

公 告 本

申請日期	90.6.1
案 號	90113281
類 別	C08C 2/00

A4
C4

528762

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製造安定、無色之丁二烯橡膠的方法
	英 文	Method for producing stable, colourless butadiene rubbers
二、發明 人	姓 名	1.卜漢茲 Heinz-Dieter BRANDT 2.潘洛夫 Rolf PETER 3.史貝德 Bernd STOLLFUB
	國 籍	1-3 皆德國
住、居所		1.德國威利奇城庫富街 50 號 Küferstr 50, 47877 Willich, Germany 2.德國杜曼根城安偉街 9 號 Am WeiBen Kreuz 9, 41539 Dormagen, Germany 3.德國貝季格柯城安卡街 76 號 Am Katterbach 76, 51467 Bergisch Gladbach, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
住、居所 (事務所)		德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	白羅夫 (Dr. Rolf Braun) 羅勞斯 (Dr. Klaus Reuter)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：
德國(地區) 申請專利，申請日期：
西元二〇〇〇年六月六日

案號：

10027891.4

☒有☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (/)

丁二烯橡膠-如:聚丁二烯鋰(Li-BR)、聚丁二烯鈷(Co-BR)、聚丁二烯釹(Nd-BR)、聚丁二烯鎳(Ni-BR)、聚丁二烯鈦(Ti-BR)、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SB、SBS、SEBS)、無規苯乙烯-丁二烯共聚物(L-SBR)、丁二烯-異戊乙烯共聚物(BI)、苯乙烯-丁二烯-異戊乙烯三聚物(SIB),其產生的聚合方法為已知的並且被敘述於例如:Houben-Weyl, E20冊, 298頁等, Becker/Braun Kunststoffhandbuch, 4, Polystrol, 145至164頁, 或Ullmann's Encyclopedia, A23冊, Rubber, 3. Synthetic, 269至282頁中。

也已知保護:由已知聚合方法所產生之丁二烯橡膠在加工或儲存期間免於在聚合物結構上的改變,是在聚合之後以添加安定劑-例如:抗氧化劑。對丁二烯橡膠已知之安定劑的實例包括對-次苯基二胺衍生物、苯基亞磷酸鹽或酚系抗氧化劑。此連結為參照:D.J. Burlett, Paper 98, ACS Meeting, May 5-8, 1998或E. Földes, J. Lohmeijer, J. of Appl. Polym. Sc. 65, 4(1997), 761-775。

然而,此類安定劑的使用有時伴隨著嚴重的問題。例如:對-次苯基二胺衍生物導致橡膠嚴重的脫色。在橡膠加工期間,苯基亞磷酸鹽水解,釋出經取代之酚類,其導致環保的考慮,因為其會顯示像雌激素的影響。再者,所用之酚系抗氧化劑的安定作用對獲得安定、無色之丁二烯橡膠不是總是足夠的。

五、發明說明(2)

添加特別的酚系化合物，如：酚系硫醚類，例如：來自 Ciba Giegy 的伊果納克斯(Irganox®)1520(見EP-A 428 973)，到丁二烯橡膠中做為安定劑也是已知的。然而實際上已經證明：需要經考量之技術努力有其輔助來產生淺色、安定的丁二烯橡膠。淺色丁二烯橡膠的產生，也已知是添加環氧化黃豆油及有基酸類，同時維持某pH值(見WO 98/29457)。然而，在此所述之方法的進行是複雜的。再者，使用留在產物中的添加劑，並且在製程的再一段時間或後續使用期間導致例如：於聚乙烯聚合物衝擊改質的問題。再者，二烯橡膠的脫色甚至不以WO 98/29457中所述的方法完全壓制。

現在本發明之目的是提供一個方法，其藉由技術上簡單的方式，產生導致以酚系化合物安定化之安定、無色二烯橡膠。

因此本發明提供一個以酚系化合物安定之安定、無色二烯橡膠的生產方法，其特徵在於：在所用之單體聚合之後，酚系化合物(安定劑)在後續的製程步驟中被添加到聚合物摻合物裡，並且pH值及氧氣含量被調整，使聚合物摻合物顯示的pH值在從4至11的範圍內，且氧氣含量為0至0.3百萬分之一份數，相對於聚合物摻合物之水含量。

在聚合物摻合物中的pH值較佳地顯示在從5至10的範圍，最佳為從7至9的範圍。

在聚合物摻合物中的氧氣含量較佳為0至0.2百萬分之一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

份數，最特佳為0至0.1百萬分之一份數，以Winkler滴定的方式測量(Aquamerck 1.11107.001)。

根據本發明之用來生產二烯橡膠的適當單體包括已知用於所目的之所有二烯類，例如：1,3-丁二烯、異戊乙烯及/或二甲基丁二烯，較佳為1,3-丁二烯及/或異戊乙烯，特別是1,3-丁二烯。

除了所用之二烯類之外，可使用可與這些聚合的另外不飽和化合物，如：含乙烯基團之化合物。實例包括：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯及/或第三-丁基苯乙烯，較佳為苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯，特別是苯乙烯。

又可能添加其他的已知不飽和化合物，如：(甲基)丙烯酸酯，較佳為(甲基)丙烯酸甲酯及/或(甲基)丙烯酸第三-丁酯至根據本發明之丁二烯橡膠的結構組份中。

使用這些結構組份，以習用份量範圍之結構組份，而可能產生產生敘述於引言中的共聚物及三聚物。因此，可與二烯類共聚之上述其他不飽和化合物可使用的份量是高至50重量%。

所述之單體的根據本發明聚合，可以習用的方式進行，例如：在做為觸媒之鋰、鈷、鉍、鎳或鈦化合物的存在下，而陰離子聚合是在惰性、有機溶劑的存在下為較佳，如：己烷、環己烷、戊烷及/或甲苯。當然已知的溶劑可單獨或互相組合使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

習知進行的聚合溫度是從50°C至150°C的範圍。對此聚合的條件為已知的，並且例如在引言中所引用之出版品中所述的。

對根據本發明之方法重要的是：在聚合之後，酚系安定劑在後續製程步驟中被添加到聚合物摻合物或聚合物溶液中，並且pH值及氧氣含量被調整到上述的範圍。

例如：實際上，丁二烯橡膠的聚合是以添加具有酸氫原子的化合物而被迅速中止。由於該製程的天性，因此方便地添加一或多個酚系化合物到聚合物溶液中做為安定劑，並且在聚合被迅速中止的同時，調整聚合物摻合物或溶液之pH值及氧氣含量到上述的範圍。

聚合可以習用的方式：以添加水、醇類、有機或無機酸及/或酚類被迅速中止。根據本發明之聚合較佳地以水來迅速中止。

在酚系安定劑已經被添加到聚合物摻合物中並且氧氣含量及pH值被調整之後，另外的製程步驟可選擇地被加入，如：洗滌步驟。然後溶劑可以凝結橡膠及以蒸氣來汽提而被移除。直接的加工也可以自然地進行，而揮發性組份是在適當的設備中，例如：以汽提擠壓器、鼓式乾燥器、所列單元，藉著蒸發而被移除。在加工的情況下，藉著凝結及汽提，移除水是在適當的設備中-如：榨油機、膨脹器或隧道乾燥機。

可單獨或互相組合而添加到聚合物摻合物中之酚系安定

五、發明說明(5)

劑的實例包括：

烷基化單酚類，例如：2,6-二-第三-丁基-4-甲基酚、2-第三-丁基-4,6-二甲基酚、2,6-二-第三-丁基-4-乙基酚、2,6-二-第三-丁基-4-正-丁基酚、2,6-二-第三-丁基-4-異-丁基酚、2,6-二-環戊基-4-甲基酚、2-(α -甲基環己基)-4,6-二甲基酚、2,6-二-十八烷基-4-甲基酚、2,4,6-三環己基-酚、2,6-二-第三-丁基-4-甲氧基甲基酚；

烷基化對苯二酚類，例如：2,6-二-第三-丁基-4-甲氧基酚、2,5-二-第三-丁基-對苯二酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧苯基；

羥基化硫基二苯基醚類，例如：2,2'-硫基-雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)、2,2'-硫基-雙(4-辛基酚)、4,4'-硫基-雙(6-第三-丁基-3-甲基酚)、4,4'-硫基-雙(6-第三-丁基-2-甲基酚)；

烷叉基雙酚類，例如：2,2'-亞甲基-雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)、2,2'-亞甲基-雙(6-第三-丁基-4-乙基酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6(α -甲基-環己基)酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-環己基酚)、2,2'-亞甲基-雙(6-壬基-4-甲基酚)、2,2'-亞甲基-雙(4,6-二-第三-丁基酚)、2,2'-乙叉基-雙(4,6-二-第三-丁基酚)、2,2'-乙叉基-雙(6-第三-丁基-4-異丁基酚)、2,2'-亞甲基-雙(6- α -甲苺基-4-壬基酚)、2,2'-亞甲基-雙(6-(α,α -二甲苺基)-4-壬基酚)、4,4'-亞甲基-雙(2,6-二-第三-丁基酚)、4,4'-亞甲基-雙(6-第三-丁基-2-甲基酚)、1,1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲苺基)丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

烷、2,6-二(3-第三-丁基-5-甲基-2-羥苄基)-4-甲基酚、1,1,3-參(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基酚)丁烷、1,1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-正-十二烷基硫醇基丁烷、雙[3,3'-雙(3'-第三-丁基-4'-羥基)丁酸]乙二酯、二(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基)二環戊二烯、對苯二甲酸二[2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-甲基-6-第三-丁基-4-甲基)酯]；

苄基化合物，例如：1,3,5-三(3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基)-2,4,6-三甲基苯、二(3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基)硫化物、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基異辛基硫醇醋酸酯、對苯二甲酸雙(4-第三-丁基-3-羥基-2,6-二甲苄基)二硫醇酯、三聚異氰酸1,3,5-參(3,5-第三-丁基-4-羥苄基)酯、三聚異氰酸1,3,5-參(4-第三-丁基-3-羥苄基-2,6-二甲苄基)酯、磷酸3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基二-十八酯、磷酸3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基單乙酯鈣鹽；

醯胺基酚類，例如：4-羥基十二酸醯基苯胺、4-羥基硬脂酸醯基苯胺、2,4-雙-辛基硫醇基-6-(3,5-第三-丁基-4-羥基-醯基苯胺基)-s-三吡、氨基甲酸N-3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)乙醯酯；

β -(3,5-二-第三-丁基-4-羥基酚)丙酸與單氫或多氫醇類的酯，該醇例如：甲醇、十八烷醇、1,6-己二醇、新戊二醇、硫基二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三聚異氰酸參-羥乙酯、二氫乙基草酸二醯胺；

β -(5-第三-丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸與單氫或多氫醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

類的酯，該醇例如：甲醇、十八烷醇、1,6-己二醇、新戊二醇、硫基二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三聚異氰酸參-羥乙酯、二氫乙基草酸二醯胺；

酚系硫基醚，例如：2,4-雙(正-辛基硫甲基)-6-甲基酚、2,4-雙(第三-辛基硫甲基)-6-甲基酚、2,4-雙(第三-十二基硫甲基)-6-甲基酚、2,4-雙(正-辛基硫甲基)-3,6-二甲基酚、2,4-雙(正-辛基硫甲基)-6-第三-丁基酚、2,4-雙(正-十二基硫甲基)-6-第三-丁基酚、2,4-雙(正-辛基硫甲基)-6-第三-丁基-3-甲基酚及2,4-雙(正-十二基硫甲基)-6-第三-丁基-3-甲基酚。

2,6-二-第三-丁基-4-甲基酚、2,5-二-第三-丁基-對苯二酚、2,2'-亞甲基-雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-(α -甲基環己基)酚)、2,2'-亞甲基-雙(4,6-二-第三-丁基酚)、2,4-雙-辛基硫醇-6-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基醯基苯胺基)-s-三吡、三乙二醇、十八醇、1,6-己二醇、新戊二醇、硫基二乙二醇、季戊四醇、2,4-雙(正-辛基-硫甲基)-6-甲基酚較佳。特佳為2,6-二-第三-丁基-4-甲基酚、十八醇、新戊二醇、季戊四醇、2,4-雙(正-辛基硫甲基)-6-甲基酚。

安定劑為已知並且例如：來自已知安定劑製造商之小冊中所敘述的，製造商例如：Ciba Specialities, Great Lakes, Goodyear, Flexis, General Electric, Sumitomo。

所添加之安定劑的品質特別取決於所用之二烯，並且也由二烯橡膠之後續使用所控制。習用份量的範圍是從0.03至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

0.5重量%，較佳為0.05至0.25重量%，相對於固態橡膠。

如果安定劑互相組合使用，在每一個情況下，最偏好的混合比率可容易以適當的預備測試來測量，並且如已經敘述的，特別地以橡膠之後續應用及所用之二烯類來控制。

可使用廣泛種類的方法在聚合物摻合物中調整並檢查氧氣含量；例如：氧氣含量可以在迅速中止試劑中-例如：在水中，藉著適當減少氧氣含量的方式來調整或檢查。減少氧氣的已知方法是適用於此目的，如：抽氣及/或通過惰性氣體(例如： N_2 、氬氣)及/或蒸餾及/或以熱蒸氣的方式汽提氧氣。

進一步可能以添加還原劑來調整氧氣含量於特定的範圍內。這些可以是有機及無機天性兩種。特別適合的無機硫化物，如：亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽及/或連二亞硫酸鹽。特別適當的實例為所引用之硫化化合物的鹼金屬及鹼土金屬鹽類。較佳地使用連二亞硫酸鈉或硫代硫酸鈉。

為了根據本發明來調整氧氣含量，所引用之還原劑的使用份量約每一百部份橡膠佔0.0001至1份數，相對於存在之固態橡膠，較佳為每一百部份橡膠佔0.001至0.5份數，特佳的份量為每一百部份橡膠佔0.01至0.2份數。

對根據本發明之方法同樣重要的是：聚合物摻合物的pH值是在某種範圍內，以避免不想要之二級反應。所有被添加到聚合物摻合物中的酸及鹼，在原理上是適於用來如前述地調整pH的範圍。例如可使出苛性鈉及苛性鉀、硫酸、磷酸、亞

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

磷酸、檸檬酸、二氧化碳、鹽酸、硼酸、硬脂酸及/或對苯二甲酸氫鉀的水溶液。

較佳地使用苛性鈉、硫酸、檸檬酸及/或硼酸。

然後酸及鹼的份量是使得在聚合物摻合物中建立所要之pH值。

必須提及：氧氣含量及pH值特別被所用之單體的種類、酚系安定劑的種類及二烯類的後續用途所控制，並且因此而被調整。最偏好的範圍可同樣容易地以適當預備測試的方式來測量。

有酚系安定劑並且根據本發明所產生之安定、無色的二烯橡膠，可用來製造所有種類之硫化橡膠，例如：輪胎、管線或封口的製造，並且特別用於以乙烯基-芳香族化合物為基礎之聚合物的衝擊改質，如：聚苯乙烯及以大量製程產生之ABS聚合物。特別適用於此目的的為根據本發明所產生、並且藉著鋰-有機化合物之方式所聚合的聚丁二烯(Li-BR)。

實例

進行測試

丁二烯聚合物是使用陰離子引發溶液聚合之習用技術所產生。所有起始物質是根據特別的需求而被純化。

丁二烯： 在N₂下被不安定化並蒸餾

技術級己烷： 來自Exxon，在N₂下被共沸蒸餾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(10)

正-丁基鋰：商業上之23%於正-己烷中的溶液，來自
Chemetall Innerstetal 2, Postfach 1180,
38685 Langelsheim

在每一個情況下，溶解於1290克的技術級己烷中的150克1,3-丁二烯，在1.5毫莫耳之正-丁基鋰添加之後，於90°C下被聚合1.5小時。然後橡膠溶液經由轉運管線被洩料到每一百部份橡膠含30份數水的第二反應器中，以NaOH、安定劑(每一百部份橡膠佔0.2份數)及還原劑在80°C下調整到pH 8.7。然後反應器在80°C下被攪拌24小時。然後揮發性組份在真空乾燥箱中、50°C下、24小時內被移除。所得之產物被肉眼地評估脫色。

使用來自Ciba Specialities的伊果納克斯®產物：

- 伊果納克斯® 1520LR(含環氧化黃豆油)
- 伊果納克斯® 1520L

所用水的等級

所用的水是不同的等級：

- A)在使用前N₂通過1小時(O₂含量:0.8百萬分之一份數)
- B)無前處理(O₂含量:1.8百萬分之一份數)
- C)在N₂氣壓下抽氣5次(O₂含量<0.1百萬分之一份數)
- D)在使用前空氣通過2小時(O₂含量:7百萬分之一份數)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(| |)

若使用如:連二亞硫酸鈉、硫代硫酸鈉、亞硫酸鈉還原劑，在水中不再偵測到 O_2 。

比較測試A

安定劑: 伊果納克斯® 1520L

水的等級: A)

添加劑: 維薩特酸(versatic acid)(相對於安定劑為6重量%)

比較測試B

安定劑: 伊果納克斯® 1520LR

水的等級: A)

添加劑: 維薩特酸(versatic acid)(相對於安定劑為6重量%)

比較測試C

安定劑: 伊果納克斯® 1520L

水的等級: A)

比較測試D

安定劑: 伊果納克斯® 1520LR

水的等級: A)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

比較測試E

安定劑： 伊果納克斯® 1520L

水的等級： A)

添加劑： 維薩特酸(versatic acid)(3毫莫耳)

比較測試F

安定劑： 伊果納克斯® 1520L

水的等級： A)

添加劑： 檸檬酸(0.1毫莫耳)

比較測試G

安定劑： 伊果納克斯® 1520L

水的等級： A)

添加劑： 維薩特酸(versatic acid)(相對於安定劑為6重量%)、檸檬酸(0.1毫莫耳)

比較測試H

安定劑： 伊果納克斯® 1520L

水的等級： B)

比較測試I

五、發明說明(13)

安定劑： 伊果納克斯® 1520L

水的等級： D)

實例1(根據本發明)

安定劑： 伊果納克斯® 1520L

水的等級： A)

添加劑： 連二亞硫酸鈉(每一百部份橡膠佔0.1份數)

實例2(根據本發明)

安定劑： 伊果納克斯® 1520L

水的等級： B)

添加劑： 連二亞硫酸鈉(每一百部份橡膠佔0.1份數)

實例3(根據本發明)

安定劑： 伊果納克斯® 1520L

水的等級： C)

添加劑： -

實例4(根據本發明)

安定劑： 伊果納克斯® 1520L

水的等級： A)

添加劑： (每一百部份橡膠佔0.1份數)硫代硫酸鈉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

實例5(根據本發明)

安定劑：伊果納克斯® 1520L

水的等級：A)

添加劑：(每一百部份橡膠佔0.05份數)連二亞硫酸鈉

顏色的評估

BR橡膠的顏色被肉眼評估如下：

	比較A	比較B	比較C	比較D
顏色	黃色	微黃色	微黃色	微黃色

	比較E	比較F	比較G	比較H
顏色	黃色	微黃色	黃色	深黃色

	比較I			
顏色	棕色			

根據本發明	實例1	實例2	實例3	實例4
顏色	無色	無色	無色	無色

根據本發明	實例5
顏色	無色

安定性的評估

所有產生的橡膠為可溶的並且顯示無指示之交聯的開始。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：製造安定、無色之丁二烯橡膠的方法)

製造以酚系安定劑安定之安定、無色二烯橡膠，是在所用之單體聚合之後，在後續製程步驟中添加一或多個酚系化合物(安定劑)到聚合物摻合物裡，並且調整pH值及氧氣含量，使得該聚合物摻合物顯示pH值在從4至11的範圍內，且氧氣含量為0至0.3百萬分之一份數，相對於聚合物摻合物之水含量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：Method for producing stable, colourless)
butadiene rubbers

Stable, colourless diene rubbers stabilized with phenolic compounds are produced by adding one or more phenolic compounds (stabilizers) to the polymer blend in a subsequent process step after polymerization of the monomers used and adjusting the pH value and oxygen content such that the polymer blend display a pH value in the range from 4 to 11 and the oxygen content is 0 to 0.3 ppm, relative to the water content of the polymer blend.

六、申請專利範圍

- 1.一種以酚系安定劑安定化之安定、無色二烯橡膠的製造方法，其特徵在於：在所用之單體聚合之後，酚系化合物(安定劑)在後續的製程步驟中被添加到聚合物摻合物裡，並且pH值及氧氣含量被調整，使聚合物摻合物顯示的pH值在從4至11的範圍內，且氧氣含量為0至0.3百萬分之一份數，相對於聚合物摻合物之水含量。
- 2.一種根據申請專利範圍第1項所獲得之二烯橡膠，用於製造所有種類之硫化橡膠並且用於作乙烯基-芳香族化合物為基質之聚合物作衝擊改質之用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線