0.75:1 to 1:0.75.
6. A copolymer according to any one of claims 1 to 5, wherein the unsaturated nitrile is acrylonitrile.
- 15 7. A copolymer according to any one of claims 1 to 5, wherein the unsaturated nitrile is methacrylonitrile.
8. A copolymer according to any one of claims 1 to 7, wherein the copolymer contains not more than 36% of the nitrile.
9. A copolymer according to any one of claims 1 to 7,
20 wherein the copolymer contains from 15 to 30% of the nitrile.
10. A copolymer according to any one of claims 1 to 9, which has a residual double bond content of 30% or less.
11. A copolymer according to claim 10, wherein the residual double bond content is 10% or less.
- 25 12. A process for preparing a hydrogenated copolymer according to any one of claims 1 to 11 which comprises copolymerising an unsaturated nitrile, butadiene and isoprene, wherein the molar ratio of butadiene to isoprene is 3:1 or less

WO 02/16441

PCT/CA01/01189

and subjecting the obtained copolymer to selective hydrogenation.

13. A process according to claim 12, wherein the selective hydrogenation is carried out in the presence of a rhodium-
5 containing compound as catalyst and a co-catalyst ligand.

14. A process according to claim 13, wherein the rhodium-containing compound is tris(triphenylphosphine)-rhodium (I) chloride and the co-catalyst ligand is triphenylphosphine.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/CA 01/01189
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08C19/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP D 471 250 A (BAYER AG) 19 February 1992 (1992-02-19) cited in the application abstract; claims page 2, line 40 - line 48	1, 2, 6-12
A	T. KOBATAKE ET AL.: "improvement of low-temperature flexibility of hydrogenated nitrile-butadiene rubber" RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY., vol. 70, no. 5, 1997, pages 839-854, XP002185139 RUBBER DIVISION ACS. AKRON., US ISSN: 0035-9475 abstract; figure 12; table IV page 849	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 December 2001		Date of mailing of the international search report 27/12/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentstr. 2 NL - 2200 PH The Hague Tel: (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/CA 01/01189

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 631 315 A (BUDING ET AL) 23 December 1986 (1986-12-23) cited in the application abstract; claims; example 1 column 3, line 52 - line 63 -----	12-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/CA 01/01189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0471250 A	19-02-1992	DE 4025781 A1	20-02-1992
		CA 2048929 A1	16-02-1992
		EP 0471250 A1	19-02-1992
		JP 4261407 A	17-09-1992
US 4631315 A	23-12-1986	DE 3433392 A1	20-03-1986
		CA 1260197 A1	26-09-1989
		DE 3572984 D1	19-10-1989
		EP 0174576 A2	19-03-1986
		JP 1738552 C	26-02-1993
		JP 4026322 B	07-05-1992
		JP 61078802 A	22-04-1986

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ポール・ヌグイエン
カナダ、エヌ6エイチ・5ジー1、オンタリオ、ロンドン、ギルドウッド・ブルバード809番

(72)発明者 ジャネット・ガムリン
カナダ、エヌ7ブイ・4ジェイ7、オンタリオ、サーニア、サンディ・レイン1285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

(72)発明者 ルドルフ・カスパー
ドイツ連邦共和国デー - 51375レーフェルクーゼン、ザンクト - イングベルター - シュトラッセ3番

(72)発明者 ハンス・ラファエル・ヴィンケルパッハ
ドイツ連邦共和国デー - 50765ケルン、アム・シャイトヴェーク21番

(72)発明者 ハンス・クリスティアン・シュトラウフ
ドイツ連邦共和国デー - 41540ドルマゲン、スペルリングシュトラッセ27番

Fターム(参考) 4J100 AM02R AS02P AS02Q AS03P AS03Q CA05 CA31 DA25 DA31 HA03
HA04 HB02 HC89 HC90 HC91 HD22 HE41 HG31