

I291471

(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：
西元二〇〇〇年八月廿八日

案號：
10042118.0

，☒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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明提出一種新穎之製備異烯烴共聚物的方法，其係於鋁鹵化物及/或鉛鹵化物及有機硝基化合物存在下進行，尤其有關一種製備具有相對高異戊間二烯含量之丁基橡膠的方法，及一種包含異丁烯、異戊間二烯及選擇性其他單體之異烯烴共聚物。

5 他單體之異烯烴共聚物。

目前用以製造丁基橡膠之方法係自例如 Ullmanns 工業化學百科(Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry)第 A23 冊，1993 年，第 288 至 295 頁得知。異丁烯與異戊間二烯藉淤漿方法及使用二氯甲烷作為程序溶劑之陽離子性共聚係使用三氯化鋁作為起始劑，添加少量水或氯化氫，於-90℃下進行。該低聚合溫度係為供橡膠應用之充分高分子量所必需。

該二烯共聚單體之分子量降低(=調整)效應主要係藉更低之反應溫度補償。然而，此情況下，大幅導致凝膠形成之副反應。於約-120℃之反應溫度下形成凝膠及其可能之減少方法已經描述(參照:W.A. Thaler, D.J. Buckley, Sr., Meeting of the Rubber Division, ACS, Cleveland, Ohio, May 6-9, 1975,公開於 Rubber Chemistry & Technology 49, 960-966 (1976))。所必需之輔助溶劑諸如 CS₂ 一方面難以操作，另外必需於相對高濃度下使用。

亦已知一種異丁烯與各種共聚單體於約-40℃之溫度下使用預成形之四氯化鈦進行的無凝膠共聚，形成具有供橡膠使用之充分高分子量產物(EP-A1-818 476)。

US-A-2,682,531 描述一種四氯化鋁-醚鋁合物及其作

五、發明說明(2)

為(尤其是)異烯烴聚合中之觸媒的用途。第2欄第20行以下，強調單獨使用四氯化銦導致無法令人滿意之結果。較有利於使用之醚係為 β, β' -二氯乙基醚，其具致癌性。亦述為實例之二苯基醚僅產生極不易溶解之錯合物，僅有在
5 極大量下具有適當之活性。二乙醚(特別於該專利中述為可能之醚)導致完全不具活性之錯合物。

本發明之目的係提出一種製備高分子量、低凝膠異烯烴共聚物之方法，尤其是製備在聚合物中具有高於2百分比之異戊間二烯之丁基橡膠的方法。

10 本發明提出一種於銦鹵化物及/或鉛鹵化物存在下製備高分子量異烯烴共聚物之方法，該方法之特徵為該聚合係於有機硝基化合物存在下進行。

該方法較佳係使用於具有由4至16個碳原子之異烯烴與可與該異烯烴共聚之二烯的情況，視情況存有可與該單
15 體共聚之其他單體。特佳係使用異丁烯及異戊間二烯，視情況存有其他可與之共聚的單體。

該方法較佳係於適於陽離子性聚合之溶劑中進行，諸如鹵化及非鹵化烴類或其混合物，尤其是氯基烷類及氯基
20 物。烷/烷混合物，尤其是甲基氯/二氯甲烷或其與烷類之混合物。

銦鹵化物及/或鉛鹵化物較佳係與硝基有機化合物於單體不存在下進行混合。

所使用之有機硝基化合物通常係已知且通常係市售品。較有利於本發明之硝基化合物係由通式(I)定義

五、發明說明 (3)



其中 R 係選自 C_1-C_{18} -烷基、 C_3-C_{18} -環烷基或 C_6-C_{24} -環芳基。

C_1-C_{18} -烷基已知意指熟習此技藝者已知之所有具有 1 至 18 個碳原子的直鏈或分支鏈烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、己基及其他同系物，其依序可經取代。適當之取代基特別為烷基，及環烷基或芳基，諸如苄基、三甲基苄基、乙基苄基。以具有 1 至 18 個碳原子之直鏈烷基較佳，尤其是甲基、乙基及苄基。

已知 C_6-C_{24} -芳基意指熟習此技藝者已知之所有具有 6 至 24 個碳原子之單-或多環芳基，諸如苯基、萘基、蒽基、菲基及芴基，其依序可經取代。適當之取代基尤其有烷基、及環烷基或芳基，諸如甲苯鹽基及甲基芴基。以苯基為佳。

已知 C_3-C_{18} -環烷基意指熟習此技藝者已知之具有 3 至 18 個碳原子的所有單環或多環之環烷基，諸如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及其他同系物，其依序可經取代。適當之取代基尤其是烷基、及環烷基或芳基，諸如苄基、三甲基苄基、乙基苄基。環己基及環戊基較佳。

該反應介質中之有機硝基化合物的濃度較佳係介於百萬分之 5 至 15,000 之範圍內，尤其是百萬分之 50 至 7000。硝基化合物相對於鋅及/或鉛之莫耳比以介於 100:1 範圍內為佳，尤其是 25:1，而 14:1 至 1:1 之範圍內特佳。

五、發明說明(4)

單體之聚合通常係於由 -120°C 至 $+20^{\circ}\text{C}$ 之範圍內的溫度下陽離子性地進行，以由 -100°C 至 -20°C 之範圍內為佳，壓力係介於 0.1 至 4 巴範圍內。

適當之鋇鹵化物及/或鉛鹵化物係為例如二氯化鋇、三氯化鋇、四氯化鋇、二氯氧化鋇、四氯化鋇、四溴化鋇及四碘化鋇、二氯化鉛、三氯化鉛、二氯氧化鉛、四氯化鉛、四溴化鉛及四碘化鉛及四氯化鉛。具有立體需求之取代基的鋇鹵化物及/或鉛鹵化物諸如例如二氯化二茂鋇或二氯化雙(甲基環戊二烯基)鋇通常不適用。較佳係使用四氯化鋇。較佳可在使用在無水且不含氧之烷或氯烷中之溶液形式，或該兩者之混合物，鋇濃度低於 4 重量百分比。較佳係於使用之前，在室溫或較低溫度下儲存(時效化)該 Zr 溶液歷經數分鐘至 1000 小時之周期。較佳係於光作用下進行該時效化。

亦可較佳地使用本發明觸媒系統與習用觸媒諸如 AlCl_3 與可自 AlCl_3 、氯化二乙基鋁、氯化乙基鋁、四氯化鈦、四氯化錫、三氯化硼、三氯化硼、四氯化鈮或甲基鋁氧烷製備之觸媒系統之混合物，尤其是 AlCl_3 與可自 AlCl_3 製備之觸媒系統。該組合物構成本發明另一目的。

製備該混合物時，路易士酸:鋇及/或鉛之莫耳比可介於由 99:1 至 1:99 之範圍內，以由 99:1 至 1:1 之範圍內為佳，尤其是由 20:1 至 5:1 之範圍內。

該混合物中，硝基化合物相對於鋇及/或鉛之莫耳比較佳係介於 1000:1 之範圍內，尤其是 250:1 之範圍內，由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫此頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

100:1 至 1:1 之範圍內特佳。

較佳係於該觸媒系統中添加少量水、醇、烷基鹵化物或鹵化氫。

該聚合可於連續或不連續的操作下進行。若為連續式
5 操作，則該方法較佳係使用以下三種進料流進行：

溶劑/稀釋劑+異烯烴(以異丁烯為佳)

二烯(以異戊間二烯為佳)

銻鹵化物及/或鉛鹵化物(以於溶劑中之 $ZrCl_4$ 為佳)+有機
硝基化合物

10 若為不連續操作，則該方法可例如如下進行：

預先冷卻至反應溫度之反應器中置入溶劑或稀釋劑及單體。該起始劑與硝基化合物於稀釋溶液形式下泵入，以輕易散除聚合熱。該反應之進行可藉釋熱量偵測。

所有操作皆於保護性氣體下進行。當聚合完全時，該
15 反應使用溶解於乙醇中之酚類抗氧劑諸如例如 2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁基酚)終止。

藉由本發明方法，可製備高分子量異烯烴共聚物。該雙鍵係由摻入之二烯的量決定。分子量(Mv)通常介於(根據異戊間二烯含量及反應溫度而定)由 300 至 1200 公斤/莫耳
20 之範圍內，而該聚合物具有極低之凝膠含量。

本發明方法另外之主要優點係大幅降低所謂之"結垢"。熟習此技藝者明瞭結垢意指反應器壁上及熱交換器內部形成聚合物沉積物。因為該種沉積物之結果，破壞所形成之反應熱的散除，最後使得需在數日後清洗該反應器，

(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)

以確定適當之操作。

可得到之聚合物極適於製造任何類型之模製體，尤其是輪胎組件，特別是所謂內胎，及所謂工業橡膠物件，諸如塞子、阻震元件、型材、薄膜、塗料。結果，該聚合物

- 5 係於純粹形式或與其他橡膠諸如 BR、HNBR、NBR、SBR、EPDM 或氟橡膠摻合地使用。

以下實施例係用以說明本發明：

實施例

實驗細節

- 10 **凝膠含量**係於甲苯中於 24 小時溶解時間之後於 30℃ 下使用 12.5 克/公升之試樣濃度下測定。藉超濾分離不可溶之組份(於 20,000 轉每分鐘及 25℃ 下 1 小時)。於 140℃ 下於鄰-二氯苯中檢測具有高凝膠含量之試樣。

- 可溶組份之**特定黏度** η 係於甲苯中於 30℃ 下藉
15 Ubbelohde 毛細管黏度計測量。

自限制黏度數字計算之**分子量** M_v 係根據下式決定： $\ln(M_v) = 12.48 + 1.565 \cdot \ln \eta$

孟氏值係於 125℃ 下於 8 分鐘測量時間後測量。

所使用之**保護氣體**係為 4.8 級之氫(Linde)。

- 20 藉由高電場質子共振測定**單體摻入及分支點**¹ (1: J. L. White, T. D. Schaffer, C. J. Ruff, J. P. Cross: Macromolecules (1995) 28, 3290)。

聚合中所使用之**異丁烯**(Gerling+Holz, Germany, 2.8 級)通經裝填有氧化鋁上之鈉(含量 10 百分比)的管柱而乾

五、發明說明 (7)

燥。

為了移除安定劑，所使用之異戊間二烯(Acros，99 百分比)係於氫下經乾燥氧化鋁管柱過濾，於氫氛圍下於氫化鈣上蒸餾，於該形式下使用於聚合。水含量係為百萬分之

5 25。

用於純化時，所使用之甲基氯(Linde，2.8 級)係通經活性碳管柱，通經另一含有 Sicapent 之管柱，且於該形式下使用。

二氯甲烷(Merck，等級:供 ACS，ISO 分析用)係於氫氛圍下於五氧化二磷上蒸餾，以進行乾燥。

硝基甲烷(Aldrich,96 百分比)先與五氧化二磷攪拌兩小時，固定氫流通經該混合物。之後在約 20 毫巴下於真空中進行蒸餾。

所使用之四氯化鋇(≥ 98 百分比)係得自 Fluka。

15 使用之三氯化鋁(98.5 百分比)係得自 Janssen Chimica。

使用 2 克 Irganox 1010 (Ciba)於 250 毫升乙醇中之預先冷卻溶液終止聚合反應。

實施例 1(起始劑之製備)

20 14.56 克(62.5 毫莫耳)四氯化鋇於氫氛圍下置入二頸圓底燒瓶中。添加 500 毫升二氯甲烷及 44.3 毫升(49.9 克)硝基甲烷(比例 Zr/硝基甲烷 1:13)。

該混合物於室溫下攪拌 2 小時，之後靜置 24 小時。仍未溶解之組份(少量，推測為二氧化鋇)在此時沉降於瓶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

底。使用無色上清液以起始聚合。

在數日期間，發現溶液顏色由黃色→橙色，顯然為起始劑分解之結果。可容受淡黃色，但橙色溶液則喪失大部分活性。

5 實施例 2

在兩公升四頸燒瓶中，於 -80°C 之溫度下，於氬氛圍下縮合 700 克(679.2 毫升)二氯甲烷及 52 克(0.93 莫耳)異丁烯(縮合率 6.91 重量百分比)。

10 添加 1.6 克(0.02 莫耳，2.35 毫升)異戊間二烯(2.47 莫耳百分比)之後，使用 5 分鐘時間量入 3 毫升實施例 1 之起始劑溶液。於 5 分鐘之後終止劇烈反應。得到細密之乳狀懸浮液，而不形成薄片，亦不結垢。

15 所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，藉著於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，之後於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

分析結果列於下表 1 中。

表 1:

產量	22.5 g (42%)
Staudinger 指數	1.096 dl/g
分子量 M_v	303.6 kg/mol
M_n	185.1 kg/mol
M_w	436.5 kg/mol
凝膠含量	0.7%
異戊間二烯摻入量	2.2%

圖 1 顯示實施例 2 之 GPC 研究結果。

實施例 3

五、發明說明 (9)

在兩公升四頸燒瓶中，於-95℃之溫度下，於氬氛圍下縮合 700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120 克(2.14 莫耳)異丁烯(縮合率 15 重量百分比)。添加 4.98 克(0.07 莫耳，7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分比)之後，使用 30 分鐘時間量入 5 25 毫升實施例 1 之起始劑溶液。得到乳狀懸浮液，而不發生結垢。於 30 分鐘之後終止該弱反應。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，藉著於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，之後於 50℃ 下於真空中乾燥隔夜。

10 分析結果列於下表 2 中。

表 2:

產量	42.1g (33.7%)
Staudinger 指數	1.74 dl/g
凝膠含量	0.6 %
分子量 Mv	625.8 kg/mol
Mn	386.2 kg/mol
Mw	830.1 kg/mol
異戊間二烯摻入量	1.9 %
孟氏值	81.5

實施例 4

15 在兩公升四頸燒瓶中，於-95℃之溫度下，於氬氛圍下縮合 700 克(679.2 毫升)甲基氯及 300 克(5.35 莫耳)異丁烯(縮合率 30 重量百分比)。添加 27.4 克(0.4 莫耳，40.23 毫升)異戊間二烯(7 莫耳百分比)之後，使用 1 分鐘時間量入 7 毫升實施例 1 之起始劑溶液。於 5 分鐘之後終止劇烈反

五、發明說明 (10)

應。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，藉著於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，之後於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

5 分析結果列於下表 3 中。

表 3:

產量	12.1 (3.7%)
Staudinger 指數	2.337 dl/g
分子量 Mv	993 kg/mol
Mn	448.8 kg/mol
Mw	1070 kg/mol
凝膠含量	1.5%
異戊間二烯摻入量	3.5%

實施例 5(US-A-2,682,531 之對照例:起始劑之製備)

10 14.56 克(62.5 毫莫耳)四氯化鋯於氬氛圍下置入二頸圓底燒瓶中。添加 1000 毫升二氯甲烷及 10.5 毫升(11.3 克)二苯基醚(比例 Zr/二苯基醚 1:1)。

該混合物於室溫下攪拌 6 小時，之後放置 22 日。仍未溶解之組份在此時沉降於瓶底。使用深紅色上清溶液以起始該聚合。

15 **實施例 6**(根據 US-A-2,682,531 之對照例:聚合)

在兩公升四頸燒瓶中，於 -95°C 之溫度下，於氬氛圍下，縮合 700 克(679.2 毫升)甲基氯及 230 克(4.10 莫耳)異丁烯。添加 21 克(0.31 莫耳，30.84 毫升)異戊間二烯之後，於 45 分鐘時間內量入 150 毫升起始劑溶液(實施例 5)。反

五、發明說明 (11)

應於添加完成之後即刻終止。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮沉澱物，於實驗室滾筒上加壓，之後於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

分析結果出示於下表 4 中。

5 表 4:

產量	125.8 (50.12%)
Staudinger 指數	0.919 dl/g
分子量 Mv	230.4 kg/mol
Mn	54.9 kg/mol
Mw	370.6 kg/mol
凝膠含量	29%
孟氏值	44.3

該產物之分析結果顯示僅有低分子量，儘管孟氏值良好，而凝膠含量遠高於大部分橡膠應用。本發明實施例 4-- 在同等條件下進行，產生遠較良好之產物。

10

使用各種硝基化合物之其他起始劑系統的製備

實施例 7(使用 2-硝基丙烷之起始劑的製備)

11.4 克(48.9 毫莫耳)四氯化鋇於氬氛圍下置入二頸圓底燒瓶中。添加 390 毫升二氯甲烷及 95 毫升(94.24 克)2-硝基丙烷(比例 Zr/硝基化合物 1:21.6)。

15

該混合物於室溫下攪拌 2 小時，之後靜置 5 日。仍未溶解之組份(少量)在此時沉降於燒瓶底部。使用該無色上清液起始聚合。

實施例 8(使用 1-硝基丙烷製備起始劑)

五、發明說明 (12)

0.7 克(3 毫莫耳)四氯化鋇於氬氛圍下置入四頸圓底燒瓶中。添加 24 毫升二氯甲烷及 3.5 毫升(3.47 克)1-硝基丙烷(比例 Zr/硝基化合物 1:13)。

- 5 該混合物於室溫下攪拌 2 小時，之後靜置 2 日。仍未溶解之組份(少量)在此時沉降於燒瓶底部。使用該無色上清液起始聚合。

實施例 9(使用硝基乙烷製備起始劑)

- 10 1.9 克(8.15 毫莫耳)四氯化鋇於氬氛圍下置入二頸圓底燒瓶中。添加 65 毫升二氯甲烷及 7.8 毫升(8.15 克)硝基乙烷(比例 Zr/硝基化合物 1:13.3)。

該混合物於室溫下攪拌 2 小時，之後靜置 4 日。仍未溶解之組份(少量)在此時沉降於燒瓶底部。使用該無色上清液起始聚合。

實施例 10(使用硝基苯製備起始劑)

- 15 9.7 克(41.6 毫莫耳)四氯化鋇於氬氛圍下置入二頸圓底燒瓶中。添加 330 毫升二氯甲烷及 60 毫升(71.76 克)硝基苯(比例 Zr/硝基化合物 1:14)。

- 20 該混合物於室溫下攪拌 2 小時，之後靜置一日。仍未溶解之組份(少量)在此時沉降於燒瓶底部。使用該無色上清液起始聚合。

實施例 7 至 10 之起始劑系統的用途

實施例 11

於兩升四頸燒瓶中，700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120

五、發明說明 (13)

克(2.14 莫耳)異丁烯係於氫氛圍下於-95℃溫度下縮合(縮合率 15 重量百分比)。添加 4.98 克(0.07 莫耳, 7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分比)之後, 使用 30 分鐘之時間量入 25 毫升實施例 7 之起始劑溶液。在 30 分鐘之後終止該弱反應。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱, 於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥, 於 50℃下於真空中乾燥隔夜。

分析結果列於下表 5 中。

表 5

產量	1.1g (0.9%)
Staudinger 指數	0.062 dl/g
凝膠含量	1.1 %
分子量 Mv	144.5 kg/mol
Mn	82.6 kg/mol
Mw	198.3 kg/mol

10

分析結果顯示分支鏈化合物形式之 2-硝基丙烷具有遠差於直鏈硝基-烷基之性質。

實施例 12

於兩升四頸燒瓶中, 700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120 克(2.14 莫耳)異丁烯係於氫氛圍下於-95℃溫度下縮合(縮合率 15 重量百分比)。添加 4.98 克(0.07 莫耳, 7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分比)之後, 使用 5 分鐘之時間量入 5 毫升實施例 8 之起始劑溶液。得到含有附帶絮狀物之乳狀懸浮液, 未發生結垢。在添加完成之後, 即時終止該劇

五、發明說明(14)

烈反應。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

分析結果列於下表 6 中。

5 表 6

產量	4.1g (3.3%)
Staudinger 指數	2.2 dl/g
凝膠含量	0.9 %
分子量 M_v	903.4 kg/mol
M_n	610.2 kg/mol
M_w	1294 kg/mol

實施例 13

於兩升四頸燒瓶中，700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120 克(2.14 莫耳)異丁烯係於氬氛圍下於 -95°C 溫度下縮合(縮合率 15 重量百分比)。添加 4.98 克(0.07 莫耳，7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分比)之後，使用 10 分鐘之時間量入 6 毫升實施例 9 之起始劑溶液。得到乳狀懸浮液，未發生結垢。在添加完成之後，即時終止該劇烈反應。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

分析結果列於下表 7 中。

五、發明說明 (15)

表 7

產量	6.4g (5.1%)
Staudinger 指數	1.451 dl/g
凝膠含量	0.8 %
分子量 Mv	471 kg/mol
Mn	304.1 kg/mol
Mw	627.9 kg/mol

實施例 14

於兩升四頸燒瓶中，700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120 克(2.14 莫耳)異丁烯係於氬氛圍下於-95℃溫度下縮合(縮合率 15 重量百分比)。添加 4.98 克(0.07 莫耳，7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分比)之後，使用 30 分鐘之時間量入 25 毫升實施例 10 之起始劑溶液。30 分鐘後終止該弱反應。

10 所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，於 50℃下於真空中乾燥隔夜。分析結果列於下表 8 中。

表 8

產量	2.3g (0.9%)
Staudinger 指數	1.721 dl/g
凝膠含量	1.2 %
分子量 Mv	615.2 kg/mol
Mn	363.9 kg/mol
Mw	877.7 kg/mol

15 實施例 15 該分子量對於溫度之相依性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

一般方法：

- 於兩升四頸燒瓶中，700 克(679.2 毫升)甲基氯及 52 克(0.93 莫耳)異丁烯係於氬氛圍下於-70℃溫度下縮合(縮合率 6.9 重量百分比)。添加 1.6 克(0.02 莫耳，2.4 毫升)異戊間二烯(2.47 莫耳百分比)之後，該批料藉加熱或冷卻調至所需之反應溫度，量入實施例 1 之起始劑溶液。一旦無法控制溫度，則終止一般極為劇烈之反應。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，於 50℃下於真空中乾燥隔夜。

- 10 個別試驗結果之細節列於下表 9 中。

表 9

編號	反應溫度 (°C)	Staudinger 指數 (dl/g)	T(K)	1/T* 1000	Mv(g/mol)	起始劑溶液之 ml	反應時間 (min)	產量 (g)
a	-95	1.925	178.16	5.6129322	733042.632	5	1	6.8
b	-85	1.924	188.16	5.31462585	732446.765	5	1	12.3
c	-80	1.096	193.16	5.17705529	303597.822	3	5	22.5
d	-70	0.693	203.16	4.92222879	148163.984	9	15	25.2
e	-60	0.348	213.16	4.69131169	50415.7986	4	10	23
f	-50	0.308	223.16	4.4810898	41646.3558	4	10	26.4
g	-40	0.219	233.16	4.28890033	24422.5031	7	10	36.4

該分子量對於溫度之相依性係出示於圖 2。

實施例 16 異戊間二烯之量的變化

- 15 一般方法：

於雙頸圓底燒瓶中，700 克(679.2 毫升)甲基氯及 52 克(0.93 莫耳)異丁烯係於氬氛圍下於-80℃溫度下縮合(縮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

合率 6.9 重量百分比)。添加不同量之異戊間二烯之後，量入實施例 1 之起始劑溶液。一旦無法控制溫度，則終止一般極為劇烈之反應。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗室 5 室滾筒上加壓而預先乾燥，於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

個別試驗結果之細節列於下表 10 中。

表 10

編號	異戊間二烯 (g)	異戊間二烯 (mol %)	起始劑溶液 (ml)	產量 (g)	Staudinger 指數 (dl/g)	凝膠含量 (wt. %)	Mv (g/mol)	摻入之異戊間二烯總量, mol%	摻入之 1,4-異戊間二烯, mol %
a	0	0.000	3	7.6	3.348	1	1,742,948	0	
b	1	1.559	4	10.2	1.488	0.9	489,913	0.8	0.7
c	1.16	1.804	6	18.1	1.553	0.8	523,816	0.9	0.83
d	1.3	2.018	5	11.2	1.519	0.8	505,980	1	0.91
e	4	5.959	7	20.3	0.98	0.4	254,838	2.9	2.42
f	7	9.981	14	25.6	0.914	0.7	228,495	6	5.01
g	15.8	20.018	11	12.0	0.968	1.2	249,971	11.2	9.31

如此表中所示，可於 -80°C 下使用本發明起始劑系統製備具有高於 10 百分比異戊間二烯含量之異丁烯與異戊間二烯之實質無凝膠共聚物。

四氯化鋯與路易士酸之組合物

實施例 17 $\text{AlCl}_3/\text{ZrCl}_4$ 9:1

1.2 克(5.1 毫莫耳)四氯化鋯及 6.2 克(46.5 毫莫耳)三氯化鋁於氬氛圍下置入二頸圓底燒瓶中。添加 410 毫升二氯

五、發明說明 (18)

甲烷及 23 毫升(25.9 克)硝基甲烷(比例 Zr/硝基化合物 1:82.5)。

該混合物於室溫下攪拌 2 小時，之後靜置 5 日。仍未溶解之組份(少量)於此時沉降於燒瓶底部。使用無色上清液以起始該聚合。

實施例 18 $\text{AlCl}_3/\text{ZrCl}_4$ 19:1

0.7 克(3.0 毫莫耳)四氯化鋁及 7.6 克(57.0 毫莫耳)三氯化鋁於氬氛圍下置入二頸圓底燒瓶中。添加 480 毫升二氯甲烷及 3 毫升(3.38 克)硝基甲烷(比例 Zr/硝基化合物 1:18.4)。

該混合物於室溫下攪拌 2 小時，之後靜置 2 日。仍未溶解之組份(少量)於此時沉降於燒瓶底部。使用無色上清液以起始該聚合。

實施例 19 $\text{TiCl}_4/\text{ZrCl}_4$ 9:1

1.4 克(6.0 毫莫耳)四氯化鋁及 10.207 克(53.8 毫莫耳)四氯化鈦於氬氛圍下置入二頸圓底燒瓶中。添加 480 毫升二氯甲烷及 7 毫升(7.89 克)硝基甲烷(比例 Zr/硝基化合物 1:21.5)。

該混合物於室溫下攪拌 2 小時，之後靜置 4 日。仍未溶解之組份(少量)於此時沉降於燒瓶底部。使用無色上清液以起始該聚合。

實施例 20 $\text{AlCl}_3/\text{ZrCl}_4$ 9:1，使用 HCl 活化

12.2 克(52.4 毫莫耳)四氯化鋁及於氬氛圍下置入二頸圓底燒瓶中。添加 420 毫升二氯甲烷及 35 毫升(39.4 克)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

硝基甲烷(比例 Zr/硝基化合物 1:12.3)。

該混合物於室溫下攪拌 2 小時，之後靜置一日。使緩慢之 HCl 流通經該溶液歷經 10 分鐘。此期間，該溶液變成黃色。當該仍未溶解之組份(少量)於沉降時，使用無色

5 上清液以起始該聚合。

實施例 17 至 20 之起始劑系統的用途

實施例 21

於兩公升四頸燒瓶中，在 -95°C 溫度下，於氫下縮合 700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120 克(2.14 莫耳)異丁烯。添加 4.98 克(0.07 莫耳，7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分比)，於 30 分鐘期間內量入 25 毫升實施例 17 之起始劑溶液。得到具有附帶絮凝物之乳狀懸浮液，未發生結垢。於 30 分鐘之後終止該弱反應。

15 所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，之後於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

分析結果列於下表 11 中。

表 11

產量	7.5 g (6 %)
Staudinger 指數	1.334 dl/g
凝膠含量	1.8 %
分子量 M_v	412.9 kg/mol
M_n	279.3 kg/mol
M_w	563.4 kg/mol

五、發明說明 (20)

實施例 22

於兩公升四頸燒瓶中，在-95℃溫度下，於氫下縮合
 700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120 克(2.14 莫耳)異丁烯。添
 加 4.98 克(0.07 莫耳，7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分
 5 比)，於 20 分鐘期間內量入 15 毫升實施例 18 之起始劑溶
 液。得到具有附帶絮凝物之乳狀懸浮液，未發生結垢。添
 加完全後，即時終止該劇烈反應。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗
 室滾筒上加壓而預先乾燥，之後於 50℃下於真空中乾燥隔
 10 夜。

分析結果列於下表 12 中。

表 12

產量	20.7 g (16.5 %)
Staudinger 指數	1.489 dl/g
凝膠含量	0.5 %
分子量 Mv	607.7 kg/mol
Mn	336.4 kg/mol
Mw	685.1 kg/mol

實施例 23

於兩公升四頸燒瓶中，在-95℃溫度下，於氫下縮合
 15 700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120 克(2.14 莫耳)異丁烯。添
 加 4.98 克(0.07 莫耳，7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分
 比)，於 70 分鐘期間內量入 66 毫升實施例 19 之起始劑溶
 液。得到具有附帶絮凝物之乳狀懸浮液，未發生結垢。於
 添加完全後即時終止該劇烈反應。

五、發明說明 (21)

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，之後於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

分析結果列於下表 13 中。

5 表 13

產量	49.1 g (39.3 %)
Staudinger 指數	1.46 dl/g
凝膠含量	0.4 %
分子量 Mv	475.6 kg/mol
孟氏值	76

實施例 24

於兩公升四頸燒瓶中，在 -95°C 溫度下，於氫下縮合 700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120 克(2.14 莫耳)異丁烯。添加 4.98 克(0.07 莫耳，7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分比)，於 5 分鐘期間內量入 6 毫升實施例 20 之起始劑溶液。得到具有附帶絮凝物之乳狀懸浮液，未發生結垢。於添加完全後即時終止該劇烈反應。

所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，之後於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

分析結果列於下表 14 中。

表 14

產量	12.2 g (9.8 %)
Staudinger 指數	2.079 dl/g
凝膠含量	0.2 %
分子量 Mv	826.9 kg/mol

五、發明說明 (22)

實施例 25 四氯化鉛/硝基甲烷

17.9 克(55.9 毫莫耳)四氯化鉛於氬氛圍下置於二頸圓底燒瓶中。添加 450 毫升二氯甲烷及 32 毫升(36.1 克)硝基甲烷(比例 Hf/硝基化合物 1:10.6)。

- 5 該混合物於室溫下攪拌 2 小時，放置一日。仍於溶解之組份(少量)於此期間沉降於燒瓶底部。使用該無色上清液以起始聚合。

實施例 26

- 於兩公升四頸燒瓶中，在 -95°C 溫度下，於氬下縮合
10 700 克(679.2 毫升)甲基氯及 120 克(2.14 莫耳)異丁烯。添加 4.98 克(0.07 莫耳，7.3 毫升)異戊間二烯(3.3 莫耳百分比)，於 15 分鐘期間內量入 11 毫升實施例 25 之起始劑溶液。得到具有附帶絮凝物之乳狀懸浮液，未發生結垢。於添加完全後即時終止該劇烈反應。

- 15 所形成之聚合物藉添加 2500 毫升丙酮而沉澱，於實驗室滾筒上加壓而預先乾燥，之後於 50°C 下於真空中乾燥隔夜。

分析結果列於下表 15 中。

表 15

產量	21 g (16.8 %)
Staudinger 指數	2.427 dl/g
凝膠含量	0.4 %
分子量 M_v	1053 kg/mol

- 20 圖 1 顯示實施例 2 之分子量分佈。

圖 2 顯示以溫度函數表示之 M_v ，曲線之參數係為 y

五、發明說明(23)

$$= 2E-05 \times 14.133 R^2 = 0.9559。$$

(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: 異烯烴共聚物之製造方法)

本發明提出一種新穎之製備異烯烴共聚物的方法，其係於鋯鹵化物及/或鈦鹵化物及有機硝基化合物存在下進行，尤其有關一種製備丁基橡膠之方法，及一種包含異丁烯、異戊間二烯及選擇性其他單體之異烯烴共聚物。

5

英文發明摘要 (發明之名稱: Process for the preparation of isoolefin copolymers)

The present invention provides a novel process for the preparation of isoolefin copolymers in the presence of zirconium halides and/or hafnium halides and organic nitro compounds, especially for the preparation of butyl rubbers, as well as isoolefin copolymers composed of isobutene, isoprene and, optionally, further monomers.

圖 1

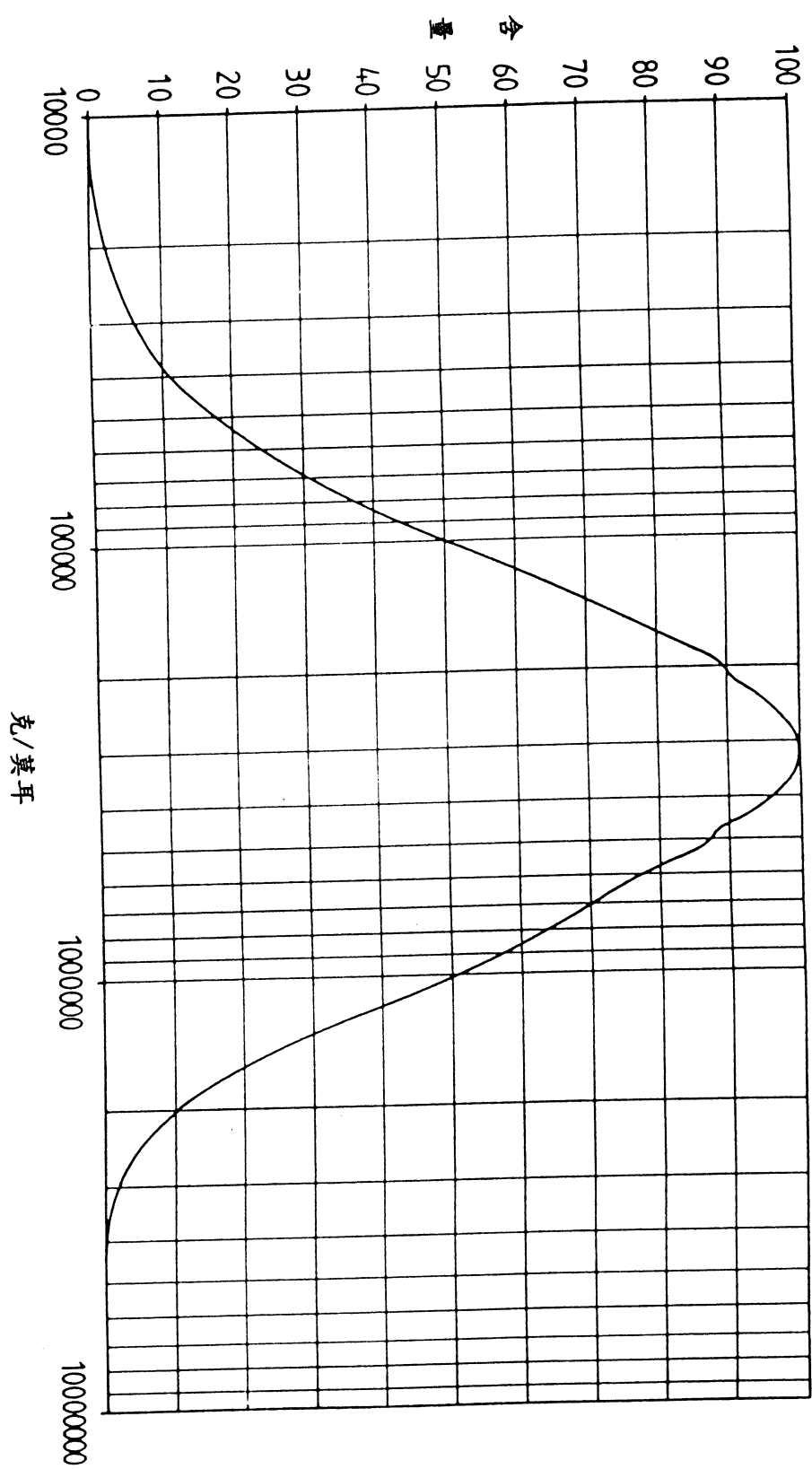
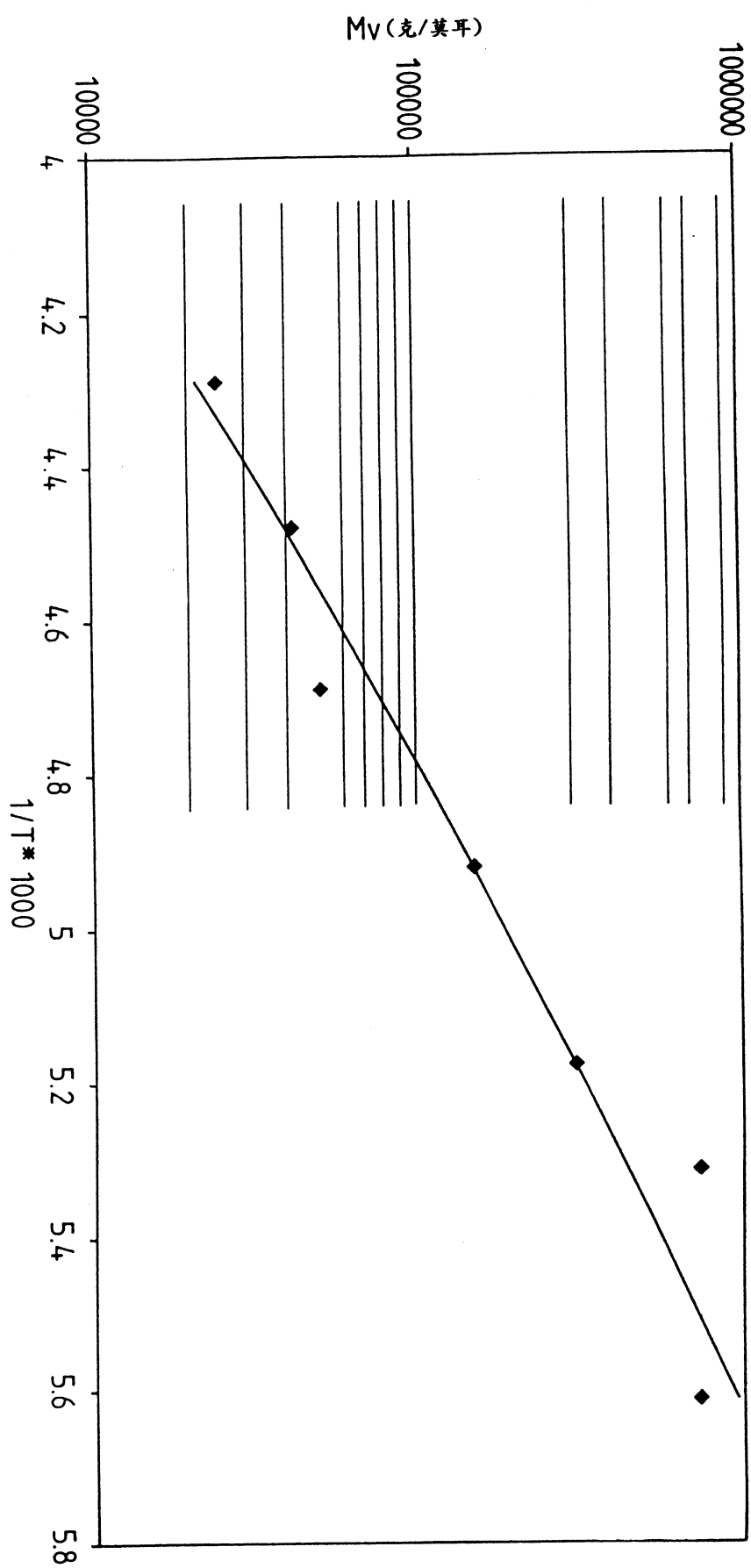
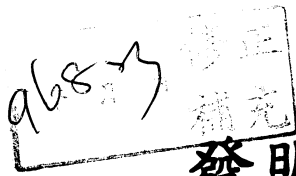


圖 2





發明專利說明書公告本

(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：

968-3 0990

※ 申請日期：

90.8.24

※IPC 分類：

C08F 210/12
4/16

一、發明名稱：(中文/英文)

異烯烴共聚物之製造方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF ISOOLEFIN COPOLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

朗盛德國有限公司

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 左曼菲/ZOBEL, MANFRED

2. 魏畢德/WICHMANN, BIRGID

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51369 號

D-51369 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 蘭斯坦/LANGSTEIN, GERHARD

2. 包南波/BOHNENPOLL, MARTIN

國 籍：(中文/英文)

1.-2.均為德國/GERMANY

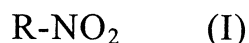
六、申請專利範圍

1. 一種於銻鹵化物及/或鉛鹵化物存在下製備異烯烴共聚物的方法，其特徵為該聚合係於有機硝基化合物存在下進行，其中該有機硝基化合物係對應於通式(I)



其中 R 係選自 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ -環烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -環芳基，且該有機硝基化合物於該反應介質中之濃度係介於百萬分之 5 至百萬分之 15,000 的範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為使用 ZrCl_4
10 作為銻鹵化物，而使用 HfCl_4 作為鉛鹵化物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為異丁烯係與異戊間二烯共聚，且視情況使用其他單體。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為另外使用 AlCl_3 與可自 AlCl_3 製備之觸媒系統。
- 15 5. 一種供製造異烯烴共聚物用之觸媒混合物，其包含銻鹵化物及/或鉛鹵化物與具有通式(I)之有機硝基化合物，



- 20 其中 R 係選自 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ -環烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -環芳基，其中該有機硝基化合物於該反應介質中之濃度係介於百萬分之 5 至百萬分之 15,000 的範圍。