



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201424840 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：101149707

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl.：

B01J31/22 (2006.01)

B01J27/14 (2006.01)

C08C19/02 (2006.01)

(71)申請人：南帝化學工業股份有限公司 (中華民國) NANTEX INDUSTRY., LTD. (TW)

高雄市林園區工業一路 9 號

(72)發明人：鄭華堂 CHENG, HUA TANG (TW)；黃瑞源 HUANG, JEI YUAN (TW)；陳宏宇

CHEN, HUNG YU (TW)；黃建達 HUANG, CHIEN DA (TW)；侯曦鈞 HOU, HSI

CHUN (TW)；時國誠 SHIH, KUO CHEN (TW)；薛茂霖 HSUEH, MAO LIN

(TW)；黃志誠 HUANG, JIH CHEN (TW)

(74)代理人：陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 13 頁

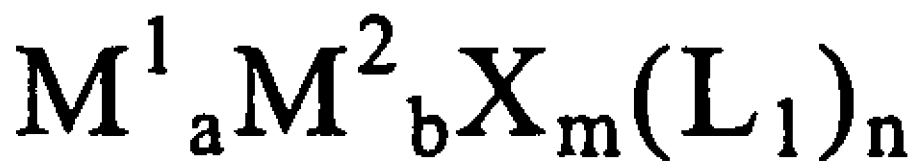
(54)名稱

催化劑組成物及使用該組成物之不飽合共聚物之氫化方法

CATALYST COMPOSITION AND HYDROGENATION OF UNSATURATED POLYMER USING THE SAME

(57)摘要

本發明係有關於一種催化劑組成物及使用該組成物之不飽合共聚物之氫化方法，該催化劑組成物包括金屬催化劑以及有機磷化合物作為助催化劑；該氫化方法係使用該組成物並使用螯合劑於氫化反應後去除產物的金屬離子。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101149707

B01J 21/02 (2006.01)

※申請日： 101.12.25

※IPC分類：

B01J 27/4 (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

催化劑組成物及使用該組成物之不飽合共聚物之氫化方法

CATALYST COMPOSITION AND HYDROGENATION OF UNSATURATED POLYMER USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種催化劑組成物及使用該組成物之不飽合共聚物之氫化方法，該催化劑組成物包括金屬催化劑以及有機磷化合物作為助催化劑；該氫化方法係使用該組成物並使用螯合劑於氫化反應後去除產物的金屬離子。

三、英文發明摘要：

Catalyst compositions and hydrogenation of unsaturated polymer using the same are provided, wherein the catalyst composition comprises a metal catalyst and a co-catalyst. The hydrogenation is carried by employing the catalyst composition and then treating the hydrogenated polymer with a chelating agent for removing the metal residues.

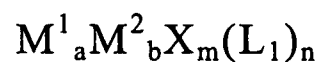
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

本案無圖式。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種催化劑組成物及不飽合共聚物之氫化方法，特別關於一種含金屬催化劑之催化劑組成物及使用該組成物之不飽合共聚物之氫化方法。

【先前技術】

汽車產業對於引擎蓋下(under the hood)用品操作溫度及使用壽命的要求逐年提高，對於相關橡膠的性能需求也愈來愈高，尤其是耐高熱、耐氧化、耐油、耐候性及機械性能佳（尤其是高耐磨性）的橡膠品。

丁腈橡膠(Nitrile-Butadiene Rubber、NBR)是丁二烯(butadiene)和丙烯腈(acrylonitrile)的聚合物，公認是汽車和工業橡膠產業的役馬級(workhorse)產品。經由丙烯腈組成的適當調控，所得丁腈橡膠廣泛應用於耐油、耐燃料與耐化性的產品。丙烯腈單體中的腈基團(nitrile group)提供聚合物的耐油特性，然而，聚合物本身存在的不飽和碳碳雙鍵卻是丁腈橡膠無法應用於高溫環境的主要因素，因為高分子鏈中所存在的不飽和碳-碳雙鍵易於氧化及熱裂解。

為解決上述問題，業界持續廣泛的在丁腈橡膠的改質作研究上，以期解決丁腈橡膠無法應用於高溫環境的問題。研究的重點在於選擇性的對碳碳雙鍵(C=C)進行氫化，並避免腈基團的氫化還原，以在確保丁腈橡膠的優良耐油性的前提下，提高產品的抗熱老化性、抗臭氧和耐化學性。碳-碳雙鍵氫化後的丁腈橡膠通稱為氫化丁腈橡膠

(Hydrogenated Nitrile-Butadiene Rubber、HNBR)，已知主要用作各種汽車的皮帶、密封、襯墊、隔膜及軟管等，在一般工業配件中，除了用作皮帶和密封之外，還用作軋輥和襯套等模製品。

雖然 HNBR 具有獨特的性質，其市場需求量也逐年增加，但是由高製造成本所造成的高單價(HNBR 的單價為 NBR 的 10 倍左右)，卻阻礙了 HNBR 的廣泛應用。因此尋找高效率且相對低成本 HNBR 的製造方法，也就是 NBR 的碳碳雙鍵氫化製程，是相關橡膠產業所面臨的迫切問題。

傳統 NBR 的碳碳雙鍵氫化製程主要是在溶液中以貴金屬觸媒(precious metal catalysts)進行反應。在英國專利 GB2070023，美國專利 US4465515 和 4503196 提出用銨金屬有機金屬化合物作為催化劑進行選擇性加氫反應。銨金屬催化劑的特點是加氫效率和選擇性都高，但是其價格太昂貴，使產品的成本太高。為了進一步降低氫化的成本，業界一直以來都在尋求開發高活性金屬觸媒或配方，以降低金屬觸媒使用量。

再者，由於使用銨金屬有機金屬化合物作為氫化反應催化劑的製程會有氫化產物金屬殘留的問題，這些金屬殘留物不但會影響氫化產物外觀，而且會加速裂解老化，對產品性能有潛在影響。傳統使用離子交換樹脂去除該些金屬殘留物，會遭遇到反應液黏度高及壓差問題。

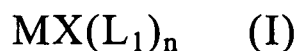
因此，為提高產品品質，降低成本，從產物中回收金屬催化劑就顯得非常重要。

【發明內容】

本發明之一目的在於提供一種形成氫化丁腈橡膠 (Hydrogenated Nitrile-Butadiene Rubber、HNBR) 的方法，以在維持高反應活性、降低反應成本及不導致副產物生成之前提下，針對丁二烯 (butadiene) 和丙烯腈 (acrylonitrile) 的聚合物之碳-碳雙鍵進行氫化還原反應氫化。

本發明之又一目的在於提供一種脫除氫化丁腈橡膠金屬殘餘物的方法，以維持產品品質

為達成本發明之上述目的，本發明提供一種催化劑組成物，係包括：具有式(I)結構之金屬催化劑；以及有機磷化合物作為助催化劑



其中，M 為銻或銹；

X 係為氫、氯、溴、碘、或假鹵素原子 (pseudo halide)；

n 為 2 或 3；

L_1 係選自環烯類配位子、 $PR_1R_2R_3$ 配位子、含雙磷原子之有機配位子、 $AsR_1R_2R_3$ 配位子或含氮、硫及氧的有機配位子，其中，該 P 為磷；該 As 為砷； R_1 、 R_2 和 R_3 係為相同或不同，且獨立選自 $C_1\sim C_6$ 烷基、 $C_6\sim C_{12}$ 環烷基、 $C_6\sim C_{12}$ 芳基、 $C_7\sim C_{12}$ 芳烷基或芳氧基。

本發明復提供一種氫化不飽合共聚物之方法，係包括：於本發明催化劑組成物的存在下，對該不飽合共聚物進行氫化反應，得到氫化產物；混合螯合劑與該氫化產物；以及以萃取劑處理該經混合之螯合劑與氫化產物，得到有

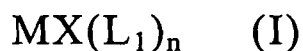
機相和水相，並自該有機相取得經氫化之共聚物。

於一具體實施例中，該萃取劑使該經混合之螯合劑與氫化產物分為有機溶劑層與水層，接著再將所得有機溶劑層脫除有機溶劑後，即得經氫化之共聚物。

【實施方式】

以下藉由特定的具體實施例說明實施方式，熟悉此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本揭露之其他優點及功效。

本發明提供一種催化劑組成物，係包括：具有式(I)結構之金屬催化劑；以及有機磷化合物作為助催化劑



其中，M 為銻或銱；

X 係為氫、氯、溴、碘、或假鹵素原子(pseudo halide)；

n 為 2 或 3；

L_1 係選自環烯類配位子、 $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 配位子、含雙磷原子之有機配位子、 $\text{AsR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 配位子或含氮、硫及氧的有機配位子，其中，該 P 為磷；該 As 為砷； R_1 、 R_2 和 R_3 係為相同或不同，且獨立選自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 環烷基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 芳基、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{12}$ 芳烷基或芳氧基。

前述之該 $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 配位子係選自三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷、三苯氧基磷、三-對-甲氧基苯基磷、二苯基乙基磷、1,4-二-二苯基磷丁烷或 1,2-二-二苯基磷乙烷。

在實施上，該助催化劑係選擇自三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷、三苯氧基磷、三-對-甲氧基苯基磷、二苯

基乙基磷、1,4-二-二苯基磷丁烷或 1,2-二-二苯基磷乙烷。

於一具體實施例中，該 X 係為氫或氯。

於又一具體實施例中，該金屬催化劑為 $\text{RhCl}(\text{COD})_2$ ，其中，該 COD 係環辛二烯。

通常，運用該催化劑組成物時，該助催化劑的重量係該金屬催化劑之 10 至 100 倍；或者該金屬催化劑及助催化劑的莫耳比係為 1：10 至 1:200。

本發明復提供一種氫化不飽合共聚物之方法，係包括：於本發明催化劑組成物的存在下，對該不飽合共聚物進行氫化反應，得到氫化產物；混合螯合劑與該氫化產物；以及以萃取劑處理該經混合之螯合劑與氫化產物，得到有機相和水相，並自該有機相取得經氫化之共聚物。

於一具體實施例中，例如在上述催化劑體系存在下對丁腈橡膠進行加氫的方法時，該方法包括將丁腈橡膠乳液加入反應器中，加入含有金屬催化劑及助催化劑的有機溶劑，充入氫氣，攪拌升溫至反應溫度。

根據本發明之一具體實施例，該反應溫度為 40 至 180 °C，較佳為 80 至 160 °C。

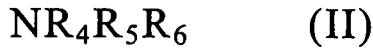
通常，金屬催化劑之用量為不飽合共聚物重量的 0.01 至 10%，較佳為 0.1 至 5%，更佳為 0.1 至 2%。

助催化劑之用量為金屬催化劑的 10 至 100 倍，較佳為 10 至 30 倍。根據本發明的方法，反應的氫壓為 0.05 至 5MPa，較佳為 0.1 至 1.5MPa。

本發明使用螯合劑脫除氫化產物中金屬殘留物的方

法，主要係將螯合劑與氫化產物攪拌後，待靜置分層得到有機相和水相，並自該有機相取得經氫化之共聚物。

根據本發明的方法，所使用的螯合劑係具有式(II)之結構：



其中， R_4 為 H 或 CH_2COOH ；

R_5 為 CH_2COOH ；以及

R_6 為 CH_2COOH 。

該螯合劑之重量可為該金屬催化劑的 10 至 500 倍，較佳為 10 至 100 倍。

根據本發明的方法，混合螯合劑與該氫化產物時之溫度為 60 至 150°C，較佳為 80 至 100°C。

根據本發明，所述丁腈橡膠之實例包括丁二烯-(甲基)丙烯腈、2-甲基-1,3-丁二烯-(甲基)丙烯腈、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物，優選為丁二烯-丙烯腈共聚物(丁腈橡膠)；亦可為三元共聚物，包括丁二烯-(甲基)丙烯腈-(甲基)丙烯酸、丁二烯-(甲基)丙烯腈-[N-(4-苯胺基苯基)甲基丙烯醯胺]，優選為丁二烯-丙烯腈-甲基丙烯酸共聚物(羧基丁腈類橡膠)。

實施例 1

取 NBR 乳液(丁腈橡膠乳液；丙烯腈量 33%；Nancar)(4.5g)置入反應釜中，在氮氣氣氛下，加入 $(\text{RhCl}(\text{COD})_2)_2$ 與 PPh_3 ($\text{Rh}/\text{NBR}=500\text{ppm}$ ；Rh 與 PPh_3 的莫耳比為 1:20)的氯苯溶液，再通入氫氣，升溫至 160°C 後，

氫氣加壓至 1000psi，以 200rpm 之轉速攪拌 16 小時。

之後將溶液溫度降至室溫後，卸去氫氣壓力。加入亞胺基二乙酸(Iminoacetic acid, IDA) ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)；其中，N 與 Rh 的莫耳比為 10/1)水溶液，於 100°C 攪拌 (300rpm)6 小時後，降溫洩壓。所得反應液分為兩相。將下層萃取液以甲醇溶劑析出乾燥。所得氫化丁腈橡膠經 HNMR 分析，碳碳雙鍵氫化度為 99.5%。經 ICP-MS 分析銻金屬去除率為 72%。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

無。

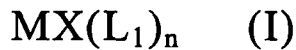
【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種催化劑組成物，係包括：

具有式(I)結構之金屬催化劑；以及
有機磷化合物作為助催化劑，



其中，M 為銦或銱；

X 係為氫、氟、溴、碘、或假鹵素原子(pseudo halide)；

n 為 2 或 3；

L_1 係選自環烯類配位子、 $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 配位子、含雙磷原子之有機配位子、 $\text{AsR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 配位子或含氮、硫及氧的有機配位子，其中，該 P 為磷；該 As 為砷； R_1 、 R_2 和 R_3 係為相同或不同，且獨立選自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 環烷基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 芳基、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{12}$ 芳烷基或芳氧基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之催化劑組成物，其中，該金屬催化劑為 $\text{RhCl}(\text{COD})_2$ ，其中，該 COD 係環辛二烯。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之催化劑組成物，其中，該 $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 配位子係選自三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷、三苯氧基磷、三-對-甲氧基苯基磷、二苯基乙基磷、1,4-二-二苯基磷丁烷或 1,2-二-二苯基磷乙烷。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之催化劑組成物，其中，該助催化劑係選擇自三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷、三苯氧基磷、三-對-甲氧基苯基磷、二苯基乙基磷、1,4-

二-二苯基磷丁烷或 1,2-二-二苯基磷乙烷。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之催化劑組成物，其中，該助催化劑的重量係該金屬催化劑之 10 至 100 倍。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之催化劑組成物，其中，該 X 係為氫或氯。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之催化劑組成物，其中，該金屬催化劑及助催化劑的莫耳比係為 1:10 至 1:100。
8. 一種氫化不飽合共聚物之方法，係包括：

於申請專利範圍第 1 項所述之催化劑組成物的存在下，對該不飽合共聚物進行氫化反應，得到氫化產物；

混合螯合劑與該氫化產物；以及

以萃取劑處理該經混合之螯合劑與氫化產物，得到有機相和水相，並自該有機相取得經氫化之共聚物。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之氫化不飽合共聚物之方法，其中，該螯合劑係具有式(II)之結構：



其中， R_4 為 H 或 CH_2COOH ；

R_5 為 CH_2COOH ；以及

R_6 為 CH_2COOH 。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之氫化不飽合共聚物之方法，其中，該螯合劑之重量為該金屬催化劑的 10 至 500 倍。
11. 如申請專利範圍第 8 項所述之氫化不飽合共聚物之方

法，其中，混合該螯合劑與該氫化產物時之溫度為 60 至 150°C。

12. 如申請專利範圍第 8 項所述之氫化不飽合共聚物之方法，其中，該不飽合共聚物係丁腈橡膠。