



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P2115306

※申請日期：P21.6.5

※IPC 分類：(08F²⁴⁶/10

壹、發明名稱：(中文/英文)

製造偶合嵌段共聚物組合物之方法及所製得組合物

PROCESS FOR MAKING A COUPLED BLOCK COPOLYMER
COMPOSITION AND THE RESULTING COMPOSITION

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商克雷頓聚合物研究公司

KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.

代表人：(中文/英文)

M.C.J.A. 科特卡斯

M.C.J.A. KORTEKAAS

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭阿姆斯特丹市貝德惠斯路 3 號

BADHUISWEG 3, NL-1031 CM AMSTERDAM, THE
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 哈維 E. 艾特伍德
HARVEY E. ATWOOD
2. 羅伯特 C. 班寧
ROBERT C. BENING
3. 戴爾 L. 漢德麟 JR.
DALE L. HANDLIN JR.
4. 金柏利 安 強森
KIMBERLY ANN JOHNSON
5. 卡爾 L. 威力斯
CARL L. WILLIS

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國德州金伍德市斯可摩克里克路 5219 號
5219 SYCAMORE CREEK DR., KINGWOOD, TX 77345, U.S.A.
2. 美國德州凱蒂市開曼波音特路 21807 號
21807 CAYMAN POINT DRIVE, KATY, TEXAS 77450, U.S.A.
3. 美國德州休士頓市海瑟米爾路 14211 號
14211 HEATHERMILL PL., HOUSTON, TEXAS 77077, U.S.A.
4. 美國德州瑞奇蒙市珍龍恩路 3026 號
3026 JANE LONG LEAGUE DR., RICHMOND, TX 77077, U.S.A.
5. 美國德州休士頓市紅柳路 15922 號
15922 RED WILLOW, HOUSTON, TX 77084, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

- 1.-5.均美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002 年 06 月 04 日；60/385,663

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002 年 06 月 04 日；60/385,663

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種製造偶合嵌段共聚物組合物之方法及所製得組合物。更特定言之，本發明關於陰離子性聚合物之偶合及此偶合聚合物之氫化，而製造含低含量未偶合聚合物且具有實質上線形特徵之聚合物組合物。

【先前技術】

鋰封端聚合物之偶合為此技藝已知之方法。依照此已知方法，以具有二或更多個可反應鋰封端聚合物之碳-鋰鍵之反應性位置之化合物處理鋰封端聚合物。在許多情形，多官能基偶合劑因而變成所製得結構之核。由此核發出長鏈聚合分支，而且此偶合聚合物具有使其可用於特定應用之指定性質。

線形聚合物係藉由使用具有兩個反應性位置之偶合劑而形成。例如，一種用於製造線形聚合物之偶合劑為揭示於美國專利第3,766,301號之苯甲酸甲酯。放射形聚合物係藉由使用具有超過兩個反應性位置之偶合劑而形成。此偶合劑之實例包括氧化矽化合物，其包括四氯化矽化合物與烷氧基矽烷—美國專利第3,244,664、3,692,874、4,076,915、5,075,377、5,272,214、與5,681,895號；聚環氧化物、聚異氰酸酯、聚亞胺、聚醛、聚酮、聚酐、聚酯、聚鹵化物—美國專利第3,281,383號；二酯—美國專利第3,594,452號；甲氧基矽烷—美國專利第3,880,954號；二乙烯基苯—美國專利第3,985,830號；1,3,5-苯三羧酸三氯化物—美國專利第

4,104,332 號；縮水甘油基三甲氧基矽烷-美國專利第 4,185,042 號；及氧化二丙基貳(三甲氧基矽烷)-美國專利第 4,379,891 號。

藉偶合製造苯乙烯嵌段共聚物具有許多個優於循序聚合之方法優點，如對苯乙烯嵌段大小之較佳控制及聚合時為低黏度。然而，不可避免之未偶合臂之存在可限制產物性能。在三嵌段共聚物或其化合物中，二嵌段污染可大為降低張力強度及相關性質。用於如高油狀化合物之應用之 S-E/B-S 聚合物(氫化聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物)無法提供而在此領域犧牲。其通常難以得到優於 90% 之偶合效率同時保留產物之線形特徵。雖然藉由以間二乙烯基苯反應可得 90% 程度之偶合效率，所製得產物為高分子量「星形」聚合物。雖然此聚合物之熔化黏度遠低於相同總分子量之線形產物，其遠高於藉由偶合二嵌段臂之二而製備之對應三嵌段。此外，此偶合共聚物在後續氫化步驟時傾向去偶合。

非常希望證驗產生實質上線形產物，或至少具有實質上線形特徵之線形與放射形聚合物之混合物之偶合劑。如果可得到達到 95% 之偶合效率則特別有利。更特定言之，如果在適合氫化產生飽和橡膠嵌段之丁二烯微結構所製得之系統中可得此偶合效率，則為有利的。此產物預期具有與循序聚合之 S-E/B-S 聚合物相似之性質，其經常由於在接近聚合步驟結束時聚合物系統之黏度增加而較不經濟地製造。如果發現殘餘偶合劑或其副產物對氫化觸媒之活性無

負面影響，則亦非常有利。最後，如果偶合聚合物組合物在後續氫化步驟時不遭受去偶合，則非常有利。

【發明內容】

本發明廣義地包含一種製造偶合嵌段共聚物組合物之方法，其包含以下步驟：

- a. 反應具有式P-Li之鋰封端活聚合物，其中P為具有至少一個由一或更多個具8至18個碳原子之單烯基芳烴組成之聚合物嵌段A、及至少一個由一或更多個具4至12個碳原子之共軛二烯組成之嵌段B之共聚物鏈，與具有式Si-(OR)₄之烷氧基矽烷偶合劑，其中R選自線形與分支烷基，及其中Si對Li之莫耳比例為0.4至0.55，因而形成偶合嵌段共聚物組合物；
- b. 視情況地氫化此偶合嵌段共聚物組合物；及
- c. 回收所製得嵌段共聚物組合物。

本發明亦包含使用此方法之烷氧基矽烷製造之所製得嵌段共聚物。特別地，本發明包括一種包含以下之嵌段共聚物組合物：

- a. 通式(P)₄X表示之四分支嵌段共聚物(IV)；
- b. 通式(P)₃X表示之三分支嵌段共聚物(III)；
- c. 通式(P)₂X表示之二分支嵌段共聚物(II)；及
- d. 通式P表示之線形嵌段共聚物(I)；其中
 - i) P表示具有25,000至200,000之數量平均分子量，而且具有至少一個由一或更多個具8至18個碳原子之單烯基芳烴組成之聚合物嵌段A、及至少一個由一或更多個具4至12個

碳原子之共軛二烯組成之嵌段B之嵌段共聚物；

ii) X表示具有式 $\text{Si}-(\text{OR})_4$ 之烷氧基矽烷偶合劑，其中R選自線形與分支烷基；及

iii) 共聚物I、II、III、與IV之相對量為0至5重量%之IV、0至60重量%之III、40至95重量%之II、與2至10重量%之I，其中I、II、III、與IV總共等於100重量%。其亦包含氫化嵌段共聚物組合物。

【實施方式】

在一個具體實施例中，本發明為一種方法，其包括以下步驟：反應具有式 P-Li 之鋰封端活聚合物，其中P為一或更多個具4至12個碳原子之共軛二烯及一或更多個具8至18個碳原子之單烯基芳烴之共聚物鏈，與烷氧基矽烷偶合劑。

可聚合至本發明聚合物鏈P中之較佳非環形共軛二烯為含4至8個碳原子者。此共軛二烯之實例為1,3-丁二烯(在申請專利範圍中及說明書其他處稱為「丁二烯」、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、異戊二烯、2-苯基-1,3-丁二烯。

可與丁二烯一起聚合形成聚合物鏈P之單烯基芳烴較佳為選自由以下組成之群組者：苯乙烯、甲基苯乙烯(特別是3-甲基苯乙烯)、丙基苯乙烯(特別是4-丙基苯乙烯)、丁基苯乙烯(特別是對第三丁基苯乙烯)、乙烯基萘(特別是1-乙烯基萘)、環己基苯乙烯(4-環己基苯乙烯)、對甲苯基苯乙烯、與1-乙烯基-5-己基萘。

本較佳單體為異戊二烯、1,3-丁二烯與苯乙烯。本較佳聚

合物鏈P為其中共軛二烯係以大量存在且經單乙烯基取代芳烴係以少量存在者。較佳為，單烯基芳烴含量為全部嵌段共聚物之約5至約50重量%，更佳為約10至約35重量%。

較佳為，聚合物鏈P具有結構A-B-或B-A-A-或A-B-B'-，使得B或B'連接偶合劑，及其中A表示單烯基芳烴之嵌段，較佳為聚苯乙烯嵌段，及B與B'表示賦與聚合物鏈橡膠性質之嵌段，如聚共軛二烯嵌段、共軛二烯之共聚物嵌段、共軛二烯與經單烯基取代芳烴之共聚物嵌段(在此情形，經單烯基取代芳烴之總含量可為至多70重量%)、或此嵌段之組合。此聚合物呈現彈性體與熱塑性聚合物兩者之性質。因此，此聚合物可藉已知由熱塑性聚合物製造物件之標準步驟形成物件，同時最終物件呈現彈性性質。

在替代具體實施例中，經單烯基取代芳烴係以大量存在，因此製得呈現硬化聚苯乙烯性質之聚合物。

控制各嵌段之分子量通常為重要的。對於各A嵌段，所需嵌段重量為3,000至60,000，較佳為5,000至50,000。對於各B與B'嵌段，所需嵌段重量為20,000至200,000，較佳為20,000至150,000。這些分子量由光散射測量最正確地測定，而且表示為數量平均分子量。

控制B嵌段中共軛二烯之微結構或乙烯基含量亦為重要的。名詞「乙烯基」用以敘述在1,3-丁二烯經1,2-加成機構聚合時製造之聚合物產物。結果為側接聚合物主幹之單取代烯烴基，乙烯基。在異戊二烯之陰離子性聚合之情形，經3,4-加成機構插入異戊二烯提供側接聚合物主幹之成對二

烷基C=C部份。異戊二烯之3,4-加成聚合對嵌段共聚物之最終性質之影響類似丁二烯之1,2-加成。在提及使用丁二烯作為共軛二烯單體時，較佳為聚合物嵌段中10至80莫耳%之聚合丁二烯單位具有1,2-加成組態。較佳為，30至80莫耳%之聚合丁二烯單位應具有1,2-加成組態。在提及使用異戊二烯作為共軛二烯時，較佳為嵌段中5至80莫耳%之聚合異戊二烯單位具有3,4-加成組態。聚合物微結構(加入共軛二烯而製造)係藉由將醚(如二乙醚)、二醚(如1,2-二乙氧基丙烷)、或胺加入稀釋劑作為微結構修改劑而有效地控制。微結構修改劑對鋰聚合物鏈端之適當比例在美國專利Re 27,145中揭示及敘述。

此外，組成本發明較佳具體實施例之指定聚合物為藉由在以下製造這些聚合物之方法之說明中詳細揭示之反應及步驟而得者。

所使用偶合劑之量相對存在之活聚合物P-Li之量主要視偶合程度及所需偶合聚合物之性質而定。因此，以上定義之偶合劑係以按存在於聚合物P-Li中之鋰莫耳計為0.4至0.55莫耳範圍之偶合劑使用，最佳為每莫耳鋰P-Li為0.45至0.5莫耳之偶合劑。在較低之矽偶合劑對鋰鏈端莫耳比例Si/Li(莫耳/莫耳)，存在不足以高度偶合之偶合劑；如果使用較低之Si/Li比例，則偶合效率開始下降。較低之偶合程度趨於導致強度不足之嵌段共聚物產物；未鍵聯臂趨於稀釋在嵌段共聚物A中形成網路之強度，使用較低Si/Li莫耳比例之進一步問題為，在高轉化時，其趨於驅動偶合反應

而製造較高程度之4-臂偶合產物。4-臂偶合產物不佳，因為其促成熔化物過黏而使產物之熔化處理更為困難。較低之Si/Li (莫耳/莫耳)比例亦因其導致難以處理之較弱產物而不佳。

另一方面，超過0.55之Si/Li (莫耳/莫耳)比例亦不佳。在Si/Li (莫耳/莫耳)比例=0.5，存在足以將所有鏈端偶合成線形2-臂產物之偶合劑；其為較佳之結果。較高程度之Si/Li (莫耳/莫耳)僅造成加入過量之偶合劑。加入過量試劑促成方法之成本增加而無偶合聚物品質之益處。在大於0.55之比例，過量偶合劑趨於將活鏈端封端而非將其鍵聯在一起；如此在較高之Si/Li莫耳比例促成偶合效率下降。較低之偶合效率提供強度不足之嵌段共聚物產物。使用超過0.55之Si/Li (莫耳/莫耳)不必要地增加方法之成本且提供較低品質偶合聚合物。

如上所述，用於本發明之偶合劑為通式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 之烷氧基矽烷，其中R選自線形與分支烷基。此烷基較佳為具有1至12個碳原子，更佳為1至4個碳原子。較佳之四烷氧基矽烷為四甲氧基矽烷("TMSi")、四乙氧基矽烷("TESi")、四丁氧基矽烷("TBSi")、與肆(2-乙基己氧基)矽烷("TEHSi")。其中更佳為四乙氧基矽烷。

進行偶合反應之溫度可在廣泛之範圍變動，而且為了方便，經常與聚合溫度相同。雖然此溫度可由0至150°C廣泛地變動，其較佳為在30至100°C，更佳為55至80°C之範圍內。

偶合反應通常藉由僅混合偶合劑(純或在溶液中)與活聚

合物溶液而進行。反應期間通常相當短，而且可被反應器中之混合速率影響。偶合反應之正常期間為1分鐘至1小時之範圍。在較低之溫度需要較長之偶合期間。

在偶合反應後，可回收鍵聯聚合物，或者如果需要，其可接受聚合物二烯部份之選擇性氫化。氫化通常改良最終聚合物之熱安定性、紫外光安定性、氧化安定性、及耐候性。偶合劑不干擾或「危害」氫化觸媒為重要的。

氫化可經數種此技藝已知之任何氫化或選擇性氫化方法進行。例如，此氫化已使用，例如，美國專利第3,494,942；3,634,594；3,670,054；3,700,633號；及Re 27,145所教示之方法完成。這些方法係操作以將含芳族或乙烯不飽和之聚合物氫化，而且係基於適當觸媒之操作。此觸媒或觸媒母體較佳為包含第VIII族金屬，如鎳或鈷，其組合適當之還原劑，如烷基鋁，或選自元素週期表第I-A、II-A與III-B族之金屬(特別是鋰、鎂或鋁)之氫化物。此氫化可在20至100℃之溫度及2至50巴之壓力，在適當之溶劑或稀釋劑中完成。其他可使用之觸媒包括鈦系觸媒系統與各種異質觸媒。

氫化可在還原至少約90%之共軛二烯雙鍵，及還原零至10%之芳烴雙鍵之條件下進行。較佳範圍為還原至少約95%之共軛二烯雙鍵，而且更佳為還原約98%之共軛二烯雙鍵。或者，可將聚合物氫化，使得芳族不飽和亦還原超過上述之10%程度。在此情形，共軛二烯與芳烴之雙鍵均還原90%或更多。此外，亦可對應(大約)共軛二烯聚合物嵌段之乙烯基含量，僅氫化一部份之共軛二烯雙鍵。

如以下實例1之比較例所示(7774 H2, 表4), 已發現在使用四甲基矽烷作為偶合劑且不因加入醇而鈍化時, 聚合物在氫化時趨於降解。此降解顯然為在Si偶合中心之臂脫離。其可藉由在偶合完成後及氫化前, 使偶合聚合物接觸醇(如甲醇)而減少或排除。在此情形, 較佳為醇對P-Li之比例為每莫耳P-Li為1至1.5莫耳之醇(其中計算之P-Li量係以在加入偶合劑前存在之活鏈端之量計)。然而, 已發現在使用四乙氧基矽烷或四丁氧基矽烷作為偶合劑時需要非常少之醇。在此狀況, 醇對P-Li之比例應為每莫耳之P-Li為0.05至0.5莫耳之醇。

在氫化後, 氫化聚合物可藉標準技術清除, 如加入酸水溶液以去除聚合引發劑與氫化觸媒之殘渣。通常較佳為在隔離聚合物前將抗氧化劑加入反應混合物。

聚合物可藉標準技術自反應混合物分離, 如蒸氣汽提或以適當之非溶劑(如醇或水)凝聚。在蒸氣汽提之情形, 聚合物碎屑可藉通過旋風分離器之逆流自揮發性溶劑分離。以同樣之方式, 凝聚之聚合物碎屑可藉離心或過濾自液態溶劑相分離。或者, 可藉由使膠結物通過去揮發擠壓器而回收聚合物。殘餘溶劑及其他揮發物可藉加熱(視情況地在低壓下或在強力氣流中)自隔離聚合物分離。

只考慮活聚合物鏈P-Li之合成, 其可藉由反應單官能基鋰引發劑系統與各種單體而得。此聚合步驟可以單一步驟或以一系列步驟進行。在聚合物鏈P包含二或更多種單體之無規或尖錐共聚物嵌段之情形, 此單體可同時與鋰引發劑

聚合。在聚合物鏈P為包含二或更多個均聚或共聚物嵌段之嵌段共聚物之情形，這些個別嵌段可藉增量或循序單體加成而產生。

通常使用之單體及較佳地使用之單體已在以上關於本發明之新穎聚合物中定義。

用以製造活聚合物鏈之鋰系引發劑系統通常具有式 $R''Li$ ，其中 R'' 為1至約20個碳原子之烴基。此鋰引發劑之實例為甲基鋰、異丙鋰、正丁鋰、第二丁基鋰、第三辛基鋰、正十二碳基鋰、正二十碳基鋰、苯基鋰、萘基鋰、對甲苯基鋰、4-苯基丁基鋰、環己鋰、與4-環己鋰。所使用鋰引發劑之量視聚合物之所需性質而定，特別是所需之分子量。通常有機鋰引發劑係以每100克全部單體為0.1至100克之範圍使用。

此聚合反應較佳為在烴稀釋劑存在下進行。較佳為，烴稀釋劑為具有4至10個碳原子之鏈烷烴、環鏈烷烴、或芳族烴，或此稀釋劑之混合物。稀釋劑之實例為正己烷、己烷、正庚烷、庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、環己烷、環戊烷、異戊烷、苯、與甲苯。此反應通常以超過1之稀釋劑對單體重量比例進行。較佳為，此稀釋劑係以每100重量份全部單體為200至1000重量份之量使用。

步驟1之聚合反應通常在範圍為數分鐘至約6小時之時間內發生。較佳為，此反應係在10分鐘至2小時之時間內進行。聚合溫度並不嚴格，而且通常為30至100°C之範圍，較佳為55至85°C之範圍。

本發明之其他目的包含具有實質上線形特徵之偶合嵌段共聚物組合物。

四分支(IV)、三分支(III)、二分支(II)、與線形二嵌段(I)物種之相對量為：0至5重量%之四分支IV、0至60重量%之三分支III、40至95重量%之二分支II、及2至10重量%之線形二嵌段I。較佳量為：0至5重量%之IV、0至36重量%之III、60至95重量%之II、及4至8重量%之I。

此嵌段共聚物組合物具有約90至98重量%，較佳為約92至約98重量%之偶合效率("CE")。偶合效率定義為在加入偶合劑時，在偶合反應結束時經偶合劑殘基鍵聯之活聚合物鏈端P-Li之比例。實際上，使用凝膠穿透層析術(GPC)資料計算聚合物產物之偶合效率。將所有偶合物種之GPC曲線下面積之和(II+III+IV)除以所有偶合部份之GPC曲線下面積加起始未偶合聚合物物種曲線下之面積之和(I+II+III+IV)。將此比例乘以100而將偶合效率轉成百分比值。

已知許多種材料對鋰烷基引發之聚合為有害的。特別地，在此用於製造偶合聚合物之組合方法之步驟1之有機鋰引發聚合反應時，應避免二氧化碳、氧、水、與醇之存在。因此通常較佳為，反應物、引發劑、與裝置無這些材料，及反應係在如氮之惰氣下進行。

在本發明之一個具體實施例中，可首先聚合苯乙烯，然後丁二烯及最後異戊二烯，如此製造S-B-I-三嵌段臂。如以下實例5所示，使用異戊二烯將臂封端造成高偶合效率及增

加之聚合物線性。

實例

茲提供以下之實例以描述本發明。此實例不意圖限制本發明之範圍，而且其不應如此解釋。量為重量比例或重量百分比，除非另有指示。

實例 1

如下製備二嵌段聚合物鏈S-B-Li(實驗7774):將96公斤環己烷與24公斤苯乙烯裝至反應器，繼而為590毫升之第二丁基鋰溶液(12重量%之BuLi，0.86莫耳)。將第二反應器裝以264公斤環己烷、25公斤二乙醚、與20.2公斤丁二烯。在滴定以去除雜質後，將在第一反應器製備之95公斤聚苯乙烯基鋰溶液轉移至第二反應器。在聚合開始後，以足以將溫度保持在約55°C之速率加入另外20.3公斤丁二烯。在轉化約98%之丁二烯後，加入45克四甲氧基矽烷("TMSi") (TMSi:PLi約0.45)。最終產物包括46%之2-臂(線形)、49%之3-臂聚合物、殘量4-臂聚合物、及5%之二嵌段聚合物之混合物，以凝膠穿透層析(GPC)法測量為95.3%之總偶合效率(所有偶合產物/偶合產物+未偶合二嵌段)。在偶合前，苯乙烯嵌段具有29,000之分子量及丁二烯嵌段具有62,000之分子量。丁二烯嵌段中之乙烯基含量為38%。

實例 2a

在氫化前藉由加入MeOH而鈍化一份此聚合物。在偶合反應前對每當量存在之P-Li鏈端加入一當量MeOH。使用標準Co/Al技術將MeOH鈍化之膠結物氫化。氫化觸媒係藉由在

煙溶劑中將三乙鋁加入新癸酸鈷(II)而製備($\text{Al/Co}=2.0$ (莫耳/莫耳))。在氫壓下將觸媒以在膠結物中提供6 ppm之Co濃度之程度加入膠結物。在 78°C 氫化18小時而在聚合物之橡膠段中製得98.5%之 $\text{C}=\text{C}$ 鍵飽和(實驗7774H3)。重要地，在氫化結束後，聚合物之偶合效率不變；氫化聚合物之偶合效率藉GPC法檢驗為95.7%。觸媒係藉由以磷酸水溶液與水清洗而去除，及聚合物係在氫化聚合物之典型條件下經蒸氣汽提回收。

實例2b (比較性)

在比較例中，使用Co/Al技術($[\text{Co}]=16$ ppm, 60°C , 6小時)不加入甲醇而氫化相同聚合物(7774)之樣品(實驗7774H2)。在 $\text{C}=\text{C}$ 中心為99.5%氫化時，尚未以MeOH鈍化之膠結物已因鏈分離機構進行嚴重之降解；以GPC檢驗，僅90.6%之聚合物維持偶合。在氫化時，原料中幾乎5%之偶合聚合物已降解至還原未偶合二嵌段臂之強度。使用藉由將三乙鋁加入辛酸鎳(II)而製備之氫化觸媒($\text{Al/Ni}=2.16$ (莫耳/莫耳))，得到類似之結果。不以MeOH鈍化之氫化造成偶合聚合物降解。

結論

將由在甲醇存在下氫化之聚合物製備之油狀化合物(氫化後 $\text{CE}=95.7\%$)之平均機械性質比較以S-EB-S循序聚合三嵌段共聚物製備之相同化合物，如以下表1之CP-1所列。以本發明之偶合產物製造之化合物之性質與以聚合三嵌段製造之化合物相當相似。在使用TMSi作為偶合劑時，在氫化

前加入一當量MeOH將膠結物鈍化為製備高偶合之有效方式，結果為非常強硬之嵌段共聚物。

表1

由在甲醇存在下氫化之聚合物製備之油狀化合物之平均機械性質

		張力強度	伸長	100%模數	500%模數	1000%模數	1500%模數
聚合物	phr油	(PSI)	(%)	(PSI)	(PSI)	(PSI)	(PSI)
CP-1	200	954	1845	16	4	134	391
CP-1	300	469	1973	8	23	74	172
CP-1	500	237	2176	3	9	25	76
7774H3	200	812	1788	14	43	132	412
7774H3	300	424	2026	-	13	5	153
7774H3	500	190	2011	2	6	26	98

實例3

使用以上實例1所列之聚合物合成步驟，製備具有5,900-8,900-26,500之嵌段分子量及30之乙烯基含量，各38%之活三嵌段共聚物Bd-S-Bd-Li(實驗7768)(在聚合之各步驟中藉由加入MeOH而將一份活聚合物封端，及個別份量係以GPC分析而提供步驟嵌段分子量結果)。活膠結物係使用TMSi作為偶合劑而偶合(TMSi/活鏈端=0.45(莫耳/莫耳))。偶合反應之效率優良，96%。偶合聚合物主要包括線形二臂(51%)與三臂聚合物(40)，及4%之四臂材料與5%之未偶合材料。此新穎聚合物具有五嵌段組態Bd-S-Bd-S-Bd。

得自實驗7768之偶合四甲氧基矽烷，五嵌段共聚物膠結物係藉由在偶合反應前對每莫耳存在於膠結物中之活鏈端

加入一莫耳 MeOH 而鈍化。在以 MeOH 鈍化後，使用前述之 Ni/Al 技術氫化，而在飽和聚合物中提供實際上無偶合效率損失之選擇性氫化五嵌段共聚物(偶合效率 95 重量%)。氫化觸媒係藉由在空氣存在下使膠結物與酸水溶液接觸而自聚合物膠結物萃取。藉蒸氣汽提法自經清洗膠結物回收聚合物。產物聚合物之溶劑鑄膜具有明顯之強度。

實例 4

如下製備二嵌段聚合物陰離子 S-B-Li (第 7852D 回)：將 60 公斤環己烷與 15 公斤苯乙烯裝至反應器，繼而為 400 毫升第二丁基鋰。將第二反應器裝以 155.4 公斤環己烷、15 公斤二乙醚與 23.8 公斤丁二烯。在滴定以去除雜質後，將在第一反應器中製備之 56 公斤聚苯乙烯基鋰溶液轉移至第二反應器。在轉化約 98% 之丁二烯後，加入 26.3 克四甲氧基矽烷 ("TMSi") (TMSi : PLi 約 0.45)。最終產物包括 41% 之 2-臂(線形)與 53% 之 3-臂聚合物，及約 96% 之總偶合效率(所有偶合產物/偶合產物+未偶合二嵌段)。苯乙烯嵌段具有 29,300 之分子量及丁二烯嵌段具有 62,000 之分子量。

在約 10 ppm Co/新癸酸鈷-三乙鋁觸媒溶液 (Al/Co=1.6 莫耳/莫耳) 存在下，各加入 100% 甲醇/Li (第 7852D-H4 回)；加入 50% 甲醇/Li (第 7852D-H2 回)，及加入 10% 甲醇/Li (第 7852D-H1 回) 至約 0.10 meq/克之殘餘烯烴濃度，而將聚合物樣品氫化。在這些條件下氫化後，各 95.7%；94.7% 及 92% 之聚合物維持偶合。觸媒係藉由以磷酸水溶液清洗而去除，及在氫化聚合物之典型條件下經蒸氣汽提回收聚合物。此實驗

證明以四甲氧基矽烷製造之聚合物在氫化後之偶合效率為在氫化前加入甲醇之函數。

實例 5

如下製備二嵌段聚合物陰離子 S-B-Li (第 7919D 回)：將 80 公斤環己烷與 20 公斤苯乙烯裝至反應器，繼而為 510 毫升第二丁基鋰。將第二反應器裝以 188 公斤環己烷、18 公斤二乙醚與 28.5 公斤丁二烯。在滴定以去除雜質後，將在第一反應器中製備之 67 公斤聚苯乙烯基鋰溶液轉移至第二反應器。在轉化約 98% 之丁二烯後，加入 43.3 克四乙氧基矽烷 ("TESi") (TESi : PLi 約 0.45)。最終產物包括 54.5% 之 2-臂 (線形) 與 38.6% 之 3-臂聚合物，及約 96% 之總偶合效率 (所有偶合產物 / 偶合產物 + 未偶合二嵌段)。苯乙烯嵌段具有 28,730 之分子量及丁二烯嵌段具有 62,000 之分子量。

在 5 ppm Co/新癸酸鈷-三乙鋁觸媒溶液 (Al/Co=1.6 莫耳/莫耳) 存在下，加入 10% 甲醇/Li (第 7919D-H1 回) 至 0.21 meq/克之殘餘烯烴濃度，而將聚合物樣品氫化。在這些條件下氫化後，94.4% 之聚合物維持偶合。觸媒係藉由以磷酸水溶液清洗而去除，及在氫化聚合物之典型條件下經蒸氣汽提回收聚合物。此實驗證明以四乙氧基矽烷製造之聚合物在氫化後之偶合效率為在氫化前加入甲醇之函數，其為比四甲氧基矽烷更強之系統。

比較例 6 (實驗 167 與 155)

在使用三烷氧基氫矽烷而非本發明之四烷氧基矽烷作為偶合劑時，偶合聚合物在氫化時遭受極大之降解。藉由將

24.52克之 $s\text{-BuLi}$ 之 10 重量 % 溶液 (0.038 莫耳) 加入含 200 克丁二烯、121 克二乙醚、與 1655 克環己烷之混合物，而製備活陰離子性聚丁二烯基鋰試劑之溶液。使聚合在低於 55°C 之溫度進行 32 分鐘 (10 次半生期)。將一份聚合物驟冷及以 GPC 分析。聚丁二烯之分子量為 4,802。以 1.69 克四烷氧基氫矽烷 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ ， TMSiH (0.0138 莫耳) 處理其餘之活聚丁二烯基鋰膠結物 ($\text{Si/Li}=0.36$ (莫耳/莫耳))。使偶合反應在 40°C 進行 30 分鐘。藉 GPC 分析一份偶合膠結物且發現僅含三臂分支聚合物及未偶合均聚物。偶合效率為 84%。以 1.4 克 MeOH (0.04 莫耳) 處理膠結物；在偶合前，活聚合物中每個 P-Li 鏈端為一莫耳 MeOH 。在使用四甲氧基矽烷作為偶合劑時，有足夠之 MeOH 將聚合物膠結物鈍化而在聚丁二烯氫化時防止降解。在低於 70°C 之溫度於 700 psi 氫壓使用實例 2 所述之 Ni/Al 觸媒 (膠結物中為 101 ppm 之 Ni) 3 小時，而完成丁二烯聚合物之飽和 (還原 99.5% 之 $\text{C}=\text{C}$ 中心)。不幸地，偶合聚合物之降解極大。氫化聚合物之 GPC 分析因聚合物碎裂而過於複雜，無法定量分析。顯然在氫化時大部份偶合聚合物降解。在此情形，在聚合物與 TMSiH 偶合時，使用用以保護四甲氧基矽烷偶合聚合物在氫化時免於降解之 MeOH 鈍化技術及使用相同之 Ni/Al 氫化技術均無效。

重複此步驟，除了使用三乙氧基氫矽烷 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ ， TESiH 而非 TMSiH 作為偶合劑。以 Ni/Al 技術氫化產生極大之降解，其在使用四乙氧基矽烷 TESi 作為偶合劑時從未觀察到。在氫化前加入一當量 MeOH 無法將聚合物鈍化防止降

解：在使用TESiH偶合聚丁二烯基鋰試劑且在氫化前加入一當量MeOH時，在氫化時仍觀察到偶合聚合物之極大之降解。

縱使使用聚丁二烯基鋰活聚合物而非活嵌段共聚物進行以上之實驗，可預期類似在使用活嵌段共聚物時之降解。

比較例 7

將活陰離子性聚苯乙烯-聚丁二烯基鋰試劑偶合甲基二氯氫矽烷， MeCl_2SiH ，及 MDSiH 。使用前述之Ni/Al技術將偶合聚合物膠結物氫化造成範圍為10至90%之偶合聚合物降解。在使用 MDSiH 作為偶合劑時，在氫化時觀察到嚴重至極大之降解。此偶合劑不為本發明之一部份。

實例 8

在二烯聚合結束時加入少量異戊二烯可製造實際上包括丁二烯與苯乙烯之高偶合，主要為線形之聚合物，如以下實例所證明。

將2加侖不銹鋼反應器裝以3.2公斤環己烷、240克二乙醚、與107克苯乙烯。將反應器溫度增至約 50°C 。藉由加入少量第二丁基鋰直到首次出現顏色而去除雜質。加入25.3毫升之第二丁基鋰於環己烷之約6重量%溶液，及使苯乙烯在 50°C - 60°C 完成聚合。在此反應製造之聚苯乙烯之分子量藉GPC測定為6,300。將溫度調整至 50°C ，而且以使溫度維持在約 50°C 之速率加入710克丁二烯。在丁二烯聚合結束時，加入10克異戊二烯。此時收集之樣品基於 ^1H NMR具有13.8重量%之苯乙烯含量及39%之乙烯基含量，而且藉GPC

測定為50,800之總分子量。在異戊二烯反應約10分鐘後，加入1.88克TESi，及使偶合反應在50℃進行60分鐘。次日早晨加入甲醇(0.6克之在CH中之10重量%溶液，每莫耳Li為一莫耳)以將任何未偶合鏈封端。最終產物具有90%之偶合效率，而且87%之偶合物種為線形，其餘為3-臂放射形。

以上製備之聚合物係使用標準Ni/Al技術氫化。氫化觸媒係藉由在烴溶劑中將三乙鋁以2.16對1之莫耳比例加入辛酸鎳(II)(Al/Ni=2.16(莫耳/莫耳))而製備。在氫壓下(700-800 PSI)將此觸媒以三份20毫升加入膠結物，而在膠結物提供約75 ppm之Ni之最終濃度。第一份係在約50℃之溫度裝入且使溫度增至60℃。2小時後加入第二份。約5小時後，將溫度增至80℃且加入第三份。使氫化反應進行過夜，造成聚合物橡膠段中約99%之C=C中心飽和。觸媒係藉由以磷酸水溶液與水清洗而去除，加入抗氧化劑(Ethanox 330, 0.1 PHR)，及在氫化聚合物之典型條件下經蒸氣汽提回收聚合物。最終產物維持90%之偶合效率，而且87%之偶合產物為線形。

實例9

使用實例1之7774製備所述之聚合方法，使用四乙氧基矽烷TESi作為偶合劑，偶合一系列之S-Bd-Li聚合物。TESi/P-Li比例(莫耳/莫耳)在窄範圍變動，以評定在偶合聚合物產物中，良好偶合效率結合高程度線性(產物中之最小分支聚合物含量(「偶合聚合物3-臂(III)(%)」))之最適Si/Li比例(莫耳/莫耳)。由表2之資料顯然可知，在0.54至0.36間

之Si/Li莫耳比例，偶合效率高。超過此範圍，偶合產物中之2-臂聚合物(II)比例(「偶合聚合物2臂(II)(%)」)隨Si/Li莫耳比例增加而增加。在TESi/P-Li (莫耳/莫耳) >0.5 實現最高含量之線形偶合聚合物；在這些比例，超過80%之偶合聚合物為線形。在TESi/P-Li (莫耳/莫耳) >0.4 ，超過40%之偶合聚合物為線形三嵌段共聚物(II)。在一定範圍之Si/Li莫耳比例可製備偶合良好之線形嵌段共聚物。

這些產物各藉由對每莫耳在加入偶合劑TESi前存在之P-Li部份以0.1莫耳MeOH處理而鈍化(此醇實際上在偶合反應結束後加入反應器)。使用上述用於聚合物7919D-H1之Co/Al技術將各這些嵌段共聚物產物氫化產生完全氫化橡膠段，S-E/B-S聚合物(將超過98%之C=C中心飽和)，而偶合聚合物含量無重大之損失。

表2. TESi/P-Li比例對偶合S-Bd-Li之CE及線性之影響

實例號碼	TESi/P-Li (莫耳/莫耳)	CE (%)	(II) (%)	(III) (%)
1	0.58	89.2	85.8	13.6
2	0.54	92.8	81.7	16.7
3	0.54	94.6	79.8	17.9
4	0.54	90.7	81.6	16.5
5	0.52	94.4	80.8	18.4
6	0.52	93.5	80.9	17.5
7	0.50	95.6	75.0	24.0
8	0.50	95.6	73.7	25.2
9	0.49	96.3	74.4	24.3
10	0.48	97.1	71.0	28.1
11	0.47	96.4	68.1	30.6
12	0.46	97.0	63.6	36.4
13	0.45	97.2	66.3	33.7
14	0.44	96.5	61.0	37.8
15	0.44	96.6	59.5	39.3
16	0.44	97.0	60.0	38.8
17	0.43	96.4	65.4	32.9
18	0.43	96.8	53.3	46.7
19	0.43	96.7	52.5	46.6
20	0.42	96.3	42.6	56.1
21	0.42	96.4	46.3	52.6
22	0.41	96.7	54.2	44.1
23	0.41	96.1	45.7	54.3
24	0.4	97.0	50.9	48.3
25	0.4	96.5	41.1	57.6
26	0.39	96.6	32.4	66.3
27	0.39	96.6	31.1	67.6
28	0.39	97.3	38.4	61.6
29	0.39	97.4	33.8	66.2
30	0.36	93.2	5.0	90.8
31	0.33	87.6	8.9	87.0

CE=偶合效率；(II)=2-臂偶合產物；(III)=3-臂偶合產物

伍、中文發明摘要：

本發明關於一種製造氫化嵌段共聚物之方法，其包含以下步驟：

- a. 反應具有式P-Li之鋰封端活聚合物，其中P為具有至少一個由一或更多個具8至18個碳原子之單烯基芳烴組成之聚合物嵌段A、及至少一個由一或更多個具4至12個碳原子之共軛二烯組成之嵌段B之共聚物鏈，與具有式Si-(OR)₄之烷氧基矽烷偶合劑，其中R選自線形與分支烷基，及其中Si對Li之莫耳比例為0.4至0.55，因而形成偶合嵌段共聚物組合物；
- b. 視情況地氫化此偶合嵌段共聚物組合物；及
- c. 回收所製得嵌段共聚物組合物。本發明亦關於含低含量未偶合聚合物且具有實質上線形特徵之所製得組合物。

陸、英文發明摘要：

This invention relates to a process for making a hydrogenated block copolymer, comprising the steps of:

- a. reacting a living lithium-terminated polymer having the formula $P-Li$, where P is a copolymer chain having at least one polymer block A composed of one or more mono alkenyl arenes having 8 to 18 carbon atoms and at least one polymer block B composed of one or more conjugated dienes having 4 to 12 carbon atoms, with an alkoxy silane coupling agent having the formula $Si-(OR)_4$, where R is selected from linear and branched alkyl radicals, and where the molar ratio of Si to Li is between 0.4 and 0.55, thereby forming a coupled block copolymer composition;
- b. optionally hydrogenating the coupled block copolymer composition; and
- c. recovering the resulting block copolymer composition. It also relates to the resulting composition containing low levels of uncoupled polymer and having a substantial linear character.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍：

1. 一種製造偶合嵌段共聚物之方法，其包含以下步驟：
 - a. 反應具有式P-Li之鋰封端活聚合物，其中P為具有至少一個由一或更多個具8至18個碳原子且分子量為自約3,000至60,000之單烯基芳烴組成之聚合物嵌段A、及至少一個由一或更多個具4至12個碳原子且分子量為自約20,000至200,000之共軛二烯組成之嵌段B之共聚物鏈，與具有式Si-(OR)₄之烷氧基矽烷偶合劑，其中R為具有1至12個碳原子之線形與分支烷基烴基，及其中Si對Li之莫耳比例為0.4至0.55，因而形成一含低含量之未偶合聚合物且具有實質線形特徵之偶合嵌段共聚物組合物；
 - b. 視情況地氫化此偶合嵌段共聚物組合物；及
 - c. 回收所製得嵌段共聚物組合物。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在氫化前使偶合聚合物接觸醇。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該烷氧基矽烷偶合劑為四甲氧基矽烷，及其中偶合聚合物係以每莫耳Li為1至1.5莫耳之甲醇之比例接觸甲醇。
4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該烷氧基矽烷偶合劑為四乙氧基矽烷，及其中偶合聚合物係以每莫耳Li為0.05至0.5莫耳之甲醇之比例接觸甲醇。
5. 一種含低含量之未偶合聚合物且具有實質線形特徵之嵌段共聚物組合物，其包含：
 - a. 通式(P)₄X表示之四分支嵌段共聚物(IV)；

- b. 通式 $(P)_3X$ 表示之三分支嵌段共聚物 (III)；
 - c. 通式 $(P)_2X$ 表示之二分支嵌段共聚物 (II)；及
 - d. 通式 P 表示之線形嵌段共聚物 (I)；其中
 - i) P 表示具有 25,000 至 200,000 之數量平均分子量，而且具有至少一個由一或更多個具 8 至 18 個碳原子之單烯基芳烴組成之聚合物嵌段 A、及至少一個由一或更多個具 4 至 12 個碳原子之共軛二烯組成之嵌段 B 之嵌段共聚物；
 - ii) X 表示具有式 $Si-(OR)_4$ 之烷氧基矽烷偶合劑，其中 R 選自線形與分支烷基；及
 - iii) 共聚物 I、II、III、與 IV 之相對量為 0 至 5 重量%之 IV、0 至 60 重量%之 III、40 至 95 重量%之 II、與 2 至 10 重量%之 I，其中 I、II、III、與 IV 總共等於 100 重量%，其中該組合物可視需要地為氫化嵌段共聚物組合物。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之嵌段共聚物組合物，其中該一或更多種共軛二烯係選自丁二烯與異戊二烯，及該單烯基芳烴為苯乙烯。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之嵌段共聚物組合物，其中將該嵌段共聚物選擇性地氫化，使得還原大於 95% 之 B 嵌段中之烯烴不飽和。