

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08C 19/02 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480014848.4

[45] 授权公告日 2010年1月6日

[11] 授权公告号 CN 100577690C

[22] 申请日 2004.5.19

[21] 申请号 200480014848.4

[30] 优先权

[32] 2003.5.30 [33] DE [31] 10324304.6

[86] 国际申请 PCT/EP2004/005385 2004.5.19

[87] 国际公布 WO2004/106386 德 2004.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.29

[73] 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 C·施特勒 W·奥布雷希特

[56] 参考文献

US3959161 1976.5.25

GB1520489 1978.8.9

US3600311 1971.8.17

US4025478 1977.5.24

CN1358201A 2002.7.10

US5405911A 1995.4.11

US4187360 1980.2.5

审查员 袁海宾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 李连涛

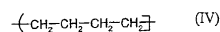
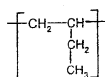
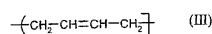
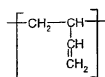
权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

橡胶状氢化乙烷基-聚丁二烯

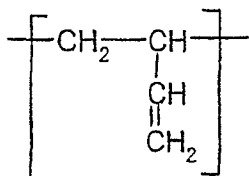
[57] 摘要

揭示的是具有 20-100% 的氢化度, 10-150 门尼单位 (ML 1 + 4/100°C) 范围的门尼粘度, ≤ -57°C 的玻璃化转变温度 (T_g) 和 ≤ 30J/g 的熔融焓 (ΔH) 的氢化乙烷基聚丁二烯。本发明的氢化乙烷基聚丁二烯提供了包含以下的微结构 a) 0-44wt. % 的具有下式 (I) 的 1, 2-乙烷基-丁二烯单元; b) 20-64wt. % 的具有下式 (II) 的 1, 2-亚丁基单元; c) 0-60wt. % 的具有下式 (III) 的 1, 4-亚丁基单元; 和 d) 0-60wt. % 的具有下式 (IV) 的 1, 4-亚丁基单元。所说的氢化乙烷基-聚丁二烯优异地用于生产所有类型的模制品, 特别是对于生产技术橡胶物品, 轮胎和轮胎部件。由本发明的氢化乙烷基聚丁二烯产生的橡胶模制品显示了好的抗老化性和低温下好的弹性。

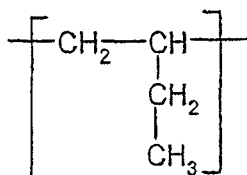


1. 一种从氢化乙烯基-聚丁二烯生产的模制品，所述氢化乙烯基-聚丁二烯具有 20-100%的氢化度，ML 1+4/100℃条件下的 10-150 门尼单位范围的门尼粘度， $\leq -57^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 和 $\leq 30\text{J/g}$ 的熔融焓 ΔH ，并且含有：

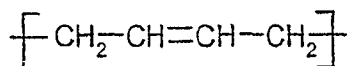
a) 0-44wt.%的具有下式的乙烯基-丁二烯单元



b) 20-64wt.%的具有下式的 1,2-亚丁基单元

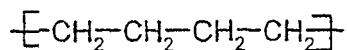


c) 0-60wt.%的具有下式的 1,4-亚丁烯基单元



和

d) 0-60wt.%的具有下式的 1,4-亚丁基单元

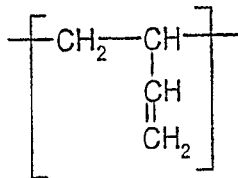


其中要被氢化的乙烯基-丁二烯具有的乙烯基的含量为 40-64wt.% 和具有的 1,4-丁烯基的含量为 36-60wt.%。

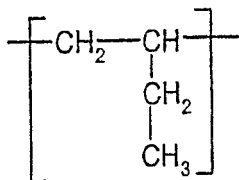
2. 权利要求 1 的模制品，其中所述模制品是轮胎或轮胎部件。
3. 权利要求 1 的模制品，其中所述模制品是工业橡胶物品。
4. 权利要求 3 的模制品，其中所述工业橡胶物品是管子或密封圈。
5. 具有 20-100%的氢化度，ML 1+4/100℃条件下的 10-150 门尼单

位范围的门尼粘度， $\leq -57^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 和 $\leq 30\text{J/g}$ 的熔融焓 ΔH 的氢化乙烯基-聚丁二烯在生产模制品中的应用，其含有：

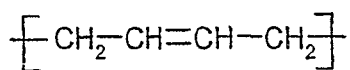
a) 0-44wt.%的具有下式的乙烯基-丁二烯单元



b) 20-64wt.%的具有下式的 1,2-亚丁基单元

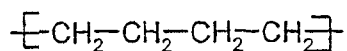


c) 0-60wt.%的具有下式的 1,4-亚丁烯基单元



和

d) 0-60wt.%的具有下式的 1,4-亚丁基单元



其中要被氢化的乙烯基-丁二烯具有的乙烯基的含量为 40-64wt.% 和具有的 1,4-丁烯基的含量为 36-60wt.%。

6. 根据权利要求 5 应用，其中所述模制品是轮胎或轮胎部件。

7. 根据权利要求 5 应用，其中所述模制品是工业橡胶物品。

8. 根据权利要求 7 应用，其中所述工业橡胶物品是管子或密封圈。

9. 制备权利要求 1 中所定义的氢化乙烯基-聚丁二烯的方法，特征在于在氢化催化剂存在下将具有 40-64wt.% 的乙烯基含量和 36-60wt.% 的 1,4-丁烯基含量的乙烯基-聚丁二烯以常规方式氢化到 20-100% 的氢化度，并且用水洗涤氢化溶液，从溶剂和水中分离沉淀的聚合物并且

之后干燥聚合物至 1-5wt.%的含湿量。

10. 根据权利要求 9 的方法, 特征在于在与烷基铝化合物组合的镍盐存在的条件下进行乙烯基-聚丁二烯的氢化, 其中烷基铝化合物与镍盐的摩尔比率是 1:1-10:1 并且催化剂的量是 0.001-0.05mol/100g 乙烯基-聚丁二烯, 并且, 在氢化后, 通过在氧化条件下, 用对于形成的镍合适的络合剂处理氢化溶液处理所述催化剂, 并且镍在汽提方法中通过用水蒸汽处理从氢化溶液中除去;

其中所述合适的络合剂是次氨基三乙酸, 乙二胺四乙酸, 草酸和/或柠檬酸。

橡胶状氯化乙烯基-聚丁二烯

本发明的主题在于具有 20-100%氯化度的橡胶状氯化乙烯基-聚丁二烯，其以已知的方式通过氯化乙烯基-聚丁二烯制备。根据本发明的氯化乙烯基-聚丁二烯特征是低的玻璃化转变温度和低的熔融焓。根据本发明的氯化乙烯基-聚丁二烯是高抗老化性的并且甚至在低温下具有高弹性。因此它们显著适合于生产任何类型的橡胶模制件，例如工业橡胶物品和轮胎和轮胎部件，其中要求在低温下好的抗老化性和好的弹性，以及适合于热塑性塑料和硬质塑料的橡胶改性。

具有 85-100%的高乙烯基含量的氯化聚丁二烯由欧洲专利申请 EP-A 0 024 315 是已知的。其中描述的氯化乙烯基-聚丁二烯特征是高抗臭氧性但具有由于它们的相对高的玻璃化转变温度和熔融焓低温下的产品弹性有一些方面未达要求的缺点。

具有 $> 20\text{wt.}\%$ 和小于 $40\text{wt.}\%$ 的乙烯基含量和 85 和以上的氯化度的氯化聚丁二烯由欧洲专利申请 EP-A 1 258 498 也是已知的。其中描述的氯化聚合物具有高结晶度同时具有好的机械性能和好的抗热性和耐候性，但是它们具有由于它们的高结晶性能它们的弹性特别是在低温下有一些方面未达要求的缺点。

从美国专利说明书 4 025 478 已知基于氯化乙烯基-聚丁二烯的熔融粘合剂，该氯化乙烯基-聚丁二烯的乙烯基含量是 50-95%，对于乙烯基含量通过氯化调整到小于 15%，优选小于 10% 的双键含量是可能的。为了适合于熔融粘合剂，氯化乙烯基-聚丁二烯必须具有 < 10 的门尼粘度。

门尼粘度的影响在提到的美国专利说明书的实施例、表 1 和表 2 中讨论，其中具有 27 的门尼粘度的实际完全氯化了的乙烯基-聚丁二烯用作对比。

美国专利说明书 3 959 161 描述了润滑剂组合物，其作为一种组分特别地具有少量的氯化聚丁二烯，该氯化聚丁二烯具有 20,000-300,000 范围的分子量和具有 65-85% 的乙烯基含量。这些产物的氯化度是 75-100%。为了能够有效地作为润滑剂组合物中的添加剂和能够改进这些润滑剂组合物的粘度指数，该润滑剂组合物基本上由润滑油组成，氯

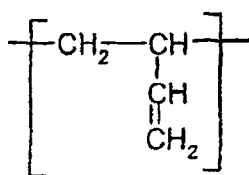
化乙烯基-聚丁二烯应该具有特别的分子量范围，其通常是 30,000-200,000。为了这种氯化聚合物的应用，例如在轮胎和轮胎部件的生产中，这种分子量或与此相关的门尼粘度太低以至于不能获得具有好的物理性能的轮胎或轮胎部件。

美国专利说明书 5 405 911 揭示了具有 30-70% 乙烯基含量和并且具有末端官能团，例如羟基的氯化聚丁二烯。通过用例如羟基基团端基官能化获得了具有相对低的粘度的产物，该产物具有给定的乙烯基含量和给定的超过 90% 的氯化度。这些产物特别适合于作为涂料组合物，密封组合物和粘合剂。文中未描述对于固体橡胶模制件，例如对于轮胎或轮胎部件的应用。

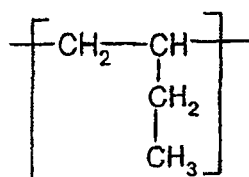
本发明的目的是提供氯化聚乙烯基丁二烯，其适合于生产任何类型的固体模制件，特别是适合于生产轮胎或轮胎部件，该氯化聚乙烯基丁二烯具有高抗氧化性和抗臭氧性并且在低温下具有高弹性。当热塑性塑料与根据本发明的氯化聚乙烯基丁二烯共混时根据本发明的氯化聚乙烯基丁二烯也适合于改进前者的抗冲击性。

因此本发明的主题在于具有 20-100% 的氯化度，10-150 门尼单位 (ML 1+4/100°C) 范围的门尼粘度， $< -57^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 (T_g) 和 $< 30\text{J/g}$ 的熔融焓 (ΔH) 的氯化乙烯基-聚丁二烯，其具有包含以下的微结构

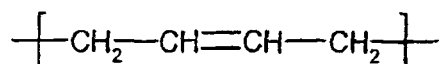
a) 0-44wt.% 的具有下式的乙烯基-亚乙基单元



b) 20-64wt.% 的具有下式的 1,2-亚丁基单元

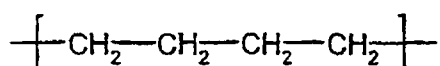


c) 0-60wt.% 的具有下式的 1,4-丁烯基单元



和

d) 0-60wt.%的具有下式的1,4-亚丁基单元



根据本发明的氯化乙烯基-聚丁二烯不包括根据美国专利说明书 4 025 478 的氯化乙烯基-聚丁二烯, 在该专利说明书中具有 4.7% 的反式 (trans) 含量, 0.2% 的乙烯基含量, 27 的门尼粘度和 291/96 的分子量比率 $M_w/M_n \times 10^{-3}$ 的氯化乙烯基-聚丁二烯, 正如表 1 中在序号 3 下所揭示的。

根据本发明优选氯化乙烯基-聚丁二烯, 其具有 20-100% 的氯化度和 10-150 范围的门尼粘度, $< -80^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度和 0-30J/g 的熔融焓, 并且其具有包含以下的微结构

- a) 0-25% 的乙烯基-亚乙基,
- b) 20-45% 的 1,2-亚丁基单元,
- c) 0-55% 的 1,4-亚丁烯基单元和
- d) 0-55% 的 1,4-亚丁基单元。

根据本发明的氯化乙烯基-聚丁二烯具有 20,000-500,000, 优选 60,000-300,000 范围的分子量 (M_n)。

分子量比率 M_w/M_n 具有 1-20, 优选 1-10 范围的值。

具有以上提到的规格的根据本发明的氯化乙烯基-聚丁二烯以已知的方式通过氯化相应的乙烯基-聚丁二烯获得, 该乙烯基-聚丁二烯具有 40-64wt.%, 优选 45-60wt.% 的乙烯基含量和 36-60wt.%, 优选 40-55wt.% 的 1,4-丁烯基含量。

作为氯化的起始材料合适的乙烯基-聚丁二烯以已知的方式通过齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 聚合或在为此目的合适的溶剂中通过离子聚合并且添加调节乙烯基含量的已知试剂和添加相应的调整分子量和分子量分布的调节剂和偶联剂制备。

例如, 在以下文献中更详尽地描述了作为随后氯化的起始材料的乙烯基-聚丁二烯的制备: H.L. Hsieh 和 R. Quirk "Anionic

Polymerisation, Principles and Practical Applications” Marcel Dekker 有限公司, 纽约, Basel, 1966, 197-235 页。

通过选择合适的聚合引发剂、溶剂、分子量调节剂和调节乙烯基含量的试剂可能获得乙烯基-聚丁二烯, 其具有以上提到的乙烯基含量和丁烯基含量并且其具有 $\leq -80^{\circ}\text{C}$, 优选 $\leq -90^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度, 0-40J/g, 优选 0-30J/g 的熔融焓和 10-150 门尼单位, 优选 10-120 门尼单位的门尼粘度 ML1+4 (100 $^{\circ}\text{C}$)。

例如, 通过在作为引发剂的丁基锂存在的条件下和作为溶剂的环己烷存在的条件下的丁二烯的聚合实施具有以上提到的物理参数的乙烯基-聚丁二烯制备的优选形式。使用的引发剂的量大约是 0.05-250 毫克当量金属, 基于 100g 所用的丁二烯。

因为大约 10-12% 的乙烯基含量, 其在对此合适的情性非极性溶剂 (例如己烷, 环己烷) 中在丁二烯的阴离子聚合中确立, 对于根据本发明的聚合物的制备是不够的, 所以需要通过添加合适的添加剂或无规化剂 (Randomizer) 调整希望的乙烯基含量。合适的添加剂或无规化剂同样是已知的。例如, 可以提到胺化合物 (例如 US-A 3 985 829)、醚或碱金属的醇盐。关于此参考例如 DE-A 10 217 800。

调整乙烯基含量的试剂通常以 1: 1-80: 1, 优选 1: 1-40: 1 (添加剂/引发剂) 的摩尔比率使用。

为了调整分子量和分子量分布, 在聚合中添加适当的调节剂和适当的偶联剂。优选的调节剂是 1,2-丁二烯。优选的偶联剂衍生自硅化合物和锡化合物并例如在 H.L. Hsieh 和 R. Quirk “Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications” Marcel Dekker 有限公司, 纽约, Basel, 1966, 197-235 页中描述。其它的偶联剂像多乙烯基化合物, 例如二乙烯基苯也是已知的 (例如 US-A 4 107 236)。

为了避免引发剂和/或新 (lebenden) 聚合物的失活聚合反应在情性条件下 (排出水, 氧和二氧化碳) 进行。

通常是大约 -30 至 180 $^{\circ}\text{C}$ 的聚合温度和大约 0.1-10 小时的反应时间。聚合既可以逐批也可以连续进行。聚合中的压力设定在大约 0.1Mpa-5Mpa 的范围。聚合转化率大约是 50-100%。

聚合通过添加剂, 例如水, 醇, 酚和/或酸停止。在“就地氢化”的情况下, 优选不停止聚合, 因为必需的氢化催化剂的量可以以这种

方式最小化。

氢化反应前，未反应的单体从反应混合物中除去。当“就地进行”氢化时，为此目的优选不使用水蒸汽，而是“闪蒸”未反应的丁二烯而未预先冷却反应混合物。

使用已知的氢化催化剂以同样已知的方式进行获得的乙烯基-聚丁二烯的氢化。催化剂对于本领域的技术人员是已知的并例如在 US-A 3113986, US-A 3333024, US-A 3700633, US-A 4107236, US-A 3700633, US-A 3595942, 4028485, 3135716, 3150209, 3496154, 3498960, 4145298, 4238202, 3231635, 3265765, 3322856, 5030779, 3541064, 3644588, FR-A 1581146, 2393608, WO-A 9314130 中描述。优选的方式是使用与烷基铝混合的镍盐进行氢化（关于此参见例如 EP-A 1 258 498）。

合适的镍盐特别是：正辛酸镍，乙酰丙酮镍，2-乙基己酸镍和/或叔羧酸（Versatol）镍。烷基铝是，例如：三异丁基铝，三甲基铝，三乙基铝和/或三-正丙基铝。优选三乙基铝和正辛酸镍。

烷基铝与镍盐的摩尔比率大约是 1:1-10:1，优选 2:1-5:1。

对于氢化每 100g 乙烯基-聚丁二烯通常使用 0.001mol-0.05mol 的催化剂。

在大约 1atm-100atm 的氢化压力下在大约 50-120℃ 的温度下进行氢化。

氢化聚合物以通常的方式通过首先以合适的方式分离掉氢化催化剂并通过除去使用的溶剂分离氢化产物后处理。

在一个优选的实施方式中，通过用合适的络合剂和氧化剂处理氢化溶液从氢化溶液中除去氢化催化剂-在该情况下镍盐与烷基铝混合。在乙烯基-聚丁二烯的氢化中形成的镍借此氧化并与络合剂开始成为可溶解的形式。之后用水洗掉氢化溶液中产生的镍配合物。

在非常优选的实施方式中，镍通过所谓的汽提方法从氢化溶液中除去。在该方法中，向氢化溶液中添加络合剂，其使用水蒸汽在氧化条件下汽提。

对于产生的镍合适的络合剂是次氨基三乙酸，乙二胺四乙酸，草酸和/或柠檬酸，优选柠檬酸。络合剂的量大约是 0.01g-3g，基于 100g 聚合物。

在聚合物中残留的镍的量特别取决于使用的催化剂的量、聚合物溶液的浓度、氧化剂和络合剂的种类和量。

空气和纯的氧气均可以用作氧化剂。

在后处理前向聚合物溶液中添加合适的添加剂，例如防老化剂或硫化助剂或增量油可能是有利的。为此以常规的量使用已知的添加剂。添加剂的量取决于得到的氯化乙烯基-聚丁二烯随后的目标用途。

当聚合物溶液已经用水蒸汽汽提或用水洗涤后，获得了在水中的粒状生胶的分散体。洗涤产生的粒状生胶，之后从水中分离并随后在合适的装置中干燥至大约 1-5wt.% 的含湿量。

当然，可能共混产生的氯化乙烯基-聚丁二烯和其它橡胶，例如和天然橡胶以及和已知的合成橡胶，例如聚丁二烯 (BR)；丁苯橡胶 (SBR)，丁基橡胶 (IIR)，乙烯/丙烯橡胶 (EPM 和 EPDM)，氯化丁腈橡胶 (HNBR)，聚氯丁二烯 (CR)，丁腈橡胶 (NBR)；乙烯/乙酸乙烯基酯共聚物 (BVM) 和氯化或氯磺化聚乙烯 (CM 和 CSM)。

橡胶彼此的混合比可以易于通过初步试验测定并取决于根据本发明的氯化乙烯基-聚丁二烯随后的用途。

本发明的主题还在于在任何类型的模制件的生产中，特别是在轮胎和轮胎部件，例如轮胎胎面和轮胎侧面的生产中根据本发明的氯化乙烯基-聚丁二烯的应用，其具有以上描述的物理性能和以上提到的微结构。此外，工业橡胶物品，例如管子和密封圈，也可以由根据本发明的弹性氯化乙烯基-聚丁二烯生产。

此外，根据本发明的氯化乙烯基-聚丁二烯也可以与热塑性塑料或硬质塑料共混，例如为了增加这种聚合物的抗冲击强度。为此目的可以用作热塑性塑料的有，例如：苯乙烯/丙烯腈共聚物，聚对苯二甲酸亚丁基酯，聚对苯二甲酸亚乙基酯；聚甲醛，聚苯乙烯，聚碳酸酯和聚氯乙烯。可以使用下列硬质塑料：不饱和的聚酯树脂，环氧树脂和酚醛树脂和三聚氰氨-甲醛树脂。

热塑性塑料与使用的氯化乙烯基-聚丁二烯的混合比率同样取决于这种热塑性塑料随后的用途。因此可能易于通过适当的初步试验测定。

实施例

作为氯化起始材料的乙烯基-聚丁二烯的制备

使用作为聚合催化剂的正丁基锂和作为溶剂的环己烷进行丁二烯的聚合。通过添加四甲基乙二胺 (TMEDA) 和叔丁氧基-乙氧基乙烷 (BEE) 和通过改变聚合温度调整乙烯基的含量。所做的变化和对于乙烯基含量的影响总结于表 2 (TMEDA) 中和表 3 (BEE) 中。

在 1.7 升的钢反应器中进行聚合。结束后, 空反应器在保护气体下用干燥的环己烷填充至 2/3。之后计量加入丁二烯并且确保环己烷中丁二烯的浓度是 12-13wt.%。之后添加无规化剂 TMEDA 或 BEE, 通过改变无规化剂/BuLi 的摩尔比率控制乙烯基的含量 (参见表 2 和 3)。添加无规化剂后, 以 1-2mmol Li:100g 单体的浓度添加 BuLi (参见表 2)。在 30℃ 和在 60℃ 下进行聚合。在每一种情况下 120 分钟后, 通过添加 2, 2'-亚甲基-双-(4-甲基-6-叔丁基) 苯酚 (BKF) 在乙醇中的 2.5% 溶液停止聚合。阻化剂的量的是每 100g 单体 50-70g 2.5% 的 BFK 溶液。通过用乙醇沉淀从溶液中分离乙烯基-聚丁二烯并在真空干燥柜中在 50℃ 下干燥至恒重。

乙烯基含量, 氯化度和残留的微结构在 CDCl_3 中通过 $^1\text{H-NMR}$ 光谱测定。

为了测定玻璃化转变温度 (T_g), 聚合物样品通过 DSC 测量检定。所有的数据总结于表 1 和 2 中。

正如从表 1 和 2 中看到的, 乙烯基含量取决于聚合温度和摩尔比率 BuLi/TMEDA (表 1) 和摩尔比率 BuLi/BEE (表 2)。

表 1. 具有不同乙烯基含量的聚丁二烯的制备和性能 (无规化剂: TMEDA)

试验序号	BuLi ^{a)} [mmol/100 g 单体]	TMEDA [mol/mol BuLi]	温度 ^{b)} [°C]	乙烯基 含量 ^{c)} [%]	T _g (DSC) ^{d)} [°C]	氯化
STER 461	1	0.25	30	30	-89	表 3
STER 463	1	0.5	60	45	-77	表 4
Buna ^{e)}				54	-60.5	表 5
STER 471	1	0.5	30	62	-57	表 6
STER 452	1	1	60	71	-50	表 7

- a) BuLi 是聚合催化剂。
 b) 聚合温度。
 c) 乙烯基含量通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定。
 d) Tg (DSC) 是通过 DSC 测定的玻璃化转变温度。
 e) 来自 Bayer Elastomères 的 Buna[®] VI 19 49.

表 2. 具有不同乙烯基含量的聚丁二烯的制备和性能 (无规化剂: BEE)

试验序号	固体含量 [wt. %]	BuLi ^{a)} [mmol/100 g 丁二烯]	BEE [mol/mol BuLi]	温度 ^{b)} [°C]	乙烯基含量 ^{c)} [%]	Tg (DSC) ^{d)} [°C]	ML 1+4/100°C 门尼单位
STER 941	12	1.5	1:1.7	60	75	-43	12.2
STER 944	12	1.5	1:3.3	60	71	-46	4.4
STER 956*	12	1.25	1:1	60	64	-60	19.7
STER 958*	12	1	1:1	60	48	-77.5	18.3
STER 970	22	1	1:0.5	60	39	-84.5	30
STER 769*	12	1.5	1:1	60	41	-82.5	3.6

*根据本发明的实施例

乙烯基-聚丁二烯的氢化

使用基于辛酸镍 $[\text{Ni}(\text{Oct})_2]$ 和三乙基铝 (TEA) 的氢化催化剂进行乙烯基-聚丁二烯的氢化。TEA: $\text{Ni}(\text{Oct})_2$ 或 Al:Ni 的摩尔比率保持恒定 (Al: Ni=3.3:1)。以 0.2mol:100mol 双键的摩尔比率使用镍。在氩下在 25ml 的 Schlenk 烧瓶中进行 $\text{Ni}(\text{Oct})_2$ 和 TEA 氢化催化剂的预形成。为此目的, 用 2-5ml 干燥的环己烷填充 Schlenk 烧瓶, 并且之后添加 0.7-1.0ml 的 TEA (根据反应器中存在的聚合物的量)。在大约 15°C 下滴加 10% 的 $\text{Ni}(\text{Oct})_2$ 的环己烷溶液, 并同时搅拌和冷却。

每次新制备催化剂溶液并且制备后立刻使用。

对于在表 3-7 中描述的氢化，正如在下文中描述的，在聚合完成后从溶液中分离乙烯基-聚丁二烯，检定整分部分并且残余量的乙烯基-聚丁二烯溶解于环己烷中并氢化。

为了氢化，制备 12% 聚合物的环己烷溶液并加热到 50℃。制备后在 50℃ 下立刻向氢化反应器中添加催化剂的异相分散体，并同时搅拌。之后逐渐向反应器施加氢压力（从 5 以下-不超过 6.5bar）。立刻发生氢化反应，通过反应器中氢压力的降低和温度的上升可观察到。测定氢化度的样品取决于氢化时间从反应器排放。因此在每一种情况下氢压力下降 1.2bar。

正如在乙烯基-聚丁二烯样品的制备中描述的，向样品中添加 Vulkanox BFK 的溶液，用乙醇沉淀，干燥和检定。

大约 2 小时后，氢化完成，这从聚合物溶液不再吸收氢的事实可得知。反应器减压到正常压力，氢用氮稀释（ $H_2: N_2=1:10$ ）缓慢排放到废空气中。在反应器中和在聚合物溶液中残留的氢通过通入氮到 3bar 的压力并随后减压除去，该步骤重复三次。

氢化了的样品在乙醇:水混合物（乙醇:水=10:1）中凝固并在 50℃ 下在真空干燥柜中干燥至恒重。

通过 1H -NMR 测定氢化度。除了氢化度，样品还可以通过 DSC 检定以测定玻璃化转变温度（ T_g ），熔融温度（ T_m ）和熔融焓（ ΔH ）。

完全和部分氢化了的样品的试验参数和性能总结于表 3-7 中。

表 3. 具有 30% 乙烯基含量的氢化乙烯基-BR 的性能 (STER 461)。

序号	Ni ²⁺ [mol/100Dpp]	Al:Ni [molar]	氢化度 ^c [%]	T _g ^d [°C]	T _m [°C]	ΔH [J/g]
3.1	0.2	3.3:1	20	-86.5	40.5	4.4
3.2	0.2	3.3:1	35.3	-87	47.5	14.9
3.3	0.2	3.3:1	60	-83.5	50.2	41.6
3.4	0.2	3.3:1	87.5	-59.5	58.2	48.1
3.5	0.2	3.3:1	100	-48	63.7	53

表 4. 具有 45% 乙烯基含量的氯化乙烯基-BR 的性能 (STER 463)。

序号	Ni ^{a)} [mol/100Dpp]	Al:Ni [molar]	氯化度 ^c [%]	Tg ^{b)} [°C]	Tm [°C]	ΔH [J/g]
4.1	0.2	3.3:1	11.76	-76	-	0
4.2	0.2	3.3:1	18.4	-75.5	-	0
4.3*	0.2	3.3:1	26.4	-76	5	1.5
4.4*	0.2	3.3:1	34.2	-76	8	1.9
4.5*	0.2	3.3:1	43.2	-76	9.5	5.7
4.6*	0.2	3.3:1	52.9	-75.5	10.5	10.5
4.7*	0.2	3.3:1	66.2	-73.5	12.5	15.2
4.8*	0.2	3.3:1	79.9	-69.5	18.5	21.9
4.9*	0.2	3.3:1	95.6	-62	23.7	30.1
4.10*	0.2	3.3:1	100	-61.5	23.7	26.6

*根据本发明的实施例

表 5. 具有 54% 乙烯基含量的氯化乙烯基-BR 的性能 (Buna VI 1949)。

序号	Ni ^{a)} [mol/100Dpp]	Al:Ni [molar]	氯化度 ^c [%]	Tg ^{b)} [°C]	Tm [°C]	ΔH [J/g]
5.1	0.2	3.3:1	16	-61	-	0
5.2*	0.2	3.3:1	20.8	-61.5	-	0
5.3*	0.2	3.3:1	29.2	-62.5	-	0
5.4*	0.2	3.3:1	41.7	-63	-	0
5.5*	0.2	3.3:1	52	-63	-	0.5
5.6*	0.2	3.3:1	63.5	-63.5	83.4	1.5
5.7*	0.2	3.3:1	79.2	-64	86	3.5
5.8*	0.2	3.3:1	92.7	-64	89.8	3.0
5.9*	0.2	3.3:1	100	-62	90.7	4.0

*根据本发明的实施例

表 6. 具有 62% 乙烯基含量的氢化乙烯基-BR 的性能 (STER 471)。

序号	Ni ^① [mol/100Dpp]	Al:Ni [molar]	氢化度 ^② [%]	Tg ^③ [°C]	Tm [°C]	ΔH [J/g]
6.1	0.2	3.3:1	4.5	-55	-	-
6.2	0.2	3.3:1	13.6	-56	-	-
6.3	0.2	3.3:1	18.2	-56.5	-	-
6.4*	0.2	3.3:1	25	-57	-	-
6.5*	0.2	3.3:1	34.1	-58.5	-	-
6.6*	0.2	3.3:1	52.3	-61.5	-	-
6.7*	0.2	3.3:1	60	-62	-	-
6.8*	0.2	3.3:1	81.8	-62.5	29.2	9
6.9*	0.2	3.3:1	98	-63	25.7	13
6.10*	0.2	3.3:1	100	-61	36.4	15

*根据本发明的实施例

表 7. 具有 71% 乙烯基含量的氯化乙烯基-BR 的性能 (STER 452)。

序号	Ni ^{a)} [mol/100Dpp]	Al:Ni [molar]	氯化度 ^c [%]	T _g ^{d)} [°C]	T _m [°C]	ΔH [J/g]
7.1	0.2	3.3:1	17.9	-49.5	-	0
7.2	0.2	3.3:1	22.32	-49.5	-	0
7.3	0.2	3.3:1	30.8	-50.5	-	0
7.4	0.2	3.3:1	40.2	-54	-	0
7.5	0.2	3.3:1	49.6	-53.5	-	0
7.6	0.2	3.3:1	62.5	-56	-	0
7.7	0.2	3.3:1	71.9	-57	-	9
7.8	0.2	3.3:1	83.5	-49.5	-	15
7.9	0.2	3.3:1	100	-48.5	-	13

在表 8 和 9 中描述的试验中，为了分析数据的测定仅仅后处理乙烯基-聚丁二烯的整分部分。大部分聚合物溶液残留在反应器中并且在未分离乙烯基-聚丁二烯的情况下氯化在聚合后立即在同一个反应器中就地地进行。

表 8. 具有不同乙烯基含量的聚丁二烯的制备和性能 (无规化剂: BEE), 随后就地氢化 (表 9)

试验 序号	固体 [wt. %]	BuLi ^{a)} [mmol/100 g 丁二烯]	BEE [mol/mol BuLi]	温度 ^{b)} ratur [°C]	乙烯 基含 量 ^{c)} [%]	Tg (DSC) [°C]	ML 1+4/100°C 门尼单位	氢化
STER 772	12	1.5	1:2	60	76	-52.5	5.3	表9
STER 773	18	1.25	1:1	60	35	-64.5		表9
STER 774	20	1.25	1:1	60	32	-67.5		表9
STER 776	20	0.75	1:1	60	48	-63	18.3	表9
STER 777	20	0.8	1:1	60	75	-55.5	17	表9
STER 778	20	1	1:1	60	72	-58	9.3	表9

a) BuLi 是聚合催化剂。

b) 聚合温度。

c) 乙烯基含量通过 ¹H-NMR 测定。

d) Tg (DSC) 是通过 DSC 测定的玻璃化转变温度。

表 9. 表 8 中制备的乙烯基-聚丁二烯样品的就地氢化

试验 序号 STER	Ni 的摩尔 数/ 100 mol DB	氢化催化剂 的预成型	时间 [h]	氢化度 [mol%]	ML 1+4/100°C ML1+4/ 100°C	Tg (DSC) [°C]	ΔH [J/g]
772	0.02	是 ^{a)}	4	69.4	5.2	-52.5	-
773*	0.02	是 ^{a)}	3h 15'	67.8	12.3	-64.5	-
774*	0.02	是 ^{a)}	6h 30'	60.7	11	-67.5	-
776*	0.02	否 ^{b)}	4h 15'	60	29.2	-63	-
777*	0.2	是 ^{a)}	2	71.1	56.6	-55.5	-
778*	0.2	否 ^{c)}	3	67.03	14.0	-58	-

*根据本发明的实施例

a) 在单独的 Schlenk 烧瓶中进行催化剂预形成。将 TEA 加入环己烷中作为 5M 溶液，之后在 1/2 小时时间内滴加 $\text{Ni}(\text{Oct})_2$ 。之后向氢化反应器中添加预先形成的催化剂。

b) 在氢化反应器中制备氢化催化剂而未单独预先形成。为此目的，催化剂组分 TEA, $\text{Ni}(\text{Oct})_2$ 均在 10 分钟后直接逐渐加入到氢化反应器中。

c) 在氢化反应器中制备氢化催化剂。首先添加 TEA 和之后添加 $\text{Ni}(\text{Oct})_2$ 。添加 $\text{Ni}(\text{Oct})_2$ 后，添加氢之前搅拌进行一小时。

表 10. Bayer AG 的 EPM 和 EPDM 商品

产品名称	门尼 ML (1+4/125°C) [门尼单位]	ENB 含量 [wt. %]	乙烯含量 [wt. %]	Tg (DSC) [°C]	ΔH [J/g]
Buna EPT 2070	22	0	68	-47.5	39.2
Buna EPT 2370	16	3	71	-39.5	51.8
Buna EPT 2450	22	4	59	-52.5	17.8
Buna EPG 2470	24	4	69	-42.0	41.2
Buna EPG 3440	28	4	48	-56.5	-
Buna EPG 5450	46	4	52	-56.0	2.0
Buna EPG 6170	59	1.5	72	-43.5	48.7
Buna EPG 6470	57	4	68	-41.0	37.3
Buna EPG 6850	60	8	53	-52.5	-
Buna EPG 6950	60	9	52	-50.0	2.0
Buna EPG 8450	76	4	53	-56.0	2.0
Buna EPG 9650	87	6	53	-53.5	-
Buna EPT 9650	94	6.5	53	-52.5	7.0
Buna EPG 3850	28	8	48	-50.0	-
Buna EPT 3950	33	11	56	-44.5	10.4