	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0068169 (43) 공개일자 2009년06월25일
(51) Int. Cl. <i>C08C 2/04</i> (2006.01) <i>C08C 2/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0130375 (22) 출원일자 2008년12월19일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 07024945.3 2007년12월21일 유럽특허청(EPO)(EP)	(71) 출원인 란세스 도이치란트 게엠베하 독일 51369 레버쿠젠 (72) 발명자 웅, 크리스토퍼 독일 데-51375 레버쿠젠 모르스브로이허 스트라쎄 44 파스크, 스테펜 독일 데-41542 도르마겐 임 게르스텐펠트 44 메르스만, 프란츠-요세프 독일 데-51467 베르기쉬 글라트바흐 암 카테르바흐 14 아 (74) 대리인 양영준, 위혜숙	

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 임의로 수소화된 니트릴 고무로부터의 철 잔류물, 로듐 및 루테튬 함유 촉매 잔류물의 제거 방법

(57) 요 약

본 발명은 철 잔류물, 로듐 및/또는 루테튬 함유 촉매 잔류물을, 이러한 철 잔류물, 로듐 및/또는 루테튬 함유 촉매 잔류물을 함유하는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액으로부터, 이러한 용액을 특정 관능화된 이온 교환 수지와 접촉시킴으로써 제거하는 방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

철 잔류물 및/또는 로듐 및/또는 루테튬 함유 촉매 잔류물을 함유하는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액을 (i) 거대다공질 (macroreticular)이고, (ii) 1차 아민, 2차 아민, 티올, 카르보디티오에이트, 티오우레아 및 디티오키르바메이트 기로부터 선택되는 1종 이상의 관능기로 개질되고, (iii) 평균 입경이 건조 기준으로 최소 0.05 mm 내지 0.20 mm 미만인 관능화된 이온 교환 수지와 접촉시키는 것을 포함하는, 임의로 수소화된 니트릴 고무로부터 철 잔류물 및/또는 로듐 및/또는 루테튬 함유 촉매 잔류물을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 관능화된 이온 교환 수지와 접촉되는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액이 사용되는 임의로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 루테튬 5 내지 1000 ppm, 바람직하게는 5 내지 500 ppm, 특히 5 내지 250 ppm의 범위의 루테튬 함유 촉매 잔류물 양을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 관능화된 이온 교환 수지와 접촉되는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액이 사용되는 임의로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 로듐 5 내지 200 ppm, 바람직하게는 10 내지 100 ppm, 특히 20 내지 100 ppm의 범위의 로듐 함유 촉매 잔류물 양을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 관능화된 이온 교환 수지와 접촉되는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액이 사용되는 임의로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 철 2 내지 500 ppm, 바람직하게는 5 내지 250 ppm, 특히 10 내지 100 ppm의 범위의 철 잔류물 양을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액이 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 12 중량%의 임의로 수소화된 니트릴 고무를 함유하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 디클로로메탄, 벤젠, 모노클로로벤젠, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 또는 시클로헥산 중 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액을 사용하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 관능화된 이온 교환 수지와 접촉되는 임의로 수소화된 니트릴 고무 용액이 (i) 바람직하게는 루테튬 함유 촉매의 존재하에서 니트릴 고무를 복분해하고/하거나, (ii) 바람직하게는 로듐 또는 루테튬 함유 촉매를 사용하여 니트릴 고무에 존재하는 탄소-탄소 이중 결합을 수소화하여 수득한 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 관능화된 이온 교환 수지와 접촉되는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액이 중합 후 니트릴 고무의 탄소-탄소 이중 결합의 수소화를 수행하여 수득한 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 공액 디엔, 1종 이상의 α, β -불포화 니트릴 및 임의로는 1종 이상의 추가 공중합성 단량체의 반복 단위를 포함하는 임의로 수소화된 공중합체 또는 삼원공중합체, 바람직하게는 아크릴로니트릴, 1,3-부타디엔 및 임의로 추가 공중합성 단량체(들)의 임의로 수소화된 공중합체를 나타내는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액을 사용하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 니트릴 고무 내에 존재하는 초기 탄소-탄소 이중 결합의 50 몰% 이

상, 바람직하게는 80 몰% 이상, 보다 바람직하게는 85% 내지 99.9 몰%, 가장 바람직하게는 90 내지 99.5 몰%가 수소화된 수소화 니트릴 고무를 사용하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 관능화된 이온 교환 수지가 0.2 내지 7.0 몰/L, 바람직하게는 0.5 내지 5.0 몰/L, 보다 바람직하게는 0.7 내지 3.0 몰/L, 가장 바람직하게는 1.0 내지 2.0 몰/L의 범위의 관능기 농도를 특징으로 하는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 관능화된 이온 교환 수지가 건조 기준으로 최소 0.05 내지 0.2 mm 미만, 바람직하게는 최소 0.15 내지 0.2 mm 미만의 범위의 평균 입경을 특징으로 하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 배치 방식 (불연속식) 또는 연속식으로 수행하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 이온 교환 수지를 컬럼에 충전시키고, 루테늄 함유 촉매 잔류물을 포함하는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액을 연속 방식으로 컬럼에 통과시키고, 바람직하게는 1회 이상 컬럼을 통해 순환시키는 방법.

청구항 15

임의로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로, 최대 20 ppm의 로듐, 최대 20 ppm의 루테늄, 및 최대 50 ppm의 철, 바람직하게는 최대 10 ppm의 로듐, 최대 10 ppm의 루테늄, 및 최대 40 ppm의 철, 보다 바람직하게는 최대 5 ppm의 로듐, 최대 5 ppm의 루테늄, 및 최대 30 ppm의 철, 가장 바람직하게는 최대 3 ppm의 로듐, 최대 3 ppm의 루테늄, 및 최대 10 ppm의 철을 포함하는 임의로 수소화된 니트릴 고무.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 임의로 수소화된 니트릴 고무로부터의 철 잔류물, 로듐 및 루테늄 함유 촉매 잔류물의 제거 방법을 제공한다.

배경 기술

<2> 중합체 수소화는 예를 들어 US-A-4,396,761, US-A-4,510,293, US-A-5,258,467 및 US-A-4,595,749에 개시된 바와 같이 널리 공지된 작업이다. 그러나, 중합체로부터 수소화 촉매의 후속 분리는 항상 상세히 기술되는 것도 아니고 전혀 기술되지 않기도 한다.

<3> 보다 구체적으로, 특정 로듐 함유 촉매는 니트릴 고무의 선택적 수소화에 특히 적합한 것으로 알려져 있다 (즉, 니트릴 고무 내에 존재하는 탄소-질소 삼중 결합의 부수적인 환원 없이 탄소-탄소 이중 결합을 환원시킴). 이러한 수소화 니트릴 고무는 불포화 니트릴 고무에 비해 열-유도 분해에 덜 영향을 받는다.

<4> 예를 들어, US-A-4,464,515는 불포화 니트릴 고무를 선택적으로 수소화하는 방법에서의 히드리도 로듐 테트라키스(트리페닐포스핀) 촉매, 즉 $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ 의 용도를 교시하고 있다. 우선, 점성질 고무 용액을 제공하는 적합한 용매에 불포화 니트릴 고무를 용해시킨다. 이어서, 촉매를 고무 용액에 용해시킨다. 수소화 방법은 기재와 촉매가 동일한 상에 함유되어 있기 때문에 균일하다고 한다. 수득된 HNBR을 침전시키고, 간단히 이소프로판올로 세척한다. 수소화 촉매를 제거하는데 추가 개시는 없다.

<5> GB-A-1,558,491은 불포화 니트릴 고무를 수소화하는 유사한 방법에서 촉매로서 클로로 로듐 트리스(트리페닐포스핀) ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$)의 용도를 교시한다. 수소화 생성물을 증기로 처리함으로써 또는 메탈올에 부음으로써 반응 용액으로부터 분리한 후 상승된 온도 및 감소된 압력에서 건조한다. 여기에서도, 수소화 촉매를 어떻게 제거할

수 있는지에 대한 교시는 제공되지 않았다.

- <6> 추가로 특정 루테튬 함유 촉매는 니트릴 고무의 선택적 복분해(metathesis) 또는 수소화에 특히 적합하다고 알려져 있다. 니트릴 고무의 균일한 수소화를 위해 루테튬 함유 촉매를 이용하는 방법은 예를 들어 US-A-5,075,388 및 US-A-6,084,033에 개시된 바와 같이 널리 알려져 있다.
- <7> US 5,075,388는 암모니아 및 C₁₋₂₀ 1차 아민으로부터 선택된 NH₂ 함유 화합물의 존재하에서 니트릴 고무를 수소화하는 것을 개시하고 있다. US-A-6,084,033은 니트릴 고무의 수소화를 위한 로듐-루테튬 두금속(bimetallic) 촉매 촉매의 용도를 교시한다. 그러나, 수소화된 니트릴 고무로부터 각 촉매 잔류물을 어떻게 제거하는지에 대해서는 전혀 교시가 없다.
- <8> 상기 균일 수소화 방법의 이점은 이들이 수소화를 수행하기 위해 최소량의 촉매를 요구한다는 점이다. 그러나, 이러한 방법의 주요한 단점은 일단 반응이 완료되면 반응 혼합물로부터 촉매를 제거하기 어렵다는 점이다. 이에 비해, 불균일 방법, 즉, 촉매가 반응 매질에 용해되지 않는 방법에서, 촉매는 여과 또는 원심분리에 의해 쉽게 제거될 수 있다.
- <9> 더 나아가, 대부분 점성이 없는 화학 반응 스트림인 반응 혼합물로부터 특정 촉매 잔류물을 회수하는 이온교환 수지의 용도는 종래 기술로부터 알려져 있다.
- <10> US-A-5,118,716은 디티오에이트 관능기를 함유하고, VIII족 금속의 회수에 적합한 것으로 기재되었고, 화학 반응 스트림으로부터 로듐 함유 촉매의 제거에 효과적인 것으로 주장된 특정 이온 교환 수지를 개시한다. 그러나, 이들 수지가 실제로 사용될 수 있는 반응 혼합물의 유형에 대한 교시 또는 제안은 전혀 없다.
- <11> 이온 교환 수지를 사용하는 비점성 화학 공정 스트림으로부터 로듐 촉매의 회수도 또한 알려져 있다. 예를 들어, DE-OS-1 954 315는 정제되지 않은 옥소 반응 혼합물을 CO 및 수소의 존재하에서 염기성 이온 교환제로 처리함으로써 (저 분자량) 옥소 반응 혼합물로부터 로듐 카르보닐 촉매를 분리하는 것을 기술한다. 문헌 [Chemical Abstracts 85: 5888k (1976)]은 수소화, 히드로포르밀화 및 히드로카르복실화에서 촉매로서 사용되는 VIII족 귀금속 촉매를 회수하기 위한 티올-관능화된 수지의 용도를 교시한다. 상기 촉매 잔류물을 함유하는 유기 용액을 이온 교환 수지로 처리한다. 문헌 [Chemical Abstracts 87: 26590p (1977)]은 (i) 귀금속 함유 수용액을 폐세라믹 촉매 캐리어로부터 귀금속을 추출함으로써 제조하고, (ii) 이어서 귀금속을 이온 교환 수지에 흡착시키는 2단계 방법을 기술하고 있다. 마지막으로, 문헌 [Chemical Abstracts 95: 10502r (1981)]은 HCl 및 HNO₃를 사용하여 소비된 촉매로부터 금속을 추출함으로써 백금 및 로듐을 동시에 회수한 후, 금속을 흡착하기 위해 이온 교환 수지를 사용하는 것에 관한 것이다.
- <12> US-A-4,985,540호는 관능화된 이온 교환 수지를 수소화된 니트릴 고무, 로듐 함유 촉매 잔류물 및 탄화수소 용매를 함유하는 탄화수소 상과 접촉시킴으로써 수소화된 니트릴 고무로부터 로듐 함유 촉매 잔류물을 제거하는 방법을 개시한다. 이 방법은 10 ppm 미만(로듐 중량/용액 중량 기준)의 로듐을 함유하는 점성질 용액으로부터 로듐을 제거할 수 있다는 것을 나타낸다. 사용되는 이온 교환 수지는 0.2 내지 2.5 mm의 비교적 큰 평균 입경을 갖는다.
- <13> US-6,646,059 B2는, 로듐계 촉매의 존재하에서 니트릴 고무를 수소화함으로써 수득되는 수소화된 니트릴 고무 용액으로부터 철 및 로듐 함유 잔류물을 제거하는 것을 개시한다. 임의의 금속 용기 또는 관에서 발생할 수 있는 최소 부식 또는 분해로 인해 또는 별법으로 철 함유 화합물이 니트릴 고무의 중합에서 활성화제로서 사용될 수 있다는 사실로 인해 철 함유 잔류물이 존재할 수 있다. US-6,646,059 B2의 방법은 티오우레아 관능기를 갖는 특정 단분산성 거대공극 가교된 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 수지를 이용한다. 이온 교환 수지가 단분산성이라는 사실이 방법의 성공적인 수행에 중요하다.
- <14> 중합체 복분해는 또한 예를 들어 US 2003/0027958 A1, US 2003/0088035 A1 및 US 2004/0132891 A1에 개시된 바와 같이 문서에 의해 충분히 입증된 작업이지만, 여기에서도 복분해된 생성물로부터의 촉매 잔류물의 분리는 지금까지 집중적으로 조사되지 않았다. 특정 루테튬 함유 촉매는 특히 니트릴 고무의 선택적 복분해, 즉 니트릴 고무에 존재하는 탄소-질소 삼중 결합의 부수적인 환원이 없는 탄소-탄소 이중 결합의 분해(cleavage)에 특히 적합하다고 알려져 있다.
- <15> 예를 들어, US 2003/0088035 A1은 감소된 분자량을 갖는 니트릴 고무를 생성하는 이러한 방법에서의 비스(트리시클로헥실포스핀)벤질리덴 루테튬 디클로라이드의 용도를 교시한다. 유사하게, US 2004/0132891 A1은 공-올레핀의 부재하에서일지라도 니트릴 고무의 복분해를 위한 1,2-비스-((2,4,6-트리메틸페닐)-2-이미다졸리디닐리

텐)(트리시클로헥실포스핀)-루테늄(페닐메틸렌)디클로라이드의 용도를 교시한다. 이들 방법 둘다에서, 먼저 점성질 고무 용액을 제공하는 적합한 용매에 니트릴 고무를 용해시킨다. 필요하다면, 공-올레핀을 반응 용액에 첨가한다. 이어서, 촉매를 고무 용액에 용해시키고 복분해를 수행한다. 이들 두 US 특허 출원은 모두 반응 혼합물로부터 촉매 잔류물을 제거하는 것에 대한 개시를 전혀 포함하지 않는다.

<16> US-A-6,376,690호는 반응 혼합물로부터 금속 착체를 제거하기 위한 방법을 개시하고, 상기 방법은 특히 목적하는 생성물로부터 루테늄 또는 오스뮴 복분해 촉매의 반응후 분리에 적용가능하다고 한다. 상기 분리 방법은 용해도 항상 화합물 (바람직하게는 포스핀 또는 그의 유도체)을 함유하는 제2 비혼화성 용액을 초기 반응 혼합물에 첨가한다. 일단 용해도 항상 화합물과 반응된 금속은 반응 혼합물로부터 나와 제2 용액으로 이동한다. 이어서, 이 용액을 반응 용액으로부터 제거한다. US-A-6,376,690호는 완전히 제거되지 않는 경우 임의의 후속 반응 단계에서, 예를 들어 후속 수소화 반응에서 사용되는 수소화 촉매를 방해할 수 있는 첨가제의 첨가를 포함하는, Cu, Mg, Ru 및 Os와 같은 금속의 제거에 대해 교시한다. 두번째로, 두 개의 비혼화성 용액의 분리는 작은 규모에서는 비교적 용이하지만, 큰 규모의 상업적 규모에서는 매우 복잡한 방법이다.

<17> WO-A-2006/047105는 반응 혼합물과 나노여과 막의 접촉을 통한 반응 혼합물로부터의 복분해 촉매의 분리를 개시한다. 반응 혼합물은 복분해 촉매 뿐만 아니라, 추가로 1종 이상의 미전환 반응성 올레핀, 임의로는 용매 및 1종 이상의 올레핀 생성물을 함유한다. 나노여과 막으로서, 폴리이미드 나노여과 막이 바람직하게는 실질적인 부분의 올레핀 반응 생성물, 미전환 반응성 올레핀 및 임의의 용매를 함유하는 여과수(permeate), 및 복분해 촉매, 및 임의로는 복분해 촉매 분해 생성물을 함유하는 농축수(retentate)를 회수하도록 사용된다. WO-A-2006/047105의 방법은 루테늄, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄 또는 이들의 혼합물을 기재로 한, 바람직하게는 루테늄을 기재로 한 균일 복분해 촉매에 적합하다고 간주한다. WO-A-2006/047105는 또한 로딩 종의 제거에 이러한 막 기술을 활용하는 가능성에 대해 진술하지 않는다. 따라서, 상기 니트릴 고무가 다음 단계에서 수소화되는 상황에서, 아마도 2개의 별도의 금속 촉매 회수 공정이 필요하게 되어, 상당한 비용 증가 및 부정적인 용량 결과를 일으킬 것이다.

<18> 문헌 [Organic Letters, 2001, Vol. 3, No. 9, pages 1411-1413]은 그루브스 촉매(Grubbs catalyst)를 사용하여 올레핀 복분해 반응 동안 생성되는 목적하지 않은 고도로 착색된 루테늄 부산물을 제거하는 방법을 기술한다. 폐환 복분해에 의해 수득된 디에틸 디알릴말로네이트와 같은 조질(crude) 반응 생성물을 트리페닐포스핀 옥시드 또는 디메틸 술폰으로 처리한 후 실리카겔을 통해 여과하였다. 이것은 불완전한 제거가 증류 동안 이중 결합의 이성질화 또는 반응 생성물의 분해와 같은 복잡한 문제를 유발하는 것으로 알려져 있기 때문에 중요한 착색된 루테늄계 부산물을 제거할 수 있게 한다. 그러나, US 6,376,690호에서와 같이, 디메틸 술폰과 같은 첨가제의 사용 및 도입은, 그의 사용 후 완전히 제거되지 않는다면 니트릴 고무의 용액에 적용된 후 수소화되는 경우 불리하다. 따라서, 이 방법을 니트릴 고무 용액에 전용하는 것은 실행가능한 대안이 아니다. 추가적으로, 필요한 실리카겔 여과 방법은 상업 공정의 관점에서 대규모의 비용을 발생시킬 것이다.

<19> 문헌 [Tetrahedron Letters 40 (1999), 4137-4140]은 Ru-촉매 그루브스 I의 존재하에서 폐환 복분해에 의해 수득된 디에틸디알릴말로네이트를 함유하는 반응 혼합물에 수용성 트리스(히드록시메틸)포스핀을 첨가하는 것을 개시한다. 조질 반응 혼합물을 메틸렌 클로라이드 중의 트리스(히드록시메틸)포스핀과 트리에틸아민 용액에 첨가하는 경우, 용액이 5분 내에 검정/갈색 색상으로부터 담황색으로 바뀌는 것이 관찰되며, 이는 트리스(히드록시메틸)포스핀이 루테늄에 배위결합되었음을 나타낸다. 물 첨가시, 황색은 수성상으로 이동하며, 무색의 메틸렌 클로라이드상을 남긴다. NMR 자료는 모든 목적하는 생성물이 메틸렌 클로라이드 상에 남아 있고, 모든 포스핀은 수성상으로 이동하였음을 나타낸다. 별법의 실시양태에서, 루테늄 촉매 부산물을 함유하는 디에틸디알릴말로네이트 용액을 과량의 실리카겔의 동시 존재하에 트리스(히드록시메틸)포스핀의 용액 및 메틸렌클로라이드 중의 트리에틸아민과 함께 교반하였다. 트리스(히드록시메틸)포스핀이 실리카겔 상에 그래프팅되는 것으로 알려져 있듯이, 이는 최상의 결과를 제공한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<20> 종래 기술의 상기 방법에도 불구하고, 다양한 금속 잔류물, 특히 귀금속 함유 촉매 잔류물을 임의로 수소화된 니트릴 고무, 특히 이러한 임의로 수소화된 니트릴 고무의 점성 용액으로부터 동시에 제거하는 방법에 관한 개시에 대한 여지는 남아 있다.

과제 해결수단

<21> <발명의 개요>

<22> 본 발명은 철 잔류물 및/또는 로듐 및/또는 루테튬 함유 촉매 잔류물을 함유하는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액을 (i) 거대다공질 (macroreticular)이고, (ii) 1차 아민, 2차 아민, 티올, 카르보디티오에이트, 티오우레아 및 디티오카르바메이트 기로부터 선택되는 1종 이상의 유형의 관능기로 개질되고, (iii) 평균 입경이 건조 기준으로 최소 0.05 mm 내지 0.20 mm 미만인 관능화된 이온 교환 수지와 접촉시키는 것을 포함하는, 임의로 수소화된 니트릴 고무로부터 철 잔류물 및/또는 로듐 및/또는 루테튬 함유 촉매 잔류물을 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 낮은 철 및/또는 로듐 및/또는 루테튬 함량을 갖는 임의로 수소화된 니트릴 고무를 포함한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<23> 본 발명의 방법은 철 잔류물 및/또는 로듐 및/또는 루테튬 함유 촉매 잔류물을 함유하는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액으로부터 출발한다.

<24> 임의로 수소화된 니트릴 고무 용액은 사용되는 임의로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 루테튬 5 내지 1000 ppm, 바람직하게는 5 내지 500 ppm, 특히 5 내지 250 ppm의 범위의 루테튬 함유 촉매 잔류물 양을 포함할 수 있다.

<25> 별법으로, 또는 추가적으로, 임의로 수소화된 니트릴 고무 용액은 사용되는 임의로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 로듐 5 내지 200 ppm, 바람직하게는 10 내지 100 ppm, 특히 20 내지 100 ppm의 범위의 로듐 함유 촉매 잔류물 양을 포함할 수 있다.

<26> 별법으로, 또는 추가적으로, 임의로 수소화된 니트릴 고무 용액은 사용되는 임의로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 철 2 내지 500 ppm, 바람직하게는 5 내지 250 ppm, 특히 10 내지 100 ppm의 범위의 철 잔류물 양을 포함할 수 있다. 철 잔류물은, 특히 수소화된 니트릴 고무에서, 그의 수소화가 염소를 함유하는 촉매, 특히 윌킨슨 촉매 (Wilkinson's catalyst) ($\text{Cl-Rh[P(C}_6\text{H}_5)_3\text{]}_3$)를 사용하여 수행되어 HCl이 수소화 동안 부산물로서 형성되는 경우, 중합 용기 또는 관에서 발생할 수 있는 최소 부식으로 인해 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액에 발생할 수 있다. 별법으로, 철 잔류물은 철 함유 화합물이 니트릴 고무의 중합에서 활성화제로서 사용되었을 수 있다는 사실 때문에 발생할 수 있다.

<27> 본 발명에 따른 방법으로 처리하는 임의로 수소화된 니트릴 고무 용액은 임의로 수소화된 니트릴 고무를 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 12 중량% 함유할 수 있다. 따라서, 이 용액은 점성질이다.

<28> 임의로 수소화된 니트릴 고무는 전형적으로 유기 용매, 바람직하게는 디클로로메탄, 벤젠, 모노클로로벤젠, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 및 시클로헥산인 용매에 용해시킨다.

<29> 임의로 수소화된 니트릴 고무 용액을 수득하는 방법은 철 잔류물 및/또는 로듐 및/또는 루테튬 함유 촉매 잔류물을 함유하는 한 중요하지 않다. 다양한 방법이 관련된 종래 기술로부터 공지되어 있다.

<30> 전형적으로, 이러한 임의로 수소화된 니트릴 고무 용액은 (i) 니트릴 고무의 복분해에 의해 및/또는 (ii) 니트릴 고무에 존재하는 탄소-탄소 이중 결합의 수소화에 의해 수득될 수 있다.

<31> 일 실시양태에서, 니트릴 고무 용액을 니트릴 고무의 복분해에 의해, 특히 루테튬 함유 촉매의 존재하에 수득가능한, 본 발명에 따른 방법으로 처리한다.

<32> 또 다른 실시양태에서, (i) 특히 루테튬 함유 촉매의 존재하에서 니트릴 고무를 복분해하고, (ii) 이어서 특히 로듐 또는 루테튬 함유 촉매를 사용하여 니트릴 고무에 존재하는 탄소-탄소 이중 결합을 수소화함으로써 수득가능한 수소화된 니트릴 고무 용액을 본 발명에 따른 방법으로 처리한다.

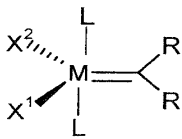
<33> 제3 실시양태에서, 특히 로듐 또는 루테튬 함유 촉매의 존재하에 니트릴 고무의 탄소-탄소 이중 결합을 수소화함으로써 수득가능한 수소화된 니트릴 고무 용액을 본 발명의 방법으로 처리하였다.

<34> 제4 실시양태에서, 각 단량체를 중합함으로써 수득가능한 니트릴 고무 용액을 본 발명에 따른 방법으로 처리하였다.

- <35> "루테늄 함유 촉매 잔류물" 및 "로듐 함유 촉매 잔류물"이라는 용어는 각각 본 출원의 목적을 위해 임의의 루테늄(로듐) 함유 촉매 뿐만 아니라 루테늄(로듐) 이온을 포함하는 이들의 임의의 분해 생성물을 포함할 것이다.
- <36> "철 잔류물"이라는 용어는 본 출원의 목적을 위해 임의의 철 함유 화합물 뿐만 아니라 철 이온을 포함하는 그의 임의의 분해 생성물을 포함할 것이다.
- <37> 니트릴 고무 (또한 짧게 "NBR"이라 부름)는 1종 이상의 공액 디엔, 1종 이상의 α, β -불포화 니트릴, 및 임의로 1종 이상의 추가 공중합성 단량체의 반복 단위를 포함하는 공중합체 또는 삼원공중합체이다.
- <38> 공액 디엔은 임의의 종류의 것일 수 있다. (C_4 - C_6) 공액 디엔을 사용하는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 매우 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔이 특별히 바람직하다.
- <39> α, β -불포화 니트릴로서, α, β -불포화 니트릴, 바람직하게는 (C_3 - C_5) α, β -불포화 니트릴, 예를 들어 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.
- <40> 따라서, 특히 바람직한 니트릴 고무는 아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔의 공중합체이다.
- <41> 공액 디엔 및 α, β -불포화 니트릴 이외에, 당업자에게 공지된 1종 이상의 추가 공중합성 단량체, 예를 들어 α, β -불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 이들의 에스테르 또는 아마이드를 사용하는 것이 가능하다.
- <42> α, β -불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산으로서, 푸마르산, 말레산, 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.
- <43> α, β -불포화 카르복실산의 에스테르로서, 그의 알킬 에스테르 및 알콕시알킬 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 α, β -불포화 카르복실산의 알킬 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 옥틸 아크릴레이트이다. 특히 바람직한 α, β -불포화 카르복실산의 알콕시알킬 에스테르는 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트이다. 또한, 알킬 에스테르, 예를 들어 상기 언급된 것들, 및 예를 들어 상기 언급된 형태의 알콕시알킬 에스테르의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.
- <44> 사용되는 NBR 중합체 중 공액 디엔 및 α, β -불포화 니트릴의 비율은 넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 공액 디엔 또는 그의 총합의 비율은 통상적으로 총 중합체를 기준으로 40 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 82 중량%, 가장 바람직하게는 50 내지 75 중량%의 범위에 있다. α, β -불포화 니트릴 또는 그의 총합의 비율은 통상적으로 총 중합체를 기준으로 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 18 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 25 내지 50 중량%이다. 각 경우에 서 단량체의 비율은 합해서 100 중량%가 된다. 추가 단량체가 존재할 수 있다. 이러한 경우, 이들은 총 중합체를 기준으로 0 초과 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 양으로 존재한다. 이 경우에, 이에 상응하는 공액 디엔(들) 및/또는 α, β -불포화 니트릴(들)의 비율이 추가 단량체의 비율로 치환되며, 각 경우 모든 단량체의 비율은 합해서 100 중량%가 된다.
- <45> 상기 언급된 단량체의 중합에 의한 이와 같은 니트릴 고무의 제조는 충분하게 당업자에게 공지되어 있고 중합체 문헌에 포괄적으로 기술되어 있다. 통상적으로, 이러한 니트릴 고무는 라디칼 에멀전 중합에 의해 제조된다. 또한, 니트릴 고무는 예를 들어 란세스 도이치란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH)로부터 상표명 퍼부난(Perbunan)[®] 및 크라이낙(Krynac)[®]의 제품 범주로부터의 제품으로서 상업적으로 시판 중이다.
- <46> 중합 후 수득된 니트릴 고무는 통상적으로 5 내지 70, 바람직하게는 30 내지 50의 무니 점도 (100°C에서의 ML 1+4)를 갖는다. 이는 50,000 내지 500,000, 바람직하게는 200,000 내지 400,000의 범위의 중량 평균 분자량 Mw에 상응한다. 니트릴 고무는 또한 1.7 내지 6.0, 바람직하게는 2.0 내지 3.0의 범위의 다분산도 (PDI=Mw/Mn, 여기서 Mw는 중량 평균 분자량이고 Mn은 수평균 분자량임)를 갖는다. 무니 점도의 측정은 ASTM 표준 D 1646에 따라 수행된다.
- <47> 이러한 니트릴 고무는 직접 본 발명에 따른 방법으로 처리하거나, 또는 이어서 복분해로 처리하거나, 또는 복분해 후 수소화할 수 있다.

- <48> 단계 (i)에서의 복분해 반응 후, 수득된 니트릴 고무는 통상적으로 2 내지 30, 바람직하게는 5 내지 20 범위의 무니 점도 (100℃에서의 ML 1+4)을 갖는다. 이는 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 10,000 내지 150,000의 범위의 중량 평균 분자량 Mw에 상응한다. 수득된 니트릴 고무는 또한 1.5 내지 4.0, 바람직하게는 1.7 내지 3.0의 범위의 다분산도 (PDI=Mw/Mn, 여기서 Mn은 수평균 분자량임)를 갖는다.
- <49> 니트릴 고무의 복분해는 종종 유기 용매에서 수행되기 때문에, 분해된 니트릴 고무가 이러한 유기 용매 중의 용액으로서 수득된다. 전형적인 용매는 사용되는 복분해 촉매를 불활성화시키지 않고 임의의 다른 방식으로 반응에 악영향을 미치지 않는 것이다. 바람직하게는 용매는 디클로로메탄, 벤젠, 모노클로로벤젠, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 및 시클로헥산을 포함하되 이에 제한되지 않는다. 할로겐화 용매가 바람직하고, 특히 바람직한 용매는 모노클로로벤젠이다. 그러나, 복분해는 또한 임의의 유기 용매의 부재하에서 수행될 수 있다. 이러한 경우, 수득된 분해된 니트릴 고무는 예를 들어 상기 언급된 것들 중 하나인 적합한 용매에서 이후에 분산된다.
- <50> 이러한 복분해 반응은 당업계에 널리 공지되어 있고 예를 들어 WO-A-02/100905 및 WO-A-02/100941에 개시되어 있다. 이러한 복분해에서 전형적으로 사용될 수 있는 촉매에 대한 폭넓은 개관은 출원번호 07114656으로 출원된 아직 공개되지 않은 유럽 특허 출원에서 찾을 수 있다.
- <51> 이러한 복분해 반응은 당업계에 널리 공지되어 있고 예를 들어 WO-A-02/100905 및 WO-A-02/100941에 개시되어 있다. 이러한 복분해에서 전형적으로 사용될 수 있는 루테늄 함유 촉매에 대한 폭넓은 개관은 출원번호 07114656으로 출원된 아직 공개되지 않은 유럽 특허 출원에서 찾을 수 있다.
- <52> 적합한 복분해 촉매는 하기 화학식 1의 화합물이다.

화학식 1



- <53>
- <54> 식 중에서,
- <55> M은 루테늄이고,
- <56> 라디칼 R은 동일하거나 상이하고, 각각 알킬, 바람직하게는 C₁-C₃₀-알킬, 시클로알킬, 바람직하게는 C₃-C₂₀-시클로알킬, 알케닐, 바람직하게는 C₂-C₂₀-알케닐, 알킬닐, 바람직하게는 C₂-C₂₀-알킬닐, 아릴, 바람직하게는 C₆-C₂₄-아릴, 카르복실레이트, 바람직하게는 C₁-C₂₀-카르복실레이트, 알콕시, 바람직하게는 C₁-C₂₀-알콕시, 알케닐옥시, 바람직하게는 C₂-C₂₀-알케닐옥시, 알킬닐옥시, 바람직하게는 C₂-C₂₀-알킬닐옥시, 아릴옥시, 바람직하게는 C₆-C₂₄-아릴옥시, 알콕시카르보닐, 바람직하게는 C₂-C₂₀-알콕시카르보닐, 알킬아미노, 바람직하게는 C₁-C₃₀-알킬아미노, 알킬티오, 바람직하게는 C₁-C₃₀-알킬티오, 아릴티오, 바람직하게는 C₆-C₂₄-아릴티오, 알킬술포닐, 바람직하게는 C₁-C₂₀-알킬술포닐, 또는 알킬술포닐, 바람직하게는 C₁-C₂₀-알킬술포닐 라디칼이고, 각 경우 임의로는 1종 이상의 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로 치환될 수 있고,
- <57> X¹ 및 X²는 동일하거나 상이하고, 2개의 리간드, 바람직하게는 음이온성 리간드이고,
- <58> L은 동일하거나 상이한 리간드, 바람직하게는 하전되지 않은 전자 공여체를 나타낸다.
- <59> 화학식 1의 촉매에서, X¹ 및 X²는 동일하거나 상이하고, 2개의 리간드, 바람직하게는 음이온성 리간드이다.
- <60> X¹ 및 X²는 예를 들어 수소, 할로젠, 유사할로젠(pseudohalogen), 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₃₀-알킬, C₆-C₂₄-아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₂₄-아릴옥시, C₃-C₂₀-알킬디케토네이트, C₆-C₂₄-아릴디케토네이트, C₁-C₂₀-카르복실레이트, C₁-C₂₀-알킬술포네이트, C₆-C₂₄-아릴술포네이트, C₁-C₂₀-알킬티올, C₆-C₂₄-아릴티올, C₁-C₂₀-알킬술포닐 또는 C₁-C₂₀-알킬술포닐 라디칼일 수 있다. 상기 언급된 라디칼 X¹ 및 X²는 1종 이상의 추가 라디칼, 예를 들어 할로젠, 바람

직하게는 불소, C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_{10} -알콕시 또는 C_6-C_{24} -아릴에 의해 치환될 수 있고, 이들 라디칼은 다시 할로젠, 바람직하게는 불소, C_1-C_5 -알킬, C_1-C_5 -알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, X^1 및 X^2 는 동일하거나 상이하고, 각각 할로젠, 특히 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 벤조에이트, C_1-C_5 -카르복실레이트, C_1-C_5 -알킬, 페녹시, C_1-C_5 -알콕시, C_1-C_5 -알킬티올, C_6-C_{24} -아릴티올, C_6-C_{24} -아릴 또는 C_1-C_5 -알킬술포네이트이다. 특히 바람직한 실시양태에서, X^1 및 X^2 는 동일하고, 각각 할로젠, 특히 염소, CF_3COO , CH_3COO , CFH_2COO , $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (페녹시), MeO (메톡시), EtO (에톡시), 토실레이트 ($p-CH_3-C_6H_4-SO_3$), 메실레이트 (2,4,6-트리메틸페닐) 또는 CF_3SO_3 (트리플루오로메탄술포네이트)이다.

<61> 화학식 1에서, L은 동일하거나 상이한 리간드, 바람직하게는 하전되지 않은 전지 공여체를 나타낸다.

<62> 2개의 리간드 L은 예를 들어, 각각 서로 독립적으로 포스핀, 술폰화 포스핀, 포스페이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아마이드, 술폭시드, 카르복실, 니트로실, 피리딘, 티오에테르 또는 이미다졸리딘 ("Im") 리간드일 수 있다. 바람직하게는, 2개의 리간드 L이 각각 서로 독립적으로 C_6-C_{24} -아릴포스핀, C_1-C_5 -알킬포스핀 또는 C_3-C_{20} -시클로알킬포스핀 리간드, 술폰화 C_6-C_{24} -아릴포스핀 또는 C_1-C_{10} -알킬포스핀 리간드, C_6-C_{24} -아릴 포스피나이트 또는 C_1-C_{10} -알킬 포스피나이트 리간드, C_6-C_{24} -아릴 포스포나이트 또는 C_1-C_{10} -알킬 포스포나이트 리간드, C_6-C_{24} -아릴 포스파이트 또는 C_1-C_{10} -알킬포스파이트 리간드, C_6-C_{24} -아릴아르신 또는 C_1-C_{10} -알킬아르신 리간드, C_6-C_{24} -아릴아민 또는 C_1-C_{10} -알킬아민 리간드, 피리딘 리간드, C_6-C_{24} -아릴 술폭시드 또는 C_1-C_{10} -알킬 술폭시드 리간드, C_6-C_{24} -아릴 에테르 또는 C_1-C_{10} -알킬 에테르 리간드 또는 C_6-C_{24} -아릴아미드 또는 C_1-C_{10} -알킬아미드 리간드이고, 이들 각각은 페닐기로 치환될 수 있고, 이 페닐기를 다시 할로젠, C_1-C_5 알킬 라디칼 또는 C_1-C_5 -알콕시 라디칼로 치환될 수 있다.

<63> 리간드 L에 대한 "포스핀"이라는 용어의 의미는 예를 들어 PPh_3 , $P(p-Tol)_3$, $P(o-Tol)_3$, $PPh(CH_3)_2$, $P(CF_3)_3$, $P(p-FC_6H_4)_3$, $P(p-CF_3C_6H_4)_3$, $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$, $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$, $P(이소-Pr)_3$, $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$, $P(시클로펜틸)_3$, $P(시클로헥실)_3$, $P(네오펜틸)_3$ 및 $P(네오펜틸)_3$ 을 포함한다.

<64> 포스피나이트는 예를 들어 트리페닐 포스피나이트, 트리스시클로헥실 포스피나이트, 트라이소프로필 포스피나이트 및 메틸 디메틸포스피나이트를 포함한다.

<65> 포스파이트는 예를 들어 트리페닐 포스파이트, 트리스시클로헥실 포스파이트, 트리-tert-부틸 포스파이트, 트라이소프로필 포스파이트 및 메틸 디페닐 포스파이트를 포함한다.

<66> 스티빈은 예를 들어 트리페닐스티빈, 트리스시클로헥실스티빈 및 트리메틸스티벤을 포함한다.

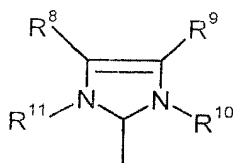
<67> 술포네이트는 예를 들어 트리플루오로메탄술포네이트, 토실레이트 및 메실레이트를 포함한다.

<68> 술폭시드는 예를 들어 $CH_3S(=O)CH_3$ 및 $(C_6H_5)_2SO$ 를 포함한다.

<69> 티오에테르는 예를 들어 CH_3SCH_3 , $C_6H_5SCH_3$, $CH_3OCH_2CH_2SCH_3$ 및 테트라히드로티오펜을 포함한다.

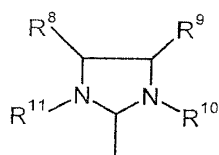
<70> 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 통상적으로 화학식 Ia 또는 Ib의 구조를 갖는다.

<71> <화학식 Ia>



<72>

<73> <화학식 Ib>



<74>

<75> 식 중에서,

<76> R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{30} -알킬, C_3 - C_{20} -시클로알킬, C_2 - C_{20} -알케닐, C_2 - C_{20} -알키닐, C_6 - C_{24} -아릴, C_1 - C_{20} -카르복실레이트, C_1 - C_{20} -알콕시, C_2 - C_{20} -알케닐옥시, C_2 - C_{20} -알키닐옥시, C_6 - C_{20} -아릴옥시, C_2 - C_{20} -알콕시카르보닐, C_1 - C_{20} -알킬티오, C_6 - C_{20} -아릴티오, C_1 - C_{20} -알킬술포닐, C_1 - C_{20} -알킬술포네이트, C_6 - C_{20} -아릴술포네이트 또는 C_1 - C_{20} -알킬 술폰이다.

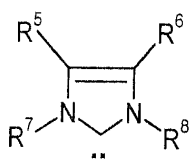
<77> 필요하다면, 라디칼 R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 중 하나 이상은 서로 독립적으로 1종 이상의 치환체, 바람직하게는 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬, C_3 - C_8 -시클로알킬, C_1 - C_{10} -알콕시 또는 C_6 - C_{24} -아릴로 치환될 수 있고, 이들 상기 언급된 치환체는 다시 바람직하게는 할로젠, 특히 염소 또는 브롬, C_1 - C_5 -알킬, C_1 - C_5 -알콕시 및 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 라디칼로 치환될 수 있다.

<78> 특히, R^8 및 R^9 가 각각 서로 독립적으로 수소, C_6 - C_{24} -아릴, 특히 바람직하게는 페닐, 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬, 특히 바람직하게는 프로필 또는 부틸이거나, 또는 그와 결합하는 탄소 원자를 포함하여 함께, 시클로알킬 또는 아릴 라디칼을 형성하며, 여기서 상기 언급된 모든 라디칼은 다시 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬, C_1 - C_{10} -알콕시, C_6 - C_{24} -아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가 라디칼, 및 히드록시, 티올, 티올에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카르복실, 디설피드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 관능기로 치환될 수 있는 화학식 1의 촉매를 사용할 수 있다.

<79> 일 실시양태에서, 라디칼 R^{10} 및 R^{11} 이 동일하거나 또는 상이하고, 각각 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬, 특히 바람직하게는 i-프로필 또는 네오펜틸, C_3 - C_{10} -시클로알킬, 바람직하게는 아다만틸, C_6 - C_{24} -아릴, 특히 바람직하게는 페닐, C_1 - C_{10} -알킬술포네이트, 특히 바람직하게는 메탄술포네이트, C_6 - C_{10} -아릴술포네이트, 특히 바람직하게는 p-톨루엔술포네이트인 화학식 1의 촉매를 사용한다. 상기 언급된 유형의 라디칼 R^{10} 및 R^{11} 은 임의로는 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_5 -알킬, 특히 메틸, C_1 - C_5 -알콕시, 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 추가 라디칼, 및 히드록시, 티올, 티오에테르, 케톤, 알데히드, 에스테르, 에테르, 아민, 이민, 아마이드, 니트로, 카르복실, 디설피드, 카르보네이트, 이소시아네이트, 카르보디이미드, 카르보알콕시, 카르바메이트 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 관능기로 치환될 수 있다. 특히, R^{10} 및 R^{11} 은 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 각각 i-프로필, 네오펜틸, 아다만틸 또는 메시틸이다.

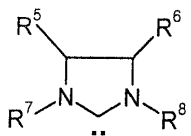
<80> 명확하게 하기 위해, 이미다졸리딘 ("Im") 라디칼의 구조에 대해 본 출원에서 화학식 Ia 및 Ib로 기술된 화학식은 하기 화학식 Ia' 및 Ib'로서 기술되고 이미다졸리딘 라디칼의 카르벤형 화학식을 강조하는 이러한 이미다졸리딘 라디칼에 대해 관련 문헌에서 종종 나타나고 사용되는 화학식과 동일한 의미를 갖는다는 것을 이로써 확인한다.

<81> <화학식 Ia'>



<82>

<83> <화학식 Ib'>



<84>

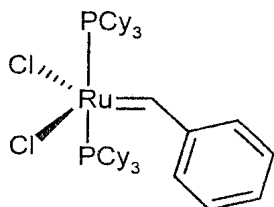
<85> 화학식 1의 촉매의 다양한 예는 원칙적으로 예를 들어 WO-A-96/04289 및 WO-A-97/06185로부터 공지되어 있다.

<86> 화학식 1에서의 리간드 L 둘다가, 적어도 하나의 알킬기가 2차 알킬기 또는 시클로알킬기, 바람직하게는 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, 네오펜틸, 시클로펜틸 또는 시클로헥실인 동일하거나 상이한 트리알킬포스핀 리간드인 것이 특히 바람직하다.

<87> 화학식 1에서의 하나의 리간드 L이, 적어도 하나의 알킬기가 2차 알킬기 또는 시클로알킬기, 바람직하게는 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, 네오펜틸, 시클로펜틸 또는 시클로헥실인 트리알킬포스핀 리간드인 것이 특히 바람직하다.

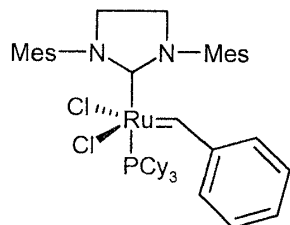
<88> 바람직하고 화학식 1에 해당하는 2종의 촉매는 하기 화학식 II (그루브스 (I) 촉매) 및 III (그루브스 (II) 촉매)을 가지며, 식 중에서 Cy는 시클로헥실이다.

<89> <화학식 II>



<90>

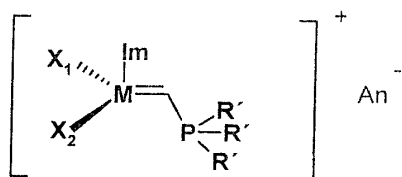
<91> <화학식 III>



<92>

<93> 복분해는 화학식 2의 촉매를 사용하여 수행될 수도 있다.

화학식 2



<94>

<95> 식 중에서,

<96> M은 루테튬이고,

<97> X^1 및 X^2 는 동일하거나 상이하고, 음이온성 리간드이고,

<98> 라디칼 R' 는 동일하거나 상이하고, 유기 라디칼이고,

<99> Im은 치환 또는 치환되지 않은 이미다졸리딘 라디칼이고,

<100> An은 음이온이다.

<101> 이들 촉매는 원칙적으로 공지되어 있다 (예를 들어, 문헌 [Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6161-6165] 참조).

<102> 화학식 2의 X^1 및 X^2 는 화학식 1에서와 동일한 일반적 의미, 바람직한 의미 및 특히 바람직한 의미를 가질 수 있다.

<103> 이미다졸리딘 라디칼 (Im)은 통상적으로 화학식 1의 촉매 유형에 대해 이미 언급된 화학식 Ia 또는 Ib의 구조를 갖는다.

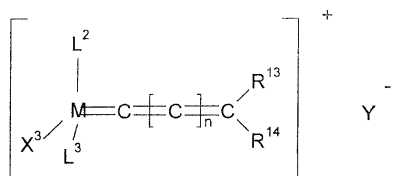
<104> 화학식 2의 라디칼 R' 는 동일하거나 상이하고, 각각 직쇄형 또는 분지형 C_1 - C_{30} -알킬, C_5 - C_{30} -시클로알킬 또는 아릴 라디칼이고, C_1 - C_{30} -알킬 라디칼은 임의로는 하나 이상의 이중 결합 또는 삼중 결합 또는 하나 이상의 헤테로 원자, 바람직하게는 산소 또는 질소가 개재될 수 있다.

<105> 아릴은 6개 내지 24개의 골격 탄소 원자로부터 방향족 라디칼을 포함한다. 6개 내지 10개의 골격 탄소 원자를 갖는, 바람직한 모노시클릭, 비시클릭 또는 트리시클릭 카르보시클릭 방향족 라디칼로서, 페닐, 비페닐, 나프틸, 페난트레닐 또는 안트라세닐을 예로써 언급할 수 있다.

<106> 화학식 2의 라디칼 R' 는 바람직하게는 동일하고, 각각 페닐, 시클로헥실, 시클로페닐, 이소프로필, o-톨릴, o-크실릴 또는 메시틸이다.

<107> 복분해에서 사용되는 또 다른 적합한 촉매는 화학식 3의 것들이다.

화학식 3



<108>

<109> 식 중에서,

<110> M은 루테튬이고,

<111> R^{13} 및 R^{14} 는 각각 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{20} -알킬, C_2 - C_{20} -알케닐, C_2 - C_{20} -알키닐, C_6 - C_{24} -아릴, C_1 - C_{20} -카르복실레이트, C_1 - C_{20} -알콕시, C_2 - C_{20} -알케닐옥시, C_2 - C_{20} -알키닐옥시, C_6 - C_{24} -아릴옥시, C_2 - C_{20} -알콕시카르보닐, C_1 - C_{20} -

알킬티오, C₁-C₂₀-알킬술폰닐 또는 C₁-C₂₀-알킬술피닐이고,

<112> X³은 음이온성 리간드이고,

<113> L²는 모노시클릭인지 폴리시클릭인지에 관계없이 하전되지 않은 π-결합 리간드이고,

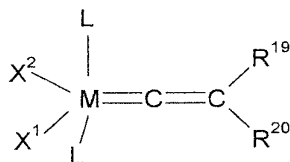
<114> L³은 포스핀, 술폰화 포스핀, 플루오린화 포스핀, 3개 이하의 아미노알킬, 암모니오알킬, 알콕시알킬, 알콕시카르보닐알킬, 히드록카르보닐알킬, 히드록시알킬 또는 케토알킬기를 갖는 관능화 포스핀, 포스파이트, 포스피나이트, 포스포나이트, 포스핀 아민, 아르신, 스티빈, 에테르, 아민, 아마이드, 이민, 술폭시드, 티오에테르 및 피리딘의 군으로부터의 리간드이고,

<115> Y⁻는 비배위 음이온이고,

<116> n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이다.

<117> 복분해를 수행하기에 적합한 또 다른 측매는 하기 화학식 4의 것들이다.

화학식 4



<118>

<119> 식 중에서,

<120> M은 루테튬이고,

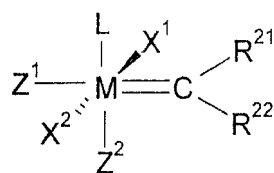
<121> X¹ 및 X²는 동일하거나 상이하고, 화학식 1 및 2의 X¹ 및 X²의 모든 의미를 가질 수 있는 음이온성 리간드이고,

<122> L은 화학식 1 및 2의 L의 일반적 의미 및 바람직한 의미 모두를 가질 수 있는 동일하거나 상이한 리간드이고,

<123> R¹⁹ 및 R²⁰은 동일하거나 상이하고, 각각 수소 또는 치환 또는 치환되지 않은 알킬이다.

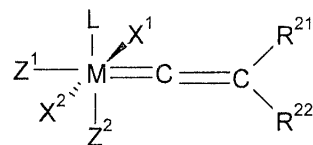
<124> 복분해를 수행하기에 적합한 또 다른 측매는 화학식 5, 6 및 7의 것들이다.

화학식 5



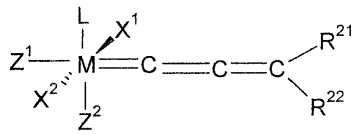
<125>

화학식 6



<126>

화학식 7



<127>

<128>

식 중에서,

<129>

M은 루테튬이고,

<130>

X^1 및 X^2 는 동일하거나 상이한 리간드, 바람직하게는 음이온성 리간드이고,

<131>

Z^1 및 Z^2 는 동일하거나 상이한 전자 공여 리간드이고,

<132>

R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이하고, 수소, 또는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 카르복실레이트, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 알콕시카르보닐, 알킬아미노, 디알킬아미노, 알킬티오, 아릴티오, 알킬술폰 및 알킬술피닐 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택된 치환체이고, 이들 각각은 하나 이상의 치환체, 바람직하게는 알킬, 할로젠, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼에 의해 치환될 수 있고,

<133>

L은 리간드이다.

<134>

종래 기술은 또한 금속이 루테튬이 아니라 예를 들어 오스뮴인 다른 금속 기재 복분해 촉매를 개시하고 있기 때문에, 니트릴 고무의 복분해는 또한 고무가 복분해되지만 한다면, 이러한 다른 촉매의 존재하에서 수행될 수도 있다는 점을 여기서 명확히 밝혀둔다.

<135>

이러한 복분해된 니트릴 고무의 용액을 직접 본 발명에 따른 방법으로 처리하는 것이 가능하다.

<136>

그러나, 본 발명의 추가 실시양태에서, 복분해 후 니트릴 고무를 수소화 반응으로 처리하여 수득되는 수소화 니트릴 고무 용액을 사용하는 것이 가능하다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 제1 단계에서 복분해를 수행한 후 니트릴 고무를 수소화한다. 이러한 수소화 동안 니트릴 고무에 존재하는 초기 탄소-탄소 이중 결합의 50 몰 % 이상, 바람직하게는 80 몰 % 이상, 보다 바람직하게는 85 내지 99.5 몰 %가 수소화된다.

<137>

이러한 임의의 수소화는 상이한 금속을 기재로 한 폭넓게 다양한 상이한 촉매, 예를 들어 로듐 함유 착체 촉매 또는 루테튬 함유 착체 촉매를 사용하여 수행될 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 니트릴 고무를 루테튬 함유 촉매 존재하에서 미리 복분해시키는 경우, 로듐 함유 촉매를 이러한 수소화에 사용한다. 그러나, 수소화는 로듐 함유 촉매를 사용하는데 제한되지 않는다. 니트릴 고무의 수소화를 위한 촉매로서 로듐 함유 착체의 용도는 GB-A-1,558,491에 기술되어 있다.

<138>

니트릴 고무의 수소화는 또한 전형적으로 유기 용매에서 수행하며, 이 때, 수소화된 니트릴 고무는 그 용매 중에 존재한다. 전형적인 용매는 사용된 수소화 촉매를 불활성화시키지 않고 임의의 다른 방식으로 반응에 악영향을 미치지 않는 것들이다. 바람직한 용매는 디클로로메탄, 벤젠, 모노클로로벤젠, 톨루엔, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 및 시클로헥산을 포함하되 이에 제한되지 않는다. 할로겐화 용매가 바람직하고, 특히 바람직한 용매는 모노클로로벤젠이다. 그러나, 할로겐화는 또한 벌크에서 유기 용매 부재하에 수행될 수 있다. 이러한 경우에, 수득된 수소화된 니트릴 고무를 나중에 상기 언급된 것 중 하나인 적합한 용매에 용해시킨다.

<139>

이온 교환 수지:

<140>

본 발명의 방법은

<141>

(i) 거대다공질이고,

<142>

(ii) 1차 아민, 2차 아민, 티올, 카르보디티오에이트, 티오우레아 및 디티오카르바메이트기로부터 선택된 관능기 중 1종 이상으로 개질되고,

<143>

(iii) 평균 입경이 건조 기준으로 최소 0.05 내지 0.2 mm 미만의 범위인

<144>

관능화된 이온 교환 수지를 사용한다.

- <145> 이러한 이온 교환 수지는 철, 로듐 및 루테튬 함유 촉매 잔류물을 임의로 수소화된 니트릴 고무로부터 매우 우수하게 제거할 수 있다.
- <146> "거대다공질"이라는 용어는 이온 교환 용어에서 통상적으로 사용되는 의미를 갖는 것으로 이해된다. 거대다공질 이온 교환 수지는 2개의 연속 상, 연속 공극상 및 연속 겔 중합체 상으로 이루어지고, 이들은 질소 BET에 의해 측정될 수 있는 영구 공극을 갖는다. 거대다공질 이온 교환 수지는 통상적으로 7 내지 1500 m²/g 범위의 표면적과 50 내지 1,000,000 Å 범위의 평균 공극 직경을 갖는다. 통상적인 거대다공질 수지는 종종 0.7 ml/그램 초과와 평균 공극 부피를 갖는다. 이러한 수지는 통상적으로 가교된 공중합체, 특히 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 포함한다.
- <147> 이온 교환 수지가 거대다공질인 것이 필요하지만, 이 조건 (i)은 그 자체로는 부족하고, 조건 (ii) 및 (iii)이 동시에 충족되어야 한다. 따라서, 적합한 이온 교환 수지는 추가적으로 1차 아민, 2차 아민, 티올, 카르보디티오에이트, 티오우레아 및 디티오카르바메이트기로부터 선택된 1종 이상의 관능기에 의한 관능화를 특징으로 한다.
- <148> 전형적으로, 상기 이온 교환 수지는 0.2 내지 7.0 몰/L, 바람직하게는 0.5 내지 5.0 몰/L, 보다 바람직하게는 0.7 내지 3.0 몰/L, 가장 바람직하게는 1.0 내지 2.0 몰/L의 범위의 관능기 농도를 특징으로 한다.
- <149> 이온 교환 수지는 추가적으로 건조 기준으로 최소 0.05 내지 0.2 mm 미만까지, 바람직하게는 최소 0.15 내지 0.2 mm 미만의 범위의 평균 입경을 갖는다. 이러한 평균 입경은 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체에 의한 BET 분석에 의해, 또는 수은 관입에 의해 측정될 수 있고, 두 방법은 모두 화학 산업에서 표준 방법이다.
- <150> 활용가능한 이온 교환 수지는 상업적으로 입수가가능하거나 또는 예를 들어 문헌 US-A-4,985,540호, US-A-5,118,716호 또는 US-6,646,059호에 기술되거나 당업자에게 공지된 절차에 따라 제조될 수 있다.
- <151> 본 발명에 따른 절차는 배치 방식 (불연속) 또는 연속 방식으로 수행될 수 있다.
- <152> 본 발명의 전형적인 불연속 실시양태에서, 이온 교환 수지를 철 잔류물 및/또는 로듐 및/또는 루테튬 함유 촉매 잔류물을 포함하는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액에 첨가하고, 혼합물을 촉매 잔류물이 수지에 의해 제거되기에 충분한 시간 동안 교반한다. 반응 시간은 5 내지 100 시간으로 변할 수 있고, 바람직하게는 48 내지 72 시간의 범위이다. 수지를 단순히 여과에 의해 제거하고, 임의로 수소화된 니트릴 고무를 당업계에 공지된 표준 방법, 예를 들어 감압하에 증발을 사용하는 용매 제거에 의해 회수한다.
- <153> 반응은 불활성 분위기에서, 예를 들어 질소의 블랭킷 하에서 수행될 수 있다.
- <154> 바람직하게는, 본 발명의 실시에서 수지의 사용량은 용액 중 임의로 수소화된 니트릴 고무의 양을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 범위이다. 보다 바람직하게는, 사용되는 임의로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 0.5 내지 5 중량%의 수지가 사용된다.
- <155> 본 방법의 적합한 운전 온도는 60℃ 내지 150℃의 범위이다. 바람직하게는, 운전 온도는 90℃ 내지 120℃의 범위에 있다. 160℃보다 높은 온도는 일반적으로 이온 교환 수지의 분해 가능성으로 인해 사용하지 않아야 한다.
- <156> 본 발명의 추가 양태에서, 방법을 연속적으로 수행한다. 이러한 경우, 임의로 수소화된 니트릴 고무로부터의 루테튬 함유 촉매 잔류물의 제거 방법은 계에 걸쳐 걸쳐 현저하게 낮은 압력 강하를 생성하여 보다 높은 부피 처리량을 얻음으로써 생산 용량을 증가시키는 컬럼에서 수행된다.
- <157> 이러한 실시양태에서, 이온 교환 수지를 예를 들어 컬럼(즉, 원통형 용기)에 수지를 충전함으로써 층 형태로 하고, 임의로 수소화된 니트릴 고무 용액의 용액을 연속 방식으로 컬럼을 통해 흐르게 한다.
- <158> 이러한 연속 작업 동안 적합한 운전 온도는 또한 통상적으로 60℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 바람직하게는, 운전 온도는 90℃ 내지 120℃의 범위에 있다. 160℃ 초과와 온도는 일반적으로 이온 교환 수지의 분해 가능성으로 인해 사용되지 않아야 한다.
- <159> 연속 운전에서, 용액 중 임의로 수소화된 니트릴 고무의 농도는 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 15 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 12 중량%의 범위에 있다.
- <160> 연속 운전에서 사용되는 실행가능한 수지 양은 당업자에 의해 조절될 수 있다.
- <161> 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 고무 용액을 1회 이상 컬럼에 통과시켜 가능한 한 많은 양의 촉매 잔류물이 수지에 의해 제거되는 것을 보장할 수 있다.

- <162> 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 실질적인 압력 강하는 작은 입자의 층을 통한 용액의 흐름에 의해 발생한다. 이러한 현상은 특히 용액이 점성이고 입자가 미세하고 다양한 크기를 갖는 경우 나타난다. 그러나, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 루테튬을 함유하는 수소화된 니트릴 고무 용액의 이온 교환 수지를 통한 흐름에 기인하는 압력 강하는 층 깊이의 피트당 0.5 내지 30 파운드/제곱 인치 게이지 (psig)이고, 전체 압력 강하는 10 psig 내지 180 psig이다.
- <163> 본 발명에 따른 방법은 철 잔류물, 로듐 및 루테튬 함유 촉매 잔류물을 임의로 수소화된 니트릴 고무의 용액으로부터 우수하게 제거하고, 이온 교환 수지와와의 접촉 시간이 공지된 방법에 비해 놀랍게 감소되는 이점을 갖는다.
- <164> 임의로 수소화된 니트릴 고무는 본 발명에 따른 방법 후에 당업계에 일반적으로 공지된 방법에 의해 용액으로부터 분리되어 중합체 용액으로부터 중합체를 회수할 수 있다. 이러한 예는 중합체 용액을 증기와 직접 접촉시키는 증기 응집법, 중합체 용액을 가열된 회전 드럼에 떨어뜨려 용매를 증발시키는 드럼 건조법, 및 빈용매를 중합체 용액에 첨가하여 중합체를 침전시키는 방법이다. 이러한 분리 수단을 통해 용액으로부터 상기 중합체를 분리시키고, 물을 제거하고, 생성된 중합체를 열풍 건조(hot-air drying), 진공 건조 또는 압출 건조와 같은 절차에 의해 건조시킴으로써 고체 생성물로서 중합체를 회수한다. 바람직하게는, 임의로 수소화된 니트릴 고무를 증기 응결을 사용하여 분리한다.
- <165> 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 임의로 수소화된 니트릴 고무는 매우 적은 양의 루테튬 함유 촉매 잔류물, 로듐 함유 촉매 잔류물 및 철 잔류물을 특징으로 한다.
- <166> 또한, 본 발명은 항상 임의로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 최대 20 ppm의 로듐, 최대 20 ppm의 루테튬, 및 최대 50 ppm의 철을 포함하는 신규한 임의로 수소화된 니트릴 고무, 바람직하게는 최대 10 ppm의 로듐, 최대 10 ppm의 루테튬, 및 최대 40 ppm의 철을 포함하는 임의로 수소화된 니트릴 고무, 보다 바람직하게는 최대 5 ppm의 로듐, 최대 5 ppm의 루테튬, 및 최대 30 ppm의 철을 포함하는 임의로 수소화된 니트릴 고무, 가장 바람직하게는 최대 3 ppm의 로듐, 최대 3 ppm의 루테튬, 및 최대 10 ppm의 철을 포함하는 임의로 수소화된 니트릴 고무에 관한 것이다. 이러한 새로운 임의로 수소화된 니트릴 고무는, 매우 미량의 금속일지라도 악영향을 미치므로 높은 순도의 고무가 요구되는 모든 분야에 매우 우수하게 적합하다.
- <167> 본 발명의 더 상세한 설명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 제공된다.
- <168> <실시예>
- <169> 본 발명의 실시예 1, 2, 3, 5, 7 및 8은 배치 방법에서 수소화된 니트릴 고무 용액으로부터 루테튬, 로듐 및 철 함유 촉매 잔류물을 제거하는 여러 관능화된 수지 (표 1 참조)의 용도를 예시한다.

표 1

	수지*	평균 입경 ** (mm)
실시예 1	PL-티오우레아 MP SPE	0.150
실시예 2	PL-TMT MP (트라이머캅토트리아진)	0.150
실시예 3	PL-BnSH MP (메르캅토메틸)	0.150
실시예 5	PL-티오우레아 MP SPE	0.150
실시예 7	PL-티오우레아 MP SPE	0.150
실시예 8	듀오라이트(Doulite) GT-73	0.550
* 롬 앤드 하스사(Rohm & Haas)로부터 상업적으로 시판 중인 GT-73을 제외한 표 1의 모든 수지는 폴리머 레보라토리즈사(Polymer Laboratories Ltd)로부터 상업적으로 시판중임.		
** 폴리머 레보라토리즈사 및 롬 앤드 하스사에 의해 보고된 대로임.		

<171> **실시예 1 내지 3 및 비교 실시예 4:**

- <172> 촉매로서 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Ph는 페닐임)의 존재하에 니트릴 부타디엔 고무 (34 중량% 아크로니트릴, 66% 부타디엔)을 수소화하여 제조한, 34 중량% 아크로니트릴을 함유하고 0.9% 미만의 잔류 이중 결합을 가지며 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4)가 65인 수소화 니트릴 고무를 사용하였다.

<173> 모노클로로벤젠 중 상기 수소화 니트릴 고무의 6.0 중량% 용액을 하기 실시예에서 표준 물질로서 사용하였고, 하기 실시예에서 사용된 "수소화 니트릴 고무"라는 용어는 이 용액을 나타낸다.

<174> 실시예 1 내지 3에서, 500 ml 3구 둥근 바닥 플라스크에 0.5 g의 특정 수지 (표 1 참조)를 180 g의 수소화 니트릴 고무 용액과 함께 첨가하였다. 각 반응 혼합물을 약 100℃에서 질소 하에 66 시간 동안 교반하였다. 이어서, 수지를 여과에 의해 혼합물로부터 제거하고, 고무를 회전 증발기에서 용매의 증발에 의해 회수한 후, 60℃의 감압 오븐에서 건조하였다. 회수된 고무의 샘플을 유도 결합 플라즈마(ICP-AES: 유도 결합 플라즈마 - 원자 방출 분광기)에 의해 Rh 및 Fe 함량에 대해 분석하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

<175> 비교 실시예 4에서, 미처리 표준 수소화 니트릴 고무 용액의 샘플 180 g으로부터의 고무를 상기에 기술한 증발/건조 절차에 의해 회수하였다. 이 "대조 샘플"에서 Rh 및 Fe의 양을 다시 ICP-AES로 측정하였다.

<176> 대조 샘플과는 달리, 처리 후 회수된 수소화된 니트릴 고무의 Rh 함량은 2.9 내지 14 ppm의 범위인 것이 발견되었고, 처리 후 회수된 고무의 Fe 함량은 12 내지 23 ppm인 것이 발견되었다. 이러한 결과는 각각 72 내지 94%의 Rh 및 58 내지 78%의 Fe (즉, 표준 니트릴 고무 샘플의 Rh 및 Fe 양에 비해)가 제거되었음을 나타낸다.

표 2

샘플	수지 중량 (g)	본 발명의 방법 후 Rh 함량 (ppm)	Rh 제거 (%)	본 발명의 방법 후 Fe 함량 (ppm)	Fe 제거 (%)
실시예 1	0.5	3.7	91	18	67
실시예 2	0.5	2.9	94	12	78
실시예 3	0.5	14	72	23	58
비교 실시예 4	-	48 (초기)	-	55 (초기)	-

<178> 실시예 5

<179> 니트릴 부타디엔 고무 (34 중량%의 아크릴로니트릴, 66%의 부타디엔)를 화학식 III의 루테늄 함유 촉매를 이용하여 복분해 방법으로 처리하고, 이어서 촉매로서 RhCl(PPh₃)₃ (Ph가 페닐임)의 존재하에 수소화 방법으로 처리하여 제조된, 34 중량% 아크릴로니트릴을 함유하고 0.9% 미만의 잔류 이중 결합을 가지며, 무니 점도 (100℃에서의 ML 1+4)가 40인 수소화 니트릴 고무를 사용하였다.

<180> 수소화 전에 복분해 방법으로 처리한, 상기 수소화 니트릴 고무의 모노클로로벤젠 중 6.0 중량% 용액을 하기 실험을 위한 표준 물질로서 사용하였고, 하기 실시예에서 사용된 "수소화 니트릴 고무"라는 용어는 이 용액을 나타낸다.

<181> 500 ml 3구 둥근 바닥 플라스크에 0.5 g의 특정 수지 (표 1 참조)를 180 g의 수소화 니트릴 고무 용액과 함께 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 100℃에서 질소 하에 66 시간 동안 교반하였다. 이어서, 수지를 여과에 의해 혼합물로부터 제거하고, 고무를 회전 증발기에서 용매의 증발에 의해 회수한 후, 60℃의 감압 오븐에서 건조하였다. 회수된 고무의 샘플을 ICP-AES에 의해 Rh 및 Fe에 대해 분석하였다. 결과를 표 3 및 4에 나타내었다.

<182> 비교 실시예 6에서, 미처리 수소화 니트릴 고무 용액의 샘플 180 g으로부터의 고무를 상기에 기술한 증발/건조 절차에 의해 회수하였다. 이 "대조 샘플"에서 Rh 및 Fe의 양을 유도 결합 플라즈마에 의해 측정하였고, 이후 모든 결과는 초기 존재량에 대해 기재하였다.

<183> 결과는 표 3에 요약하였고, 90%의 Rh, 47%의 Fe 및 60%의 Ru (즉, 표준 니트릴 고무 샘플의 Rh 및 Fe 양에 비해)를 각각 제거하였음을 나타낸다.

표 3

샘플	수지 중량 (g)	Ru 함량 (ppm)	Ru 제거 (%)	Rh 함량 (ppm)	Rh 제거 (%)	Fe 함량 (ppm)	Fe 제거 (%)
실시예 5	0.5	6	60	6.5	90	39	47
비교 실시예 6	-	15	-	64	-	74	-

실시예 7

촉매로서 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Ph는 페닐임)의 존재하에 니트릴 부타디엔 고무 (34 중량% 아크로니트릴, 66% 부타디엔)을 수소화하여 제조한, 34 중량% 아크로니트릴을 함유하고 0.9% 미만의 잔류 이중 결합을 가지며 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4)가 65인 수소화 니트릴 고무를 사용하였다.

상기 수소화 니트릴 고무의 모노클로로벤젠 중 6 중량% 용액을 하기 실시예에서 표준 물질로서 사용하였고, 하기 실시예에서 사용된 "수소화 니트릴 고무"라는 용어는 이 용액을 나타낸다.

500 ml 3구 둥근 바닥 플라스크에 표 1에 나타낸 0.5 g의 특정 수지를 180 g의 수소화된 니트릴 고무 용액과 함께 첨가하였다. 각 반응 혼합물을 약 100℃에서 질소 하에 다양한 시간 간격 (표 4 참조) 동안 교반하였다. 이어서, 수지를 여과에 의해 혼합물로부터 제거하고, 수소화된 니트릴 고무를 회전 증발기에서 용매의 증발에 의해 회수한 후, 60℃의 감압 오븐에서 건조하였다. 회수된 수소화된 니트릴 고무의 샘플을 ICP-AES에 의해 Rh에 대해 분석하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

비교 실시예 9에서, 미처리 수소화 니트릴 용액의 샘플 180 g으로부터의 수소화된 니트릴 고무를 상기에 기술한 증발/건조 절차에 의해 회수하였다. 이 "대조 샘플"에서 Rh의 양을 유도 결합 플라즈마에 의해 측정하였고, 이후 모든 결과는 초기 존재량에 대해 기재하였다.

표 4에 요약된 결과는 실시예 7 및 8 둘다 각각 92% 및 90%의 로듐 금속 회수를 나타내었지만, 실시예 8에서 사용된 수지의 것 (표 1)에 비해 상당히 작은 입경을 갖는 실시예 7 (표 1)이 로듐 회수에 대해 보다 짧은 시간에 보다 높은 효율을 나타내었다.

표 4

샘플	4시간 후 Rh 함량 (ppm)	Rh 제거 (%)	18시간 후 Rh 함량 (ppm)	Rh 제거 (%)	44시간 후 Rh 함량 (ppm)	Rh 제거 (%)	66시간 후 Rh 함량 (ppm)	Rh 제거 (%)
실시예 7	6.5	86	5.7	88	4.8	90	3.7	92
실시예 8	39	19	23	52	12	75	4.8	90
비교 실시예 9	48		48		48		48	