

公告本

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：95147170

C08J 3/28 (2006.01)

※ 申請日期：95.12.20

※IPC 分類：C08C 19/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08C 19/08 (2006.01)

具有窄分子量分佈之氫化腈橡膠，其製法及用途

HYDROGENATED NITRILE RUBBER WITH NARROW MOLECULAR
WEIGHT DISTRIBUTION, A PROCESS FOR ITS PREPARATION AND
ITS USE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

朗盛德意志有限公司

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)

1.雷洛爾/REIF, LOTHAR

2.派史堤/PASK, STEPHEN

國 籍：(中文/英文)

1.-2.均為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2005 年 12 月 21 日；10 2005 061 628.3

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種新穎的方法製造新穎的氫化腈橡膠(B)，其具有極窄的分子量分佈和對應的低多分散性指數數值之特徵。製備方法包含以超音波處理氫化腈橡膠(A)，其中所生成的氫化腈橡膠(B)具有比氫化腈橡膠(A)更低的重均分子量(M_w)。所生成的氫化腈橡膠(B)具有透過擠壓方法或注射成型方法處理之用於製造模製物之極佳適合性。

六、英文發明摘要：

A novel process produces a novel hydrogenated nitrile rubber (B) which features very narrow molecular weight distribution and a correspondingly low value for the polydispersity index. The preparation process encompasses the treatment of a hydrogenated nitrile rubber (A) with ultrasound, whereupon the resultant hydrogenated nitrile rubber (B) has a lower weight-average molecular weight (M_w) than the hydrogenated nitrile rubber (A). The resultant hydrogenated nitrile rubber (B) has excellent suitability for the production of mouldings via processing by extrusion processes or by injection-moulding processes.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種具有窄分子量分佈之氫化腈橡膠，經由以超音波處理氫化腈橡膠之其製法，以及所生成的氫化腈橡膠用於製造模製物之用途。

【先前技術】

氫化腈橡膠(已知亦縮寫為術語 HNBR)係經由腈橡膠(已知亦縮寫為術語 NBR)之氫化反應製得。

腈橡膠(已知亦縮寫為術語 NBR)係為由至少一種不飽和腈及至少一種共軛二烯及可能其他共單體所組成之共聚物之橡膠。

氫化腈橡膠為一種特殊的橡膠，其具非常良好的耐熱性、極佳的耐臭氧與化學性以及極佳的耐油性。

HNBR 之上述的物理和化學性質與極佳的機械性質有關，尤其與高的耐磨蝕性有關。基於此理由，此刻 HNBR 廣泛地用於非常廣泛類型的應用部門中。HNBR 係用於例如汽車部門中之襯墊、軟管及阻尼元件，以及用於取油部門中之定子、鑿孔密封墊及閥密封墊，以及用於許多電氣工業元件、機械工程元件及造船工業。

市售的 HNBR 等級具有 Mooney 黏度($ML\ 1+4\ @100^{\circ}C$) 在 55 至 105 之範圍內，此對應於重均分子量 M_w (透過凝膠滲透層析(GPC)對著聚苯乙烯測定)在約 200,000 至 500,000 克/莫耳之範圍內。此中發現的多分散性指數 $D(D=M_w/M_n$ ，其中 M_w 為重均分子量，且為 M_n 為數均分子量)顯示分子

量分佈寬度，並且大於 3.0。再者，殘餘雙鍵含量係在 1 至 18% 之範圍內(以 IR 光譜測定)。

相當高的 Mooney 黏度限制 HNBR 之可加工性。許多應用理想上使用分子量較低且其 Mooney 黏度因而較低的 HNBR 等級。這將提高具決定性的可加工性改良。

於過去，已進行許多嘗試，以透過降解方式縮短 HNBR 的鏈長。一種可能性為透過已知為粉碎作用之機械降解(例如於滾磨上)。另一種可能性為化學降解，例如透過與強酸之反應。然而，此化學降解的缺點為諸如羧酸基團及酯基團等官能基合併於分子中，再者，聚合物的微結構有明顯的變化。所有此等變化具有伴隨的材料應用缺失。

使用目前常見於標準製程中之方法，不可能或極不易製備具有 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)小於 55 且因而具有改良的可加工性之 HNBR。用於 HNBR 之熟悉的製備方法為 NBR 之氫化反應。此氫化反應通常提高聚合物的 Mooney 黏度達 2 倍或更多，尤其所用的 NBR 等級之功能及氫化程度。這代表市售的 HNBR 的黏度範圍受到起始材料 NBR 的 Mooney 黏度下限(目前其數值有時低於 30 MU)之限制。

WO-A-02/100941 及 WO-A-02/100905 代表最接近的先前技藝。WO-A-02/100905 揭示一種方法，其包含透過烯烴置換反應及接續的氫化反應使腈橡膠起始聚合物降解。於該方法中，腈橡膠係於第一步驟中於共烯烴及以鐵、以鈦、以鉬和以鎢為基底之特殊絡觸媒存在下反應，並且於第二步驟中氫化。根據 WO-A-02/100941，透過此方法可製得具

有重均分子量 M_w 在 30,000 至 250,000 範圍內及具有 Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C) 在 3 至 50 範圍內及具有多分散性指數小於 2.5 之氫化腈橡膠。因此，所生成的 HNBR 降解產物具有寬廣範圍之可能分子量以及相對於起始聚合物為相對窄的分子量分佈。然而，此置換反應的缺點為必須使用需要複雜製程且昂貴的觸媒。另一缺點在於一事實為，因分子量的化學降解之故，分子量分佈的寬度或多分散性指數具有下限。於烯烴置換反應中，無規的鏈降解出現，並且造成至少 2.0 之多分散性。舉例來說，於 "The Polymeric Material Encyclopedia", CRC Press, Inc. 1996, V. V. Korshak, "Metathesis polymerization, Cycloolefins", 第 12 頁指出，透過置換降解不飽和碳聚合鏈可獲致多分散性指數為 2.01 至 2.23。因此，由於試驗方法之測量誤差，小於 2.01 之數值必定是失真的數值。

【發明內容】

從先前技藝開始，本發明的目的在於提供一種可製備具有較窄分子量分佈或分別具有比 WO-A-02/100941 所揭示之氫化腈橡膠更小的多分散性指數，同時亦具有低的重均分子量數值之氫化腈橡膠的方法。

令人驚訝地，頃發現氫化腈橡膠的分子量可有利地透過超音波作用降解，並且此途徑可提供具有明顯較窄的分子量分佈之減少分子量的氫化腈橡膠，因而具有比透過合併的置換 / 氫化方法製備之 WO-A-02/100941 及 WO-A-02/100905 的低分子量氫化腈橡膠更小的多分散性

指數。

因此，本發明提供一種製備氫化腈橡膠(B)之方法，其特徵在於氫化腈橡膠(A)係暴露於超音波之作用，其中所生成的氫化腈橡膠(B)具有比氫化腈橡膠(A)更低的重均分子量 M_w 。

為了本案之目的，氫化腈橡膠(HNBR)係為含有至少一種共軛二烯、至少一種 α,β -不飽和腈及必要時一或多種可共聚合單體之重複單元之共聚物或三元聚合物，其中合併於聚合物中之二烯單元的C=C雙鍵已完全地或某種程度地經氫化。合併於聚合物中之二烯單元的氫化程度通常為在50至100%之範圍內，較佳為在85至100%之範圍內，特佳為在95至100%之範圍內。

共軛二烯可具有任一類型。使用 C_4 - C_6 共軛二烯為較佳。特佳者為1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊間二烯或其混合物。特佳者為1,3-丁二烯及異戊二烯或其混合物。1,3-丁二烯是極特佳的。

所用的 α,β -不飽和腈可包含任一種已知的 α,β -不飽和腈，並且較佳為 C_3 - C_5 α,β -不飽和腈，例如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或其混合物。丙烯腈為特佳的。

特佳的氫化腈橡膠係經由以單體丙烯腈和1,3-丁二烯為基底之氫化共聚物所提供。

除共軛二烯及 α,β -不飽和腈外，亦可能使用一或多種熟習本技藝之人士已知的其他單體，其實例為 α,β -不飽和單羧酸或二羧酸，或其酯類或醯胺類。較佳的 α,β -不飽和單羧酸或二羧酸為反丁烯二酸、馬來酸、丙烯酸及甲基丙

酸。 α,β -不飽和羧酸之較佳使用的酯類為其烷基酯及烷氧基烷基酯。 α,β -不飽和羧酸的特佳酯類為丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯及丙烯酸辛酯。

欲用於 HNBR 聚合物中之共軛二烯與 α,β -不飽和腈的分率可廣泛地改變。以全部聚合物為基準，共軛二烯的比率或其全部通常係在 40 至 90 重量%之範圍內，較佳係在 55 至 75 重量%之範圍內。以全部聚合物為基準， α,β -不飽和腈的分率或其全部通常係在 10 至 60 重量%之範圍內，較佳係在 25 至 45 重量%之範圍內。於每一例中之單體的分率合計為 100 重量%。以全部聚合物為基準，額外的單體之存在量為在 0.1 至 40 重量%之範圍內，較佳係在 1 至 30 重量%之範圍內。於本例中，共軛二烯與 α,β -不飽和腈的對應分率分別透過額外單體的分率取代，並且於此中每一例之全部單體的分率合計為 100 重量%。

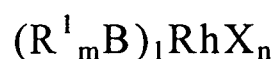
透過上述單體之聚合反應之腈橡膠的製法係為熟習本技藝之人士所熟知，並且廣泛地揭示於文獻中(例如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie[有機化學的方法]，第 14/1 卷，George Thieme-Verlag Stuttgart 1961)。

用於提供氫化腈橡膠(A)之上述的腈橡膠的氫化反應可依熟習本技藝之人士已知的方式進行。透過實例，適合的方法係為伴隨著使用均相觸媒，例如使用已知為"Wilkinson"觸媒($(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$)之觸媒或其他觸媒之與氫的反應。腈橡膠之氫化方法是已知的。銨或鈦通常用作觸媒，但亦可能使用鉑、銨、鈮、銻、釷、鐵、鈷或銅(係為

金屬形式或者為金屬化合物形式)(請參照例如美國專利 US-A-3,700,637、德國專利 DE-PS-2 539 132、歐洲專利 EP-A-134 023、德國專利 DE-A-35 41 689、DE-A-35 40 918、歐洲專利 EP-A-298 386、德國專利 DE-A-35 29 252、DE-A-34 33 392、美國專利 US-A-4,464,515 及 US-A-4,503,196)。

均相氫化反應用之適合的觸媒及溶劑係揭示如下，並且亦揭示於德國專利 DE-A-25 39 132 及歐洲專利 EP-A-0 471 250。

舉例來說，於含銨觸媒存在下可獲致選擇性氫化反應。透過實例，亦可能具有以下通式之觸媒



其中

R^l 是相同或相異的，並且為 C_1 - C_8 -烷基基團、 C_4 - C_8 -環烷基基團、 C_6 - C_{15} -芳基基團或 C_7 - C_{15} -芳烷基基團，

B 為磷、砷、硫或亞砷基團 $S=O$ ，

X 為氫或陰離子，較佳為鹵素且特佳為氯或溴，

l 為 2、3 或 4，

m 為 2 或 3，且

n 為 1、2 或 3，較佳為 1 或 3。

較佳的觸媒為氯化三(三苯基磷)銨(I)、氯化三(三苯基磷)銨(III)及氯化三(二甲基亞砷)銨(III)以及具式

$((C_6H_5)_3P)_4RhH$ 之氫化四(三苯基膦)銨，以及三苯基膦部分由三環己基膦完全地或某程度取代之對應的化合物。可使用少量觸媒。以聚合物的重量為基準，適合的含量係在 0.01 至 1.0 重量%之範圍內，較佳為在 0.03%至 0.5 重量%之範圍內，最佳為在 0.1%至 0.3 重量%之範圍內。

使用觸媒及具式 R^1_mB 的配位基之共觸媒通常是合宜的，其中 R^1 、 m 及 B 係定義如上。 m 較佳係等於 3， B 較佳為磷，並且基團 R^1 可相同或相異。共觸媒較佳具有三烷基、三環烷基、三芳基、三芳烷基、二芳基單烷基、二芳基單環烷基、二烷基單芳基、二烷基單環烷基、二環烷基單芳基或二環烷基單芳基基團。

適合的共觸媒之實例可見於美國專利第 4,631,315 號。三苯基膦為較佳的共觸媒。以欲氫化的腈橡膠的重量為基準，共觸媒的較佳含量較佳係在 0.3 至 5 重量%之範圍內，較佳為在 0.5 至 4 重量%之範圍內。再者，含銨觸媒化合物對共觸媒的重量比係在 1:3 至 1:55 之範圍內，更佳為在 1:5 至 1:45 之範圍內。以 100 重量份之欲氫化的腈橡膠為基準，共觸媒之適當含量為 0.1 至 33 重量份，較佳為 0.5 至 20 重量份，極特佳為 1 至 5 重量份，尤其大於 2，但小於 5 重量份。

此氫化反應之實際方法係為熟習本技藝之人士從美國專利 US-A-6,683,136 所熟知。根據通常方法，於 100 至 150 °C 下且於壓力 50 至 150 巴下，於諸如甲苯或單氯苯之溶劑中，以氫氣處理欲氫化的腈橡膠達 2 至 10 小時。

為了本申請案之目的，氫化反應係為存在於起始腈橡

膠中之 C=C 雙鍵之反應，此反應程度通常為至少 50%，較佳為至少 75%，特佳為至少 85%，以存在於起始腈橡膠中的雙鍵為基準。

用作本發明起始材料之氫化腈橡膠(A)通常具有重均分子量 M_w 在 200,000 至 1,000,000 之範圍內，較佳為在 200,000 至 400,000 之範圍內，特佳為在 200,000 至 300,000 之範圍內。再者，其具有多分散性指數 $D=M_w/M_n$ (其中 M_w 為重均分子量，且為 M_n 為數均分子量) 為在 1.9 至 6.0 之範圍內，較佳為在 2.2 至 5.0 之範圍內，特佳為在 2.5 至 4.0 之範圍內。

用於本發明之氫化腈橡膠(A)的 Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C) 係在 50 至 130 之範圍內，較佳為 55 至 75。Mooney 黏度於此中係根據 ASTM 標準 D1646 測定。

本發明的超音波作用為具有頻率至少 18 kHz，較佳為在 18 至 30 kHz 之範圍內，尤其在 19 至 25 kHz 之範圍內之音波能量輸入。

此中之能量輸入係為照射的頻率之函數。頻率愈高，則能量輸入愈低。"高能超音波"係為頻率達 100 kHz 所用之術語。此中極特佳為使用具有 20 kHz 之頻率區之超音波。

能量輸入係透過浸漬音極於欲處理的氫化腈橡膠(A)於溶劑中之溶液中而進行。

可使用批次法或連續法進行本發明方法。

於批次法之例子中，即批次程序，係於攪拌或非攪拌反應器中進行操作。

亦可能以連續程序獲致能量輸入。就此方面而論，例如可於循環程序中使用具有單一行程或複數行程之 CSTR

型連續流反應器(連續攪拌槽反應器)。亦可能使用複數彼此串聯排列之 CSTRs，以進行本發明方法。連續流管式反應器同時適用於適當數目之音極。

超音波對氫化腈橡膠(A)之作用係於溶液中進行。此中之分子鏈係透過施加機械力而斷裂(亦請參照"Applied Sonochemistry", 編者: T.J. Mason, J.P. Lorimer, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002, 第 161-162 頁)。導致分子鏈斷裂之高剪切力係透過空穴作用產生。此為用於液體中氣泡產生及瞬間瓦解之用語。

所用的溶劑可包含任一種適用於 HNBR 之溶劑，實例為二氯甲烷、苯、甲苯、環己烷或單氯苯。單氯苯是較佳的。

於溶劑中之氫化腈橡膠(A)的濃度之唯一限制為所生成的溶液黏度。然而，頃發現分子量降解隨著濃度變低而更有效地進行(其他條件相同)。操作通常使用初濃度為 0.5 至 15 重量%，較佳為 1.0 至 7.5 重量%之氫化腈橡膠(A)於溶劑中。

於廣泛溫度和壓力範圍內之超音波能量輸入是可能的。本發明方法通常係於溫度範圍-30 至 100°C 內進行。頃發現低溫對於鏈降解作用具有有利的效果。因此，本發明方法較佳係於溫度範圍-20 至 50°C 內進行。

本發明方法通常係於壓力範圍 1 至 5 巴下進行。

於本發明方法中，當然亦可能使用不同氫化腈橡膠(A)之混合物，並且使其暴露於超音波處理。因此，接著可製得氫化腈橡膠(B)之混合物。

於本發明方法中製得之氫化腈橡膠(B)的特徵為特別窄的分子量分佈以及對應低的多分散性指數數值。具有此性質概廓之氫化腈橡膠迄今是未知且不可得的。

因此，本發明提供之氫化腈橡膠具有多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 小於或等於 2，較佳為小 2，特佳為小 1.9，極特佳為小 1.7。特別地，D 大於 1 且小於 2.0，並且 D 特佳為大於 1 且小於 1.9。

於本發明方法中製得之氫化腈橡膠(B)具有比所用的氫化腈橡膠(A)更低的重均分子量 M_w 。氫化腈橡膠(B)的重均分子量 M_w 通常在 30,000 至 250,000 之範圍內，較佳為在 30,000 至 150,000 之範圍內，特佳為在 30,000 至 100,000 之範圍內。

於本發明方法中製得之氫化腈橡膠(B)的 Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C) 係在 1 至 50 之範圍內，較佳為在 10 至 40 之範圍內。Mooney 黏度於此中係根據 ASTM 標準 D1646 測定。

令人驚訝地，此超音波處理途徑首度成功地提供具有極窄分子量分佈之氫化腈橡膠。其顯示所用的氫化腈橡膠透過機械斷裂法(不似化學鍵斷裂)之化學鍵斷裂不會無規地進行，亦即並非聚合物鏈中之所有鍵是同樣”具反應性的”。

本發明具有低分子量及窄分子量分佈之氫化腈橡膠具有極佳的可加工性。

因此，本發明提供本發明之氫化腈橡膠於製造模製物之用途，較佳為透過擠壓或注射成型製得者。

本發明進一步提供模製物，係製自本發明具有極窄分

子量分佈且分別具有對應的低多分散性指數之氫化腈橡膠。可用於此目的之方法(例如注射成型法或擠壓法)以及對應的注射成型裝置或擠壓機為熟習本技藝之人士所熟知。當製造此等模製物時，亦可將熟習本技藝之人士已知且由該人士以適當方式使用習知技術知識選擇之習用輔助劑添加於本發明之氫化腈橡膠，實例為填料、填料活化劑、加速劑、交聯劑、臭氧安定劑、抗氧化劑、加工油、增量油、增塑劑、活化劑或抑制劑(防止過早硫化作用)。

較佳製自本發明氫化腈橡膠之產物的實例為襯墊、軟管、阻尼元件、定子或電纜外被。

【實施方式】

實施例

鏈降解反應之進行係透過凝膠滲透層析(GPC)測定。使用具有 Shodex RI-71 差示折射儀、S 5200 自動取樣器(SFD)、管柱烘箱(ERC-125)、Shimadzu LC 10 AT 泵及由 3 混合-B 管柱(自 Polymer Labs.)組成之管柱組合之模數系統。使用四氫呋喃作為溶劑，並且所生成的分子量係以聚苯乙烯標準品(自 PSS(Mainz))為基準。針對 HNBR 不進行分開校正。

分子參數，例如數均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)及來自此等之多分散性指數 D 係使用"Millennium"軟體(自 Waters)之 RI 信號測得。

實施例 1 (批次程序)

於具有溫度調節控制於 30°C 之不銹鋼反應中，以超音波照射 160 克 1 重量%HNBR(Therban[®] 3446(朗盛德意志有限公司)、Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)為 60 MU(根據 ASTM 標準 D1646 測定)、丙烯腈含量 34 重量%、殘餘雙鍵含量(透過 IR 光譜測定)4%)於單氯苯中之溶液達 3 小時期間。

用於音波能量之來源為自 Dr Hielscher 之 UIP 1000 儀器(最大功率 1000 瓦，頻率 20 kHz，具有由鈦組成之 34 毫米直徑之 BS34 音極，可變振幅)。所選用的振幅為最大功率之 50%。

透過 GPC 描繪固定間隔取出之樣品相對於分子參數之特徵。結果顯示於表 1 中。

表 1：

音波照射時間(小時)	數均分子量 M_n	重均分子量 M_w	多分散性 D
0(=初值)	81,000	264,000	3.2
1	68,000	126,000	1.9
2	61,000	104,000	1.7
3	56,000	91,000	1.6

實施例 2 (批次程序)

使用與實施例 1 相同的起始材料和條件，透過低溫恆溫器將溫度降至 0°C。結果顯示於表 2 中。

表 2：

音波照射時間(小時)	數均分子量 M_n	重均分子量 M_w	多分散性 D
0(=初值)	81,000	264,000	3.2
1	67,000	116,000	1.7
2	59,000	93,000	1.6
3	55,000	81,000	1.5

實施例 3-5 (批次程序)

於音波照射溫度 40℃ 下使用與實施例 1 相同裝置設定，針對強度 1 重量%(實施例 3)、3 重量%(實施例 4)及 5 重量%(實施例 5)之 Therban[®] 3446 的溶液。結果顯示於表 3-5 中。

表 3：Therban[®] 3446 濃度：1 重量%

音波照射時間(小時)	數均分子量 M_n	重均分子量 M_w	多分散性 D
0(=初值)	81,000	264,000	3.2
1	70,500	137,000	1.9
2	65,700	113,000	1.7
3	64,400	101,000	1.6

表 4：Therban[®] 3446 濃度：3 重量%

音波照射時間(小時)	數均分子量 M_n	重均分子量 M_w	多分散性 D
0(=初值)	81,000	264,000	3.2
1	80,000	162,000	2.0
2	76,000	140,000	1.8
3	74,400	125,000	1.7

表 5：Therban[®] 3446 濃度：5 重量%

音波照射時間(小時)	數均分子量 M_n	重均分子量 M_w	多分散性 D
0(=初值)	81,000	264,000	3.2
1	79,000	182,000	2.3
2	81,000	166,000	2.1
3	76,000	151,000	2.0

實施例 6 (循環程序)

使用與實施例 1 相同裝置設定，並且使用音波照射溫度 30°C，從進料容器泵送 1 重量% Therban[®] 3446 之溶液通過連續流反應器，並且返回進料容器。此中之進料容器的體積為反應空間的體積之 4 倍。泵-循環速度係選擇使得於反應空間中提供單一行程平均滯留時間為 0.25 小時之方式。透過 GPC 檢查從進料容器以固定時間間隔取出之樣品以及降解反應之進行。結果顯示於表 6 中。

表 6：

音波照射時間(小時)	數均分子量 M_n	重均分子量 M_w	多分散性 D
0(=初值)	81,000	264,000	3.2
0.5	77,000	177,000	2.3
1	70,000	158,000	2.2
2	76,000	147,000	1.9
3	71,000	134,000	1.9
4	72,000	125,000	1.7

5	68,000	119,000	1.7
6	66,000	112,000	1.7

實施例 7 (循環程序)

使用與實施例 6 相同裝置設定，並且使用與實施例 6 相同的結構，使 5 重量% 聚合物之溶液循環通過連續流反應器。超音波源的振幅設定係設為最大功率。泵-循環速度係選擇使得於反應空間中提供單一行程平均滯留時間為 1 分鐘之方式。透過 GPC 檢查從進料容器以固定時間間隔取出之樣品以及降解反應之進行。結果顯示於表 7 中。

表 6：

音波照射時間(小時)	數均分子量 M_n	重均分子量 M_w	多分散性 D
0(=初值)	81,000	264,000	3.2
0.75	81,000	194,000	2.4
2	79,000	182,000	2.3
3	74,000	169,000	2.3
4	82,000	164,000	2.0
5	72,000	155,000	2.2
6	79,000	152,000	1.9
7	76,000	146,000	1.9

實施例 8 (單槽連續程序)

使用與實施例 1 相同裝置設定，並且使用音波照射溫度 30°C，從進料容器泵送 1 重量% Therban[®] 3446 之溶液

通過連續流反應器，並且接著分開地收集之。此類型結構相當於單槽連續工場。泵速係選擇使得於反應空間中提供單一行程平均滯留時間為 15 分鐘之方式。結果顯示於表 8 中。

表 8：

音波照射時間(小時)	數均分子量 M_n	重均分子量 M_w	多分散性 D
0(=初值)	81,000	264,000	3.2
0.25	79,000	201,000	2.5

實施例 9 (具有 6 個槽之連續程序之模擬)

使用與實施例 1 相同裝置設定，並且使用音波照射溫度 30°C，從進料容器泵送 1 重量% Therban[®] 3446 之溶液通過連續流反應器，並且接著分開地收集之。使所生成的溶液再度地通過反應器，並且使其均質。此程序總共進行 6 次。此類型程序代表 6 槽連續工場之模擬，並且提供個別元件體積之相同滯留時間分佈。泵速係選擇使得於反應空間中提供單一行程平均滯留時間為 15 分鐘之方式。於每一行程之後，取出樣品，並且透過 GPC 描繪其特徵。結果顯示於表 9 中。

表 9：

音波照射時間(小時)	數均分子量 M_n	重均分子量 M_w	多分散性 D
0(=初值)	81,000	264,000	3.2
1	79,000	201,000	2.5

2	77,000	173,000	2.2
3	79,000	159,000	2.0
4	77,000	150,000	2.0
5	75,000	142,000	1.9
6	73,000	137,000	1.9

十、申請專利範圍：

1. 一種製備氫化腈橡膠(B)之方法，其特徵在於氫化腈橡膠(A)係暴露於超音波之作用，其中所生成的氫化腈橡膠(B)具有比氫化腈橡膠(A)更低的重均分子量(M_w)，其中能量輸入係透過浸漬音極於該氫化腈橡膠(A)於溶劑中之溶液中而進行，且其中該方法係於溫度範圍-30 至 100 °C 內進行。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的該氫化腈橡膠(A)包含含有至少一種共軛二烯、至少一種 α,β -不飽和腈及必要時一或多種可共聚合單體之重複單元之氫化共聚物或三元聚合物。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該氫化腈橡膠(A)具有重均分子量 M_w 在 200,000 至 1,000,000 之範圍內，並且亦具有多分散性 $D=M_w/M_n$ 為在 1.9 至 6 之範圍內。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該氫化腈橡膠(A)具有重均分子量在 200,000 至 400,000 之範圍內，並且亦具有多分散性 $D=M_w/M_n$ 為在 2.2 至 5 之範圍內。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該氫化腈橡膠(A)具有重均分子量在 200,000 至 300,000 之範圍內，並且亦具有多分散性 $D=M_w/M_n$ 為在 2.5 至 4 之範圍內。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用的超音波之頻率為至少 18 kHz。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中所用的超音波之頻率為在 18 至 30 kHz 之範圍內。

- 8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中其中所用的超音波之頻率為在 19 至 25 kHz 之範圍內。
- 9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中用於該氫化腈橡膠(A)之溶劑包含二氯甲烷、苯、甲苯、環己烷或單氯苯。
- 10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其係批次地或連續地進行。
- 11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，係於溫度範圍-20 至 50°C 內進行。
- 12.一種由如申請專利範圍第 1 項之方法所製備之氫化腈橡膠，其具有多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 小於或等於 2。
- 13.如申請專利範圍第 12 項之氫化腈橡膠，其具有多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 小於 1.9。
- 14.如申請專利範圍第 13 項之氫化腈橡膠，其具有多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 小於 1.7。
- 15.如申請專利範圍第 12 至 14 項中之一或多項之氫化腈橡膠，其中該多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 大於 1 且小於 2.0。
- 16.如申請專利範圍第 15 項之氫化腈橡膠，其中該多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 為大於 1 且小於 1.9。
- 17.如申請專利範圍第 16 項之氫化腈橡膠，其中該多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 為大於 1 且小於 1.7。
- 18.如申請專利範圍第 12 至 14 項中之一或多項之氫化腈橡膠，其中該氫化腈橡膠為含有至少一種共軛二烯、至少一種 α,β -不飽和腈及必要時一或多種可共聚合單體之重複單元之氫化共聚物或三元聚合物。

- 19.如申請專利範圍第 12 至 14 項中之一或多項之氫化腈橡膠，其具有重均分子量 M_w 在 30,000 至 250,000 之範圍內。
- 20.如申請專利範圍第 19 項之氫化腈橡膠，其具有重均分子量 M_w 在 30,000 至 150,000 之範圍內。
- 21.如申請專利範圍第 20 項之氫化腈橡膠，其具有重均分子量 M_w 在 30,000 至 100,000 之範圍內。
- 22.如申請專利範圍第 12 至 14 項中之一或多項之氫化腈橡膠，其 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)係在 1 至 50 之範圍內。
- 23.如申請專利範圍第 22 項之氫化腈橡膠，其 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)係在 10 至 40 之範圍內。
- 24.一種如申請專利範圍第 12 至 14 項中之一或多項之氫化腈橡膠的用途，係用於製造模製物。
- 25.如申請專利範圍第 24 項之用途，該氫化腈橡膠係透過擠壓法或注射成型用於製造模製物。
- 26.如申請專利範圍第 24 項之用途，係用以製造襯墊、軟管、阻尼元件、定子或電纜外被。
- 27.一種模製物，其包含如申請專利範圍第 12 至 14 項中之一或多項之氫化腈橡膠。