

公 告 本

申請日期	88.2.5
案 號	88101795
類 別	C08F 36/06, 36/08

A4
C4

486490

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚異戊間二烯-聚丁二烯嵌段共聚物之最小逗留時間氫化方法
	英 文	"MINIMUM RESIDENCE TIME HYDROGENATION PROCESS FOR POLYISOPRENE-POLYBUTADIENE BLOCK COPOLYMERS"
二、發明 人	姓 名	大衛 卡爾 史奇斯拉
	國 籍	美國
	住、居所	美國德州糖果島市蒙寧賽德大道7010號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商蜆殼國際研究所
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號
	代 表 人 姓 名	瓊安尼斯 亞特 凡 朱帝芬

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 美國 1998年1月30日 60/073,178 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於由異戊間二烯及丁二烯生產氫化嵌段共聚物。更特定言之，本發敘述了最低限度地減少聚異戊間二烯-聚丁二烯嵌段共聚物生產中氫化步驟逗留時間之方法，在聚異戊間二烯嵌段中結合少量殘餘不飽和度，最低限度地減少氫化步驟逗留時間之方法，其嵌段共聚物在聚異戊間二烯嵌段中結合少量剩餘不飽和度。

美國專利(U.S. Patent)第 5,229,464 和 5,382,604 號描述了具有兩種不同聚合共軛二烯的至少一種嵌段的共軛二烯嵌段共聚物。在它們的較佳具體實施例中，共軛二烯為異戊間二烯和丁二烯。專利描述了生產這種共聚物的方法，同時為了使在聚異戊間二烯嵌段中保留一定量剩餘不飽和度時盡可能完全氫化聚丁二烯，也敘述了氫化它們的方法。然後使這種剩餘不飽和物反應，將環氧基團與聚合物或其它官能度相結合，通常，所述的氫化方法應用的是鎳-鋁催化劑，如美國專利第 4,879,349 號所述。而美國專利第 5,039,755 號使用了其它第 VIII 族金屬和鈦催化劑。

我們知道，聚丁二烯相當容易氫化，而聚異戊間二烯卻難以氫化。1,2-丁二烯和 1,4-丁二烯，丁二烯的這兩種主要微細結構構型的氫化速率高於主要微細結構構型為聚異戊間二烯和 1,4-異戊間二烯的速率。1,4-丁二烯的氫化速率明顯快於 1,4-異戊間二烯，同時 1,2-丁二烯的氫化速率也顯著快於 1,4-丁二烯。這樣我們就知道，聚丁二烯-聚異戊間二烯嵌段共聚物中的聚異戊間二烯嵌段氫化在整個聚丁二烯-聚異戊間二烯嵌段共聚物氫化生產過程中為一

五、發明說明(2)

個速率限制性步驟。

目前這種嵌段共聚物的氫化方法包括兩個階段。第一階段，主要焦點集中在盡可能完全地氫化聚丁二烯嵌段，例如剩餘不飽和度為 0.3 毫當量/克(0.3 meq/g)，如以下實例 3 如示，對於 4800 的數均分子量而言丁二烯嵌段相當於丁二烯雙鍵總轉化率的 95%。這種剩餘不飽和度意味著氫化步驟後剩餘在聚合嵌段中不飽和雙鍵的毫當量數與 1 克共聚物的比值(即毫當量不飽和雙鍵/克聚合物)。一旦知道了雙鍵總轉化率的百分數以及知道或選擇了聚合物或聚合嵌段的分子量，就可確定剩餘不飽和度。在第二階段，應用多種嚴格的條件或多種催化劑將聚異戊間二烯嵌段氫化達到所需的含量。

這種方法的重大問題是過程中的全部氫化部分成為工藝中的限制速率的步驟。如果能找到一種方法減少部分氫化過程的逗留時間或循環時間，生產這種聚合物的全部費用就可有意義地降低。在間歇式反應器中逗留時間為聚合物接合連續氫化的平均時間。循環時間為間歇反應器中完全氫化的全部時間，這些術語在此可互換使用。

一個設法增加聚異戊間二烯嵌段氫化的顯而易見的方法就是增加較多的氫化催化劑。很明顯，由於氫化催化劑本身較昂貴，這也同樣增加了費用。遺憾的是，催化劑活性的可變性使實現特定聚異戊間二烯嵌段剩餘不飽和度目標變得困難。加入較多催化劑增加氫化速率也會增加過頭射擊目標剩餘不飽和度的風險。如果剩餘不飽和度需要較小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

的範圍，這種方法就不是很有效了。

可以看到，找到一種生產聚丁二烯-聚異戊間二烯嵌段共聚物的方法，使聚丁二烯嵌段幾乎全部氫化將非常有益，同時將指定數量的剩餘不飽和度在聚異戊間二烯嵌段中限制在一個較窄的範圍，做到這些就能將氫化步驟的逗留時間減到最小。這就產生了一種生產此類氫化聚丁二烯-聚異戊間二烯嵌段共聚物的經濟有效的方法。

本發明就描述了這樣一種在生產氫化聚丁二烯-聚異戊間二烯嵌段共聚物時減少氫化逗留時間的方法。方法集中於在聚丁二烯嵌段中產生出一種含有所需剩餘不飽和度的分子，也將剩餘不飽和度靶在聚異戊間二烯嵌段上。

本發明為一種應用氫化催化劑，使聚異戊間二烯嵌段中產生具有指定量剩餘不飽和度聚合物的方法。其中的氫化循環時間最小。簡而言之，本方法改變了聚合物中丁二烯和異戊間二烯的相對用量，這樣在異戊間二烯嵌段中達到所需含量的不飽和度與得到所需含量的丁二烯氫化時間相同。換句話說，丁二烯和異戊間二烯的所需氫化並流進行，且同時終止，這樣對於氫化丁二烯而言，氫化異戊間二烯沒有多餘的時間。

因此，本發明敘述了一種在氫化催化劑參與下，選擇氫化具有至少一種丁二烯聚合嵌段和至少一種異戊間二烯聚合嵌段的嵌段共聚物之方法，其氫化異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段的速率不同，方法中包括：

(a) 在異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中選擇所需的聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

物分子量和所需的殘留不飽和度，確定丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段的分子量，在氫化催化劑參與下使氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段得到所需殘留不飽和度的時間實質上是相同的；

(b)陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯形成步驟(a)確定的嵌段共聚物；以及

(c)在氫化催化劑參與下選擇氫化嵌段共聚物，直到丁二烯嵌段和/或異戊間二烯嵌段達到所需的殘留不飽和度。

在另一個替代的具體實施例中，本發明敘述了在氫化催化劑以不同速率氫化異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段時，選擇氫化具有至少一種丁二烯聚合嵌段和至少一種異戊間二烯聚合嵌段的嵌段共聚物之方法，方法中包括：

(a)選擇異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中所需丁二烯嵌段分子量和所需殘留不飽和度，確定異戊間二烯分子量，使氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度的時間實質是相同的；

(b)陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯形成步驟(a)所確定的嵌段共聚物；以及

(c)在氫化催化劑參與下選擇氫化嵌段共聚物，直到丁二烯嵌段和/或異戊間二烯嵌段達到所需的殘留不飽和度。

在更進一步的可選擇具體實施例中，本發明敘述了氫化催化劑在以不同速率氫化異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

時，選擇氫化具有至少一種丁二烯聚合嵌段和至少一種異戊間二烯聚合嵌段的嵌段共聚物之方法，其包括：

(a) 選擇異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中所需異戊間二烯嵌段分子量和所需殘留不飽和度，確定丁二烯嵌段分子量，使氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度的時間實質是相同的；

(b) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯形成(a)步驟所確定的嵌段共聚物；

(c) 在氫化催化劑參與下選擇氫化嵌段共聚物直到丁二烯嵌段和/或異戊間二烯嵌段達到所需的殘留不飽和度。

在上述具體實施例中，考慮到全部丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段的氫化速率，而未考慮某些氫化速率差異，如1,2-聚合丁二烯、1,4-聚合丁二烯、1,4-聚合異戊間二烯以及3,4-聚合異戊間二烯。

然而，還應了解如果通過方法約束固定其微細結構(如在聚合反應缺少結構調節劑下進行)，可以認為沒有必要考慮氫化速率的差異。

如果不固定其微細結構，就有一定的自由度選擇所需的1,2-聚合丁二烯含量，以及視需要選擇所需3,4-聚異戊間二烯含量，然後考慮1,2-聚合丁二烯、1,4-聚合丁二烯、1,2-聚合異戊間二烯以及選擇3,4-聚合異戊間二烯的氫化速率方面的差異。

因此另一方面，本發明敘述的選擇氫化嵌段共聚物具有至少一種含1,4-聚合丁二烯和1,2-聚合丁二烯的丁二烯聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

合嵌段以及至少一種含 1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯的異戊間二烯聚合物嵌段，在氫化催化劑參與下以不同的速率氫化 1,4-聚合丁二烯和 1,2-聚合丁二烯；以不同的速率氫化 1,4-聚合丁二烯和 1,4-聚合異戊間二烯，若需要可以不同的速率氫化 1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯，方法中包括：

(a) 選擇所需聚合物的分子量、所需 1,2-聚合丁二烯含量、如果氫化催化劑以不同速率氫化 1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯則至少選擇所需 3,4-聚合異戊間二烯的含量、選擇異戊間二烯嵌段及丁二烯嵌段中所需殘留不飽和度，以及確定丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段的分子量使氫化催化劑氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度的時間實質相同；

(b) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯形成(a)步驟確定的嵌段共聚物；以及

(c) 用氫化催化劑選擇氫化嵌段共聚物直到丁二烯嵌段和/或異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度。

在一個可替代具體實施例中，本發明敘述了一種選擇氫化嵌段共聚物之方法，其中具有至少一種含 1,4-聚合丁二烯和 1,2-聚合丁二烯的丁二烯聚合嵌段以及至少一種含 1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯的異戊間二烯聚合嵌段，在氫化催化劑參與下以不同的速率氫化 1,4-聚合丁二烯和 1,2-聚合丁二烯；以不同速率氫化 1,4-聚合丁二烯和 1,4-聚合異戊間二烯，若需要可以不同速率氫化

五、發明說明(7)

1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯，其方法包括：

(a) 選擇所需丁二烯嵌段的分子量、所需 1,2-聚合丁二烯含量、如果氫化催化劑以不同速率氫化 1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯則至少選擇所需 3,4-聚合異戊間二烯的含量、異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中所需殘留不飽和度，以及確定異戊間二烯嵌段的分子量，使氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度的時間實質相同；

(b) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯形成(a)步驟所確定的嵌段共聚物；以及

(c) 用氫化催化劑選擇氫化嵌段共聚物直到丁二烯嵌段和/或異戊間二烯嵌段達到所需的殘留不飽和度。

在更進一步的可替代具體實施例中，本發明敘述了選擇氫化嵌段共聚物之方法，其中具有至少一種含 1,4-聚合丁二烯和 1,2-聚合丁二烯的丁二烯聚合嵌段以及至少一種含 1,4-聚合異戊間二烯 3,4-聚合異戊間二烯的異戊間二烯聚合嵌段，用氫化催化劑以不同的速率氫化 1,4-聚合丁二烯和 1,2-聚合丁二烯；以不同的速率氫化 1,4-聚合丁二烯和 1,4-聚合異戊間二烯，若需要可以不同的速率氫化 1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯，方法包括：

(a) 選擇異戊間二烯嵌段分子量、所需 1,2-聚合丁二烯含量、如果以不同速率用氫化催化劑氫化 1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯則至少選擇所需 3,4-聚合異戊間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

二烯的含量、異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中所需殘留不飽和度，以及確定丁二烯嵌段的分子量使氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度的時間實質是相同的；

(b) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯形成步驟(a)所確定的嵌段共聚物；以及

(c) 在氫化催化劑參與下選擇氫化嵌段共聚物直到丁二烯嵌段和/或異戊間二烯嵌段達到所需的殘留不飽和度。

本發明的後兩個具體實施例中可選擇異戊間二烯或丁二烯嵌段的分子量。

在另一個具體實施例中，同時選擇了異戊間二烯和丁二烯嵌段的分子量；其適應的微細結構使氫化丁二烯和異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度時間實質是相同的。

因此根據更進一步方面，本發明敘述了選擇氫化嵌段共聚物之方法，其中具有至少一種含 1,4-聚合丁二烯和 1,2-聚合丁二烯的丁二烯聚合嵌段以及至少一種含 1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯的異戊間二烯嵌段，用氫化催化劑以不同的速率氫化 1,4-聚合丁二烯和 1,2-聚合丁二烯；以不同的速率氫化 1,4-聚合丁二烯和 1,4-聚合異戊間二烯，(若需要)以不同的速率氫化 1,4-聚合異戊間二烯和 3,4-聚合異戊間二烯，其方法包括：

(a) 選擇所需異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段的分子量，異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中所需殘留不飽和度，確定丁二烯嵌段的所需 1,2-聚合丁二烯含量，和/或如果氫化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

催化劑以不同的速率氫化 1,4- 聚合異戊間二烯和 3,4- 聚合異戊間二烯至少選擇所需異戊二烯嵌段的 3,4- 聚合異戊間二烯含量，使氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度的時間實質相同；

(b) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯形成步驟(a)所確定的嵌段共聚物；以及

(c) 用氫化催化劑選擇氫化嵌段共聚物直到丁二烯嵌段和/或異戊間二烯達到所需殘留不飽和度。

為了達到說明中的目的，如果將異戊間二烯嵌段氫化達到所需剩餘不飽和度時間為氫化丁二烯嵌段達到所需剩餘不飽和度時間的 0.9 至 1.1 倍，較佳為 0.92 至 1.08 倍，更佳為 0.95 至 1.05 倍的範圍，那麼氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段的時間就基本是相同的。

氫化嵌段共聚物達到所需殘留不飽和度的全部時間可在較寬的範圍內變化，一般在 0.5 至 20 小時的範圍內。選擇的工藝操作條件較佳應使氫化嵌段共聚物的時間至少為 1 小時，這使得工藝程序的控制較為容易。我們還將了解到，如果氫化的時間很短，那麼在氫化工藝操作期間分析嵌段共聚物氫化程度所需的時間就成為控制氫化工藝的一個限制因素。分析需要的時間通常可達 15 分鐘，較佳達到 10 分鐘。採用流線分析技術在不到 5 分鐘進行分析也是可能的。

鑒於這些分析的約束，選擇氫化嵌段共聚物的時間尤其應至少在 2 小時以上。

五、發明說明 (10)

氫化嵌段共聚物的時間較佳應少於 15 小時，少於 10 小時更佳，特別是應少於 5 小時。氫化嵌段共聚物的最佳時間在 2 至 4 小時範圍內。

確定最佳族分子的詳細工藝包括：

a) 確定氫化 1,2-丁二烯對 1,4-丁二烯時的平均相對速率 (S1) 以及應用催化劑氫化 1,4-丁二烯對 1,4-異戊間二烯的相對平均速率 (S2)，包括轉化率增加時速率無論是否顯著改變的情況，

b) 選擇所需聚丁二烯嵌段的剩餘不飽和度 (RU_{Bd})，

c) 選擇所需聚異戊間二烯嵌段的剩餘不飽和度 (RU_{IP})，藉此確定所需總剩餘不飽和度 (RU_{Tot})，

d) 選擇所需總聚合物分子量或所需丁二烯嵌段分子量，

e) 用下列公式確定聚異戊間二烯嵌段與聚丁二烯嵌段的共聚物相對分子量之比：

$$RU_{Tot} = 1000 \{ [F_{Bd} ((1-V_{12})(1-14BdC) + V_{12} (1-14BdC)^{S1})] / 54 + [F_{IP} (1-(1-14BdC)^{1/S2})] / 68 \}$$

其中 F_{Bd} 為聚丁二烯在聚合物中的重量分數，F_{IP} 為聚異戊間二烯在聚合物中的重量分數，V_{1,2} 為 1,2-丁二烯部分在聚丁二烯嵌段中的重量分數，而 1,4BdC 為氫化 1,4-丁二烯的分數，這樣就確定了總聚合物分子量以及聚丁二烯和聚異戊間二烯嵌段的分子量，

f) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯形成具有步驟 c) 確定嵌段分子量的嵌段共聚物，以及

g) 氫化嵌段共聚物達到所需聚丁二烯的剩餘不飽和度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(11)

如果在氫化過程中 S1 和 / 或 S2 相對速率在某些點上發生變化(如雙鍵官能度的轉化數量), 那麼就可用第一組速率進行步驟 a 至 g 達到可觀察重要速率變化的轉化數量, 隨後用新的 S1 和 S2 值重復步驟(a 至 g)。由於 S1 和 / 或 S2 相對速率在數點發生重要變化, 這種過程要重復多次。

本發明的聚合物含有烯不飽和度, 在形成結合乙烯基芳香族烴嵌段或不規則分配部分時也可含有芳香族不飽和度。聚合物用陰離子引發劑或聚合催化劑通過陰離子聚合方法製備。這種聚合物可用本體、溶液、或乳液技術生產。在高分子量聚合時, 這種含烯不飽和度的聚合物一般可以固體的形式回收(如碎屑、粉末或丸粒)。在低分子量聚合時, 可作為液體回收。本發明聚合物的聚合方法在美國專利(U.S. Patent)第 5,229,464 和 5,382,604 號作出了描述。特將兩個專利並於本文以供參考。

通常, 在使用溶液陰離子技術時, 共軛二烯共聚物(若需要使用乙烯基芳香族烴)可用單體或同時用連續聚合單體與陰離子聚合引發劑進行接觸來製備, 如 IA 族金屬、它們的烷基、醯胺(胺化物)、矽烷醇化物、萘基金屬、聚(二)苯或蔥基衍生物。較佳在適合溶劑中使用有機鹼金屬(如鈉或鉀)化合物, 且任 -150°C 至 300°C 的溫度範圍內, 較佳應在 0°C 至 100°C 的範圍內。更有效的陰離子聚合引發劑為有機鋰化合物, 其通式為:



五、發明說明 (12)

其中 R 為脂肪族、環氧脂肪族、芳香族或烷基-取代的芳香烴基，它具有 1 至 20 個碳原子同時 n 為 1 至 4 的一個整數。

本發明的嵌段共聚物含有聚合 1,4-丁二烯和聚合異戊間二烯的嵌段。鏈烯基(乙烯基)芳族烴可用分離的嵌段或不規則分布於聚丁二烯及聚異戊間二烯嵌段來共聚。適合的乙烯基芳族烴包括苯乙烯、各種烷基-取代的苯乙烯、烷氧基-取代的苯乙烯、萘烯以及烷基-取代的萘烯。

一般情況下，有益於製備這種聚合物的先前技藝中任何已知的溶劑都可使用。適合的溶劑包括直鏈或支鏈的烴類，如戊烷、己烷、庚烷和辛烷，也包括它們的烷基-取代的衍生物；環脂肪族烴包括環戊烷、環己烷和環庚烷，以及它們的烷基-取代的衍生物；芳香族和烷基-取代的芳香族烴包括苯、萘、甲苯和二甲苯；氫化芳香族烴和 1,2,3,4-四氫化萘和十氫化萘；線型和環狀的醚如二甲醚、甲基、乙基醚、二乙醚和四氫呋喃。

本發明的方法中，如先前技藝方法所述，以一步氫化優於兩步氫化。在一步操作法中，操作條件(如溫度、壓力及催化劑濃度)在某些方面較佳應隨改變 S1、S2 和 S2' 的選擇性而變化。另外，根據基本理論假定，在通用但並非必須限制的操作條件範圍內，選擇性的變化不應是溫度、氫化壓力及催化劑濃度的表現。因此所用工藝對其它操作參數的一般變化相對遲鈍，並且可用選擇性測定時這種變化作出解釋。

五、發明說明 (13)

本發明的聚合物可用美國專利發行版(U.S. Patent Reissue)第 27,145 號所述方法氫化，特將其並於本文參考。這些聚合物和共聚物的氫化可通過各種已確立的完善方法來進行，其氫化催化劑包括阮內鎳(Raney Nickel)、貴金屬(如鉑其類似物)、可溶過渡金屬催化劑和鈦金屬催化劑，如並於本文供參考的美國專利(U.S. Patent)第 5,039,755 號所述。聚合物可具有不同的二烯嵌段並且這些二烯嵌段可用美國專利第 5,229,464 號所述的方法選擇氫化，亦將其並於本文以供參考。

供參考的美國專利第 3,415,759 和 5,057,582 號描述了氫化含有烯和 / 或芳香族不飽和度化合物的催化劑及方法。這裏所用的較佳催化劑可用一種或多種 VIII 族金屬的羧酸鹽(CAS 版，以前 IUPAC 形式的 VIIIA 族，以及新符號標誌法中的 8，9，10 族)與一種或多種烷基鋁氧烷進行接觸來生產，烷基鋁氧烷可用烷基鋁與水進行反應來製備，這種催化劑能極好地高度選擇氫化烯不飽和度，而基本不影響芳香族的不飽和度。其它的較好氫化催化劑係直接採用烷基鋁。

本發明的意圖是利用氫化聚丁二烯嵌段快於聚異戊間二烯這一事實，使聚丁二烯和聚異戊間二烯嵌段同時氫化。聚異戊間二烯嵌段中所需剩餘不飽和度的量通過使用更加"緊密互聯"的聚異戊間二烯嵌段的分子量來實現。在本文中，這意味著聚異戊間二烯嵌段的分子量小於先前技藝傳授的方法的分子量，假定丁二烯氫化程度不變。由於聚異

(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)

戊間二烯的剩餘不飽和度一般很小，所以待氫化的不飽和度總量也很小，完成氫化也就需要較少的時間。因而，將聚異戊間二烯嵌段氫化到所需的程度與聚丁二烯嵌段幾乎完全氫化時間相同。

爲了選擇最佳大小的聚異戊間二烯嵌段(換而言之就是聚異戊間二烯嵌段與聚丁二烯嵌段的最佳分子量之比)，必須測定所用丁二烯和異戊間二烯不同微細結構的氫化速率。這些氫化速率決定於所用催化劑的效力和選擇性。其選擇性時常從一個催化批量至另一個催化批量變化，當然在參數(如鎳/鋁的比值)變化時選擇性也會變化。

用於鑒定具有最小循環時間過程的工藝可從基本化學動力學推導。其基體(ith mer)的單位體積反應速率可用下式表示：

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i f(C_{H_2}, C_{cat}) C_i \quad (1)$$

這裏的 f 爲氫氣濃度(C_{H_2})和催化劑濃度(C_{cat})與其基體(ith mer)(C_i)消失有關的函數。儘管不期望受一些特定原理的約束，但可以相信在類似的方法中氫氣和催化劑濃度將影響各基體的氫化速率，因此上述定義的函數 f 對各基體而言是相同的或類似的，在質量傳遞不限制反應時，這將是氫化異戊間二烯-丁二烯聚合物的極好近似方法。在這些氫化系統中，這種限制通常並不存在。儘管速率常數 k_i 爲

五、發明說明 (15)

溫度的函數，但在普通操作條件範圍內，氫化反應的反應速率之比(即選擇性)為溫度的較弱函數。可以相信反應速率在各基體濃度中為第一級。

丁二烯由幾種不同微細結構的基體組成。主要微細結構為 1,2-丁二烯和 1,4-丁二烯。異戊間二烯具有 1,4-異戊間二烯和 3,4-異戊間二烯的微細結構。在下面的實例中，1,4-異戊間二烯的含量接近 90%。對於鎳/鋁催化劑系統而言，氫化 1,4-和 3,4-異戊間二烯基體的速率是相同。因而異戊間二烯的總轉化率與 1,4-異戊間二烯的總轉化率接近相同。即使在另外的系統中 3,4-異戊間二烯的含量更高，這也將是事實，因為它們的氫化速率幾乎相同。概略地說，用於推導公式(3)和(4)的公式及原理可很容易地擴展到解釋所有含量 3,4-異戊間二烯。如若在其它系列的操作條件下，1,4-和 3,4-異戊間二烯會顯著不同並且會有大量的 3,4-異戊間二烯存在，以下描述的公式計算更完全但應以相同的方式完成。

假定氫氣和鎳的濃度對所有異構物的函數相同，1,4-丁二烯分子和 1,4-異戊間二烯分子的上述動力學表達比值為：

$$\frac{dC_{Bd1,4}}{dC_{Ip1,4}} = \frac{k_{Bd1,4}C_{Bd1,4}}{k_{Ip1,4}C_{Ip1,4}} \quad (2)$$

這裏的 $Bd_{1,4}$ 表示 1,4-丁二烯基體， $Ip_{1,4}$ 表示 1,4-異戊間二

(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)

烯基體。

對公式(2)積分和重排得到 1,4-丁二烯和 1,4-異戊間二烯轉化的以下關係：

$$IP_{1,4} \text{ 轉化} = 1 - (1 - Bd_{1,4} \text{ 轉化}) \frac{k_{Ip1,4}}{k_{Bd1,4}} = 1 - (1 - Bd_{1,4} \text{ 轉化}) \frac{1}{S_2} \quad (3)$$

1,4-丁二烯與 1,4-異戊間二烯的速率常數比值被定義為 S_2 。使用公式(1)和相同的方法，可推導出 1,2 和 1,4 丁二烯基體的類似公式：

$$\text{總 Bd 轉化} = 1 - \left[(1 - V_{12})(1 - Bd_{1,4} \text{ 轉化}) + V_{12}(1 - Bd_{1,4} \text{ 轉化}) \frac{k_{Bd1,2}}{k_{Bd1,4}} \right] \quad (4)$$

其中的 $k_{Bd1,2}$ 與 $k_{Bd1,4}$ 的比值表示為 S_1 ，而 V_{12} 表示 1,4-丁二烯在丁二烯嵌段聚合物骨架中的分數。這些公式可作為說明氫化過程最小逗留時間的基礎。

在聚合物中 1,2-丁二烯基體與 1,4-丁二烯的相對數量可通過使用微細結構控制劑的已知方法加以調節。這在先前技藝中已為我們所熟悉，並在供參考的美國專利發行版 (U.S. Patent Reissue) 第 27,145 號上作出過描述，在本發明的一個較佳具體實施例中，聚合物具有的 1,2-丁二烯含量以重量計為 30 至 70%，較佳為 40 至 60%。1,2-丁二烯與 1,4-丁二烯比較的相對數量決定於順應本發明方法的進展。在以下分析中，1,2-丁二烯在聚丁二烯嵌段中的分數為 V_{12} 。微細結構劑用於調節 1,4 和 3,4 異戊間二烯的相對

五、發明說明 (17)

數量。在本發明的一個較佳具體實施例中，聚合物中 1,4-異戊間二烯含量大於 80%。

爲了確定 1,2-丁二烯與 1,4-丁二烯的相對平均速率(S1)和 1,4-丁二烯與 1,4-異戊間二烯的氫化(選擇性)相對平均速率(S2)，所用批量催化劑一般應經過測驗。通過氫化和測定具有聚丁二烯和聚異戊間二烯嵌段聚合物的各種基體在一段時間內的轉化率，可以完成上述這種確定。這可以通過幾個方法來完成。例如，使用 $^1\text{H NMR}$ ，將監測基體的消失作爲批逗留時間的函數。假定氫化在各基體濃度中爲第一級，這個數據就可用於測定這些基體消失的速率常數。將這些動力學速率常數的比率定義爲選擇性。然而還應了解到，如果在單獨的批量之間使用催化劑的氫化平均相對速率沒有重大變化，就足以確定一種典型催化劑的氫化平均相對速率，並且在計算中使用這些選擇性。

一旦知道了氫化或選擇性的相對速率，下一步就要選擇所需聚丁二烯嵌段的剩餘不飽和度(RU_{Bd})。選擇應儘可能低些，例如 0.2 至 0.5，較佳爲 0.3 左右。選擇 0.3 是同爲將剩餘不飽和度減少到 0.2 至 0.3 需要的時間較少，同時在聚丁二烯嵌段中 0.3 的剩餘不飽和度足以保持產物足夠的穩定性，儘管有時 0.5 的剩餘不飽和度還不夠。剩餘不飽和度單位爲毫當量雙鍵/克聚合物。

下一步就要選擇所需聚異戊間二烯的剩餘不飽和度(RU_{IP})。選擇目的是使聚異戊間二烯嵌段中具有足夠量的不飽和度。在本發明的一個較佳具體實施例中，選擇聚異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

戊間二烯嵌段的剩餘不飽和度使聚合物環氧化到所需要的程度並將環氧化集中於聚異戊間二烯嵌段上。在以下一個較佳聚合物中，聚合物的剩餘不飽和度一般在 1.6 至 2.2 毫當量/克聚合物。一旦選擇所需的 RU_{Bd} 和 RU_{Ip} ，總剩餘不飽和度 (RU_{Tot}) 也就必然明確。

在這一點上，有足夠的知識用於計算聚合物中聚異戊間二烯嵌段與聚丁二烯嵌段的理想分子量之比，並具有所需產品的質量及最小氫化逗留時間。氫化的相對速率用下面的公式確定：

$$S1 = \frac{k_{Bd12}}{k_{Bd14}} = 1,2 \text{ Bd 與 } 1,4 \text{ Bd 的氫化相對速率} \quad (5)$$

$$S2 = \frac{k_{Bd14}}{k_{Ip14}} = 1,4 \text{ Bd 與 } 1,4 \text{ Ip 的氫化相對速率} \quad (6)$$

其中 k 為使用選擇批量催化劑所述微細結構的實際一級反應速率常數(在基體濃度中為第一級)。

由於在各種產品應用中需要適宜的穩定程度，所以這裏使用轉化或氫化的 1,4-丁二烯用量。這裏用名稱 14BdC 表示。通過 14BdC 可確定總丁二烯轉化率 (TBdC)，1,2-丁二烯 (V_{12}) 在丁二烯嵌段中的重量分數用下列公式表示：

$$TBdC = 1 - [(1 - V_{12})(1 - 14BdC) + V_{12}(1 - 14BdC)^{S1}] \quad (7)$$

由於以上討論的原因，假定 1,4-異戊間二烯 (14IpC) 轉化率與總異戊間二烯轉化率 (TIpC) 相同，並用下面的公式表示：

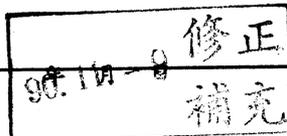
$$14IpC = TIpC = 1 - (1 - 14BdC)^{1/S2} \quad (8)$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明 (19)

聚合物中總剩餘不飽和度為聚異戊間二烯的剩餘不飽和度與聚丁二烯的剩餘不飽和度的總和，用下列公式表示：

$$RU_{tot} = RU_{ip} + RU_{bd} \quad (9)$$

聚合物中丁二烯基體的總重量分數 (F_{Bd}) 加上異戊間二烯基體的總重量分數應等於 1：

$$F_{Bd} + F_{Ip} = 1 \quad (10)$$

聚合物中各丁二烯單元的分子量為 54，各異戊間二烯單元的分子量為 68。為了從重量分數測定 RU，必須用各個未氫化基體的重量分數除以它們的分子量，然後乘以 1000。使用這種換算並將公式 (7) 和 (8) 代入到公式 (9) 中，得到的總 RU 表示為：

$$RU_{tot} = 1000 \{ [F_{Bd} ((1-V_{12})(1-14BdC) + V_{12} (1-14BdC)^{S1})] / 54 + [F_{Ip} (1-14BdC)^{1/S2}] / 68 \} \quad (11)$$

在指明參數 (11) 之後，可用公式 (10) 和 (11) 同時解出確定 Bd 和 Ip 的重量分數。為了解出等式 (10) 和 (11)，必須指明整個聚合物丁二烯嵌段的分子量。選擇分子量為確定分子特定產物應用的基礎。如果指定丁二烯嵌段的分子量，上述公式可很容易地用數學算出。

如果選擇了丁二烯嵌段的分子量，在指定最終 1,4-丁二烯剩餘不飽和度之後，就可直接計算 1,4-丁二烯轉化：

$$1,4\text{-丁二烯轉化} = 14BdC = 1 - \{ (\text{所需 } 1,4\text{-丁二烯剩餘不飽和度}) \times (\text{丁二烯嵌段的分子量}) \} / \{ 1000 \times (\text{丁二烯的分子量}) \times (1,4\text{-丁二烯的分子量}) \} = 1 - \{ (RU_{14}) \times (\text{丁二烯嵌段的分子量}) \} / \{ 1000 \times 54 \times (1-V_{12}) \} \quad (12)$$

如果指定了聚合物的整體分子量那麼 14BdC 就可定義

五、發明說明 (20)

為：

$$14BdC = 1 - \{(\text{所需 } 1,4\text{-丁二烯剩餘不飽和度}) \times (\text{丁二烯的分子量})\} / \{1000 \times (\text{丁二烯在分子中的重量分數}) \times (1,4\text{-丁二烯在丁二烯嵌段中的分數})\} = 1 - RU_{14} \times (54) / (1000(F_{Bd}) \times (1 - V_{12})) \quad (13)$$

如果指定了全部分子量，將此 14BdC 的式子代入到總剩餘不飽和度的公式中(公式(11))。將其分析得到兩個等式及兩個未知數(F_{bd} ， F_{Ip})，以及公式 $1 = F_{Bd} + F_{Ip}$ 。一旦如此確定，然後就可用其比值解釋定義聚異戊間二烯嵌段的分子量。

下一步，陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯以形成具有上述計算嵌段分子量的嵌段共聚物。最後，將此聚合物氫化。這種異戊間二烯嵌段的聚合物所具有的大小能使其氫化時間最小，其全部氫化循環時間亦為最小。

上述關係並未真正考慮到所需聚合物的總分子量。它對低分子量聚合物(如具有 10,000 以下的分子量，一般為從 500 至 10,000)及較高分子量的聚合物(如 10,000 至 200,000)都同樣發揮良好。此處所用的分子量為用 1H NMR 測定平均分子量的真實數字。

以上操作方法並不依賴於聚合物的總分子量，只要它們對氫化工藝部分是非反應性的(如苯乙烯)，就還可將其它的單體包括在骨架中。對鎳和鋁系統而言，1,2-丁二烯與 1,4-丁二烯的催化選擇性一般在 2 至 10 的範圍內，1,4-丁二烯與 1,4-異戊間二烯的催化選擇性為 2 至 20 的範圍內，儘管有時能觀察到較高的選擇性。其它具有不同選擇性的氫化催化劑也可使用，如果以使用最小逗留時間作為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明 (21)

判據，就會產生具有不同異戊間二烯和丁二烯混合的聚合物。

在氫化過程中，相對反應速率及選擇性非常容易變化。如果發生這種情況，還必須進行更複雜的計算找出最佳聚異戊間二烯的分子量，以得到最小的操作循環時間。包括 1,4-聚丁二烯轉化的新式(氫化反應的選擇性發生了變化)及其反應的新選擇性(S2')需要進行精確的計算。總RU公式採取的形式為：

$$RU_{tot} = [1 - (14BdC - X)/(1 - X)]^{1/S2'} \times$$

$$1000 \{ [F_{ip} (1 - X)^{1/S2}] / 68 \} + [1 - (14BdC - X)/(1 - X)] \times$$

$$1000 \{ [F_{bd} ((1 - V_{12})(1 - X) + V_{12} (1 - X)^{S1})] / 54 \} \quad (14)$$

其中 X = 選擇性在 S2 至 S2' 時 1,4 Bd 的轉化程度。

圖式說明

圖 1 為實例 1 中進行之三項氫化作用之 1,4-異戊間二烯轉化對 1,4-丁二烯轉化之繪圖。

實例

實例 1-測定丁二烯和異戊間二烯氫化選擇性的試驗

經陰離子聚合製備表 1 所示的 3 個丁二烯-異戊間二烯嵌段共聚物。用化學計算量的環氧乙烷對聚合物的活性末端進行封端以得到單-醇官能度(mono-ol)。用間歇或半-間歇操作方法(如，經 90 分鐘時間將聚合接合劑加到間歇反應器)分別氫化各聚合物。三種聚合物的氫化條件列在表 1 中。所用氫化催化劑為辛酸鎳/三乙基鋁催化劑，其鎳與鋁的比值為 2.0。在最初及指定間歇期間加入催化劑，

五、發明說明 (22)

使間歇氫化保持較高的氫化速率。這三個氫化的 1,4-異戊間二烯對 1,4-丁二烯轉化的繪圖在圖 1 中說明。使用 ^1H NMR 測定其轉化。繪製試驗數據的曲線，用以上討論的方法預測其轉化。在圖 1 中用選擇性對公式(3)進行評價，用 6、8 和 10 的可變 S2 表示。圖 1 表明，隨後的轉化數據可通過研究操作條件範圍內的方法預見。而且，數據顯示的曲線表明，在 0 和 80% 轉化的選擇性為 8 至 10，而大於 80% 轉化時的選擇性小於 6。總的來說，由原理推導的公式足以代表選擇氫化工藝。

表 1-異戊間二烯/丁二烯嵌段共聚物的聚合和氫化

中試設置數量	聚合		氫化				
	異戊間二烯嵌段分子量子量	丁二烯嵌段分子量子量	操作方法	溫度範圍 (攝氏)	氫化壓力(磅/平方英寸)兆帕	總催化劑用量 (ppm Ni)	固體聚合物 (%重量)
5943	1800	4720	半間歇 1)	70 至 72	(700) 4.83	35	17
5957	1190	6210	間歇	64 至 70	(600) 4.14	10	20
5984	1930	4980	間歇	75 至 88	(600) 4.14	8	20

1) 經 90 分鐘將聚合接合劑加入至間歇反應器中。

實例 2- 鎳 / 鋁催化劑選擇氫化之特性

表 2 顯示了間歇氫化的試驗數據。氫化工藝的前體為在一端子上具有醇官能度的異戊間二烯-丁二烯嵌段共聚物。異戊間二烯嵌段的分子量為 1180，丁二烯嵌段的分

五、發明說明 (23)

子量為 5260 。 1,2- 丁二烯在丁二烯嵌段中的分數為 46.7% ， 而 1,4- 異戊間二烯在異戊間二烯嵌段中的分數為 87.9% 。 用總量為 3 ppm 的鎳催化劑進行氫化，其鎳與鋁催化劑的比率為 2.0 。 氫化溫度起始於 38 °C ， 在第一個 45 分鐘的氫化最高升至 70 °C ， 在保持間歇時間內溫度平衡在 60 至 75 °C 的範圍內。反應器的氫氣壓力保持在 700 磅/平方英寸(4.83 MPa) 表 2 的數據表明了氫化四種基體的氫化時間。基體濃度 ^1H NMR 測定。在各個數據點用公式 (1) 計算一級速率常數(即基體濃度中的第一級)。用先前數據點對時間 "1" 及當時數據點對時間 "2" 產生速率常數。從這些速率常數計算選擇性 S1 和 S2 。在大約 100 分鐘後不可能記錄 1,2- 丁二烯速率常數的準確測定值，因為在所有的實際應用中它已經消失了。而且，由於測定這些很小變化的誤差不適當地引入到結果中， 1,4- 異戊間二烯間歇循環的早期預測是不準確的。由表 2 中的數據可得出， S1 具有的平均值為 3.5 。間歇時間小於 100 分鐘時， S2 似乎有些降低。在超過 100 分鐘時，或者大於 80% 1,4 丁二烯轉化或大約 90% 的全部丁二烯轉化時， S2 穩定於平均值 2.96 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

表 2-用於計算丁二烯/異戊間二烯嵌段共聚物的數據

時間 (分鐘)	剩餘不飽和度(毫當量/克)				第一級速率常數(1分鐘)			選擇性	
	1,4 Bd	1.2 Bd	1,4 Ip	3,4 Ip	k_{12Bd}	k_{14Bd}	k_{14Ip}	$S1=k_{12Bd}/k_{14Bd}$	$S2=k_{14Bd}/k_{14Ip}$
試驗#80									
0	5.39	2.66	2.29	0.31					
30	3.67	0.71	2.28	0.28	0.044	0.0128	0.00015	3.44	
60	2.81	0.3	2.23	0.27	0.029	0.0089	0.00074	3.23	
90	1.59	0.05	2.03	0.24	0.06	0.019	0.0031	3.15	6.06
105	1.1	0.01	1.86	0.23	0.107	0.0246	0.0058	4.37	4.21
120	0.94	0.01	1.77	0.22		0.0105	0.0033		3.17
135	0.84	0	1.71	0.21		0.0075	0.0023		3.26
150	0.69	0	1.59	0.19		0.0131	0.0049		2.7
165	0.55	0	1.46	0.17		0.0151	0.0057		2.66
180	0.45	0	1.37	0.16		0.0134	0.0042		3.15
195	0.38	0	1.29	0.15		0.0113	0.004		2.81

實例 3-確定 1.6 毫當量/克異戊間二烯剩餘不飽和度之最小氫化逗留時間下異戊間二烯/丁二烯嵌段的大小

在實例 1 中，1,4-丁二烯轉化小於大約 80% 時，用 6 和 10 之間的數值表示 1,4-丁二烯與 1,4-異戊間二烯(S2)的選擇性。在本實例中，1,4-丁二烯轉化小於 80% 時用數值 7.5 表示 S2。在實例 2 中，80% 的 1,4-丁二烯轉化後(S2')，1,4-丁二烯與 1,4-異戊間二烯的選擇性為 2.96。在

五、發明說明 (25)

本實例中，S2' 的值為 3。在實例 2 中，1,2-丁二烯與 1,4-丁二烯的選擇性估計為 3.5。本實例中使用的選擇性可簡述為：S1=3.5，S2=7.5 以及 S2'=3，S2 和 S2' 之間的轉變發生於 80% 的 1,4-丁二烯的轉化下(這是公式(14)中的參數 X)。

需要符合目標剩餘不飽和度的異戊間二烯和丁二烯相對數量在這些知識的前提下可計算如下。例如，丁二烯嵌段中的目標剩餘不飽和度為 0.3 毫當量/克，而異戊間二烯嵌段中的目標值為 1.6 毫當量/克。丁二烯嵌段具有的數均分子量為 4800，同時其 1,2-丁二烯的百分數為 48%。進行這種選擇的原因是期望利用這種聚合物的環氧作用(剩餘異戊間二烯被環氧化)。借助於這些參數，利用公式(10)和(14)計算出丁二烯和異戊間二烯的適合比例以得到最小氫化逗留時間。首先用所明確的參數計算最終 1,4-丁二烯的轉化(公式(13))：

$$14BdC = 1 - \{(\text{所需 } 1,4\text{-丁二烯剩餘不飽和度}) \times (\text{丁二烯嵌段的分子量})\} / \{1000 \times (\text{丁二烯分子量}) \times (1,4\text{-丁二烯的分數})\} = 1 - \{(0.3 \text{ 毫當量/克}) \times (4800)\} / \{1000 \times (54) \times (0.52)\} = 0.95$$

然後用公式(14)(第 2 個總 RU 公式)計算異戊間二烯和丁二烯的適合分數：

$$RU_{\text{tot}} = [1 - (14BdC - X) / (1 - X)]^{1/S2'} \times 1000 \{ [F_{ip} (1 - X)^{1/S2}] / 68 \} + [1 - (14BdC - X) / (1 - X)] \times 1000 \{ [F_{bd} ((1 - V_{12})(1 - X) + V_{12} (1 - X)^{S1})] / 54 \}$$

用 14BdC (0.95)，X (0.8)，S2' (3)，S2 (7.5)，S1 (3.5)，以

五、發明說明 (26)

及 V_{12} (0.48) 的適當的數值代入得到：

$$1.9 \text{ 毫當量/克} = [1 - (0.95 - 0.8) / 0.2]^{1/3} \times$$

$$1000 \{ [F_{ip} (0.2)^{1/7.5}] / 68 \} + [1 - (0.95 - 0.8) / 0.2] \times$$

$$1000 \{ [F_{bd} ((1 - 0.48)(0.2) + 0.48 (0.2)^{3.5})] / 54 \}$$

進行上述計算，公式 (14) 變為： $1.90 = 7.47 F_{ip} + 0.489 F_{bd}$ ，

用等式 (10)， $1 = F_{ip} + F_{bd}$ 解等式 (14) 得到數值： $F_{ip} = 0.202$ 和 $F_{bd} = 0.798$ 。因為丁二烯分子量指定為 4800，丁二烯和異戊間二烯的總分子量為 6015，所以異戊間二烯嵌段的目標長度為 1215。

實例 4- 驗證可重現最小逗留時間下的選擇氫化

表 3 中，異戊間二烯-丁二烯聚合物的後續批次顯示在實例 3 中目標異戊間二烯/丁二烯混合的計算中。目標異戊間二烯嵌段分子量(包括需用於陰離子聚合的第二-丁基鋰(分子量(64)加上異戊間二烯嵌段(實例 3 得出為 1215))調整在 1300。那就是，用 64 加上 1215 計算的目標分子量等於 1279，並將這個數字很容易地靠在最近的百數上。表 3 中顯示的摘列數字(包括從實例 2 所述其它試驗得到的數據)表明對於 82 至 90 批，異戊間二烯嵌段的分子量在 1251 和 1386 之間變化，其平均值為 1306。由目標值 1300 的精確度在陰離子聚合控制分子量的試驗誤差範圍之內。這些批次異戊間二烯相對於丁二烯的平均百分數為 19.7%，略低於目標值 20.2%。1,2-丁二烯在丁二烯嵌段中

五、發明說明 (27)

的分數在 46.8 至 47.2% 範圍內。因此用於氫化研究的前體與實例 3 計算得出的目標前體相似。在表 3 中給了 9 批氫化結果。在這些批次中，由臭氧分解滴定測定總剩餘不飽和度接近 1.9 毫當量/克時氫化反應停止。結果表明，得到 1,4 丁二烯和全部異戊間二烯的剩餘不飽和度都分別接近於如實例 3 所示的目標值 0.3 和 1.6 毫當量/克，因此，在達到目標丁二烯轉化時停止，也就達到了異戊間二烯嵌段和全部聚合物的目標剩餘不飽和度。由於丁二烯轉化的沒有額外的時間耗費在氫化異戊間二烯嵌段上，得到的氫化逗留時間也就最小。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

表 3- 間歇氫化具有 1300 目標異戊間二烯嵌段分子量的最
終剩餘不飽和度

批次 #	異戊間二烯嵌段分子量 MW	異戊間二烯在聚合物中的分數 3)	最終剩餘不飽和度 R.U. (毫當量/克)			
			1,4 Bd	1,4 Ip	3,4 Ip	全部
82	1335	0.200	0.25	1.32	0.24	1.81
83	1298	0.195	0.29	1.44	0.24	1.98
84	1251	0.197	0.34	1.49	0.24	2.07
85	1287	0.202	0.27	1.51	0.25	2.03
86	1345	0.197	0.35	1.54	0.24	2.14
87	1297	0.199	0.25	1.45	0.26	1.96
88	1270	0.188	0.25	1.4	0.24	1.88
89	1368	0.202	0.28	1.59	0.25	2.13
90	1310	0.196	0.29	1.39	0.24	1.92

- 1) 異戊間二烯嵌段分子量在合成後由 $^1\text{H NMR}$ 獲得。
- 2) 對於以上所有的聚合物，1,2 Bd 濃度小於 0.01 毫當量/克。
- 3) 在合成後由聚合物的 $^1\text{H NMR}$ 計算。根據只有其它成分為丁二烯時的分數。
- 4) 由 $^1\text{H NMR}$ ，上述的 3,4 Ip RU 包括少量的異構化丁二烯基體。

(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：聚異戊間二烯-聚丁二烯嵌段共聚物之最小逗留時間氫化方法)

本發明係關於選擇性氫化具有至少一種丁二烯聚合嵌段和至少一種異戊間二烯聚合嵌段的嵌段共聚物之方法，其係使用對異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段具有不同氫化速率之氫化催化劑進行，該方法包括：

(a) 選擇異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中所需聚合物分子量及所需之殘留不飽和度，並決定丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段的分子量，使丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段使用氫化催化劑進行氫化達到所需殘留不飽和度時所需時間實質上相同；(b) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯，以形成步驟(a)所決定的嵌段共聚物；及(c) 使用氫化催化劑選擇性氫

英文發明摘要(發明之名稱："MINIMUM RESIDENCE TIME HYDROGENATION PROCESS FOR POLYISOPRENE-POLYBUTADIENE BLOCK COPOLYMERS")

The present invention relates to a process for selectively hydrogenating a block copolymer having at least one butadiene polymer block and at least one isoprene polymer block with a hydrogenation catalyst that hydrogenates isoprene blocks and butadiene blocks at a different rate, which process comprises

(a) choosing a desired polymer molecular weight and a desired level of residual unsaturation in the isoprene block(s) and in the butadiene block(s) and determining the molecular weights of the butadiene block(s) and isoprene block(s) such that the time required to hydrogenate the butadiene block(s) and isoprene block(s)

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

化嵌段共聚物，直到丁二烯嵌段和/或異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度。

本發明並有關選擇異戊間二烯或丁二烯嵌段分子量的具體實施例。根據另一個具體實施例，還同時選擇異戊間二烯和丁二烯嵌段的分子量及其微細結構，使氫化丁二烯和異戊間二烯嵌段時，所需的時間實質上相同。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

with the hydrogenation catalyst to the desired residual unsaturation levels is substantially the same;

(b) anionically polymerising butadiene and isoprene to form a block copolymer as determined in step (a); and

(c) selectively hydrogenating the block copolymer with the hydrogenation catalyst until the butadiene block(s) and/or the isoprene block(s) have reached the desired level of residual unsaturation.

The present invention further relates to embodiments in which either the isoprene or butadiene block(s) molecular weight(s) are chosen. According to yet another embodiment both the isoprene and the butadiene block(s) molecular weights are chosen and the microstructure adapted such that the time required to hydrogenate the butadiene and isoprene blocks is substantially the same.

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種選擇性氫化嵌段共聚物之方法，該嵌段共聚物具有至少一種具有 1, 2-丁二烯含量 30 至 70 重量%之丁二烯聚合嵌段和至少一種具有 1, 2-異戊間二烯含量大於 80 重量%之異戊間二烯聚合嵌段，其係使用以不同速率氫化異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段之氫化催化劑進行，該方法包括：

(a1) 選擇所需聚合物分子量及異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中所需殘留不飽和度，並決定丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段的分子量，使得丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段使用氫化催化劑氫化達到所需殘留不飽和度的時間實質上相同，或

(a2) 選擇丁二烯嵌段的所需分子量及異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中所需殘留不飽和度，並決定異戊間二烯嵌段的分子量，使得氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度的時間實質上相同，或

(a3) 選擇異戊間二烯嵌段所需的分子量及異戊間二烯嵌段和丁二烯嵌段中所需殘留不飽和度，並決定丁二烯嵌段的分子量，使得氫化丁二烯嵌段和異戊間二烯嵌段達到所需殘留不飽和度的時間實質上相同；

(b) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯，以形成任一步驟(a)所決定的具有分子量低於 10,000 或自 10,000 至 200,000 之嵌段共聚物；以及

六、申請專利範圍

(c) 使用氫化催化劑選擇性氫化嵌段共聚物，直到丁二烯嵌段和/或異戊間二烯嵌段達到所需要的殘留不飽和度，其中丁二烯嵌段中所需的殘留不飽和度之量為每克嵌段共聚物 0.2 至 0.5 毫當量，且其中異戊間二烯嵌段中所需的殘留不飽和度之量為每克嵌段共聚物 1.6 至 2.2 毫當量。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中嵌段共聚物具有至少一種含 1,4-聚丁二烯和 1,2-聚丁二烯的丁二烯聚合嵌段，及至少一種含 1,4-聚異戊間二烯和 3,4-聚異戊間二烯的異戊間二烯共聚嵌段，其係使用以不同速率氫化 1,4-聚丁二烯和 1,2-聚丁二烯；以不同速率氫化 1,4-聚丁二烯和 1,4-聚異戊間二烯，及視需要以不同速率氫化 1,4-聚異戊間二烯和 3,4-聚異戊間二烯之氫化催化劑進行。
3. 一種生產氫化嵌段共聚物之方法，該嵌段共聚物具有至少一種聚丁二烯嵌段和至少一種聚異戊間二烯嵌段，聚異戊間二烯嵌段中具有指定數量的殘留不飽和度，且在氫化催化劑參與下的氫化逗留時間最小，其方法包括：
 - a) 決定使用氫化催化劑時 1,2-丁二烯對 1,4-丁二烯的平均相對速率(S1)及 1,4-丁二烯對 1,4-異戊間二烯的相對平均速率(S2)，包括測定該速率是否隨轉化率增加而

六、申請專利範圍

有重大變化，

- b) 選擇所需聚丁二烯嵌段的殘留不飽和度(RU_{Bd})，
- c) 選擇所需聚異戊間二烯嵌段的殘留不飽和度(RU_{IP})，藉以界定所需總殘留不飽和度(RU_{Tot})，
- d) 選擇所需總聚合物分子量或所需丁二烯嵌段分子量，
- e) 用下列公式決定聚異戊間二烯嵌段與聚丁二烯嵌段的相對分子量之比：

$$RU_{Tot} = 1000 \{ [F_{Bd} ((1-V_{12})(1-14BdC) + V_{12} (1-14BdC)^{S1})] / 54 + [F_{IP} (1-14BdC)^{1/S2}] / 68 \}$$

其中 F_{Bd} 為聚丁二烯在聚合物中的重量分數， F_{IP} 為聚異戊間二烯在聚合物中的重量分數， $V_{1,2}$ 為 1,2-丁二烯基體在聚丁二烯嵌段中的重量分數，而 1,4BdC 為氫化之 1,4-丁二烯的重量分數，從而界定了總聚合物分子量以及聚丁二烯和聚異戊間二烯嵌段的分子量，

f) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯，形成具有步驟(e)決定嵌段分子量的嵌段共聚物，以及

g) 氫化嵌段共聚物達到所需聚丁二烯的殘留不飽和度。

4. 一種使用氫化催化劑生產具有至少一種聚丁二烯嵌段和至少一種聚異戊間二烯嵌段的氫化嵌段共聚物之方法，該聚異戊間二烯嵌段具有指定量的殘留不飽和

六、申請專利範圍

度，其中當 1,4-丁二烯對 1,4-異戊間二烯的氫化相對速率隨 1,4-丁二烯轉化增加而變化時，氫化逗留時間最少，該方法包括：

a) 決定使用氫化催化劑時 1,2-丁二烯對 1,4-丁二烯的氫化平均相對速率(S1)以及 1,4-丁二烯對 1,4-異戊間二烯的相對平均速率(S2, S2')，包括速率是否隨轉化率增加而有明顯變化，

b) 選擇所需聚丁二烯嵌段的殘留不飽和度(RU_{Bd})，

c) 選擇所需聚異戊間二烯嵌段的殘留不飽和度(RU_{IP})，藉以界定所需總殘留不飽和度(RU_{Tot})，

d) 選擇所需總聚合物分子量或所需丁二烯嵌段分子量，

e) 用下列公式界定聚異戊間二烯嵌段對聚丁二烯嵌段聚合物的相對分子量之比：

$$RU_{Tot} = [1 - (14BdC - X)/(1 - X)]^{1/S2'} \times 1000 \{ [F_{IP}(1 - X)^{1/S2}] / 68 \} + [1 - (14BdC - X)/(1 - X)] \times 1000 \{ [F_{bd}((1 - V_{12})(1 - X) + V_{12}(1 - X)^{S1})] / 54 \}$$

其中 X 為 S2 選擇性變化至 S2' 時 1,4Bd 轉化的程度，F_{Bd} 為聚丁二烯在聚合物中的重量分數，F_{IP} 為聚異戊間二烯在聚合物中的重量分數，V_{1,2} 為 1,2-丁二烯在聚丁二烯嵌段中的重量分數，1,4BdC 為氫化之 1,4-丁二烯的重量分數，從而界定了總聚合物分子量以及聚丁二

六、申請專利範圍

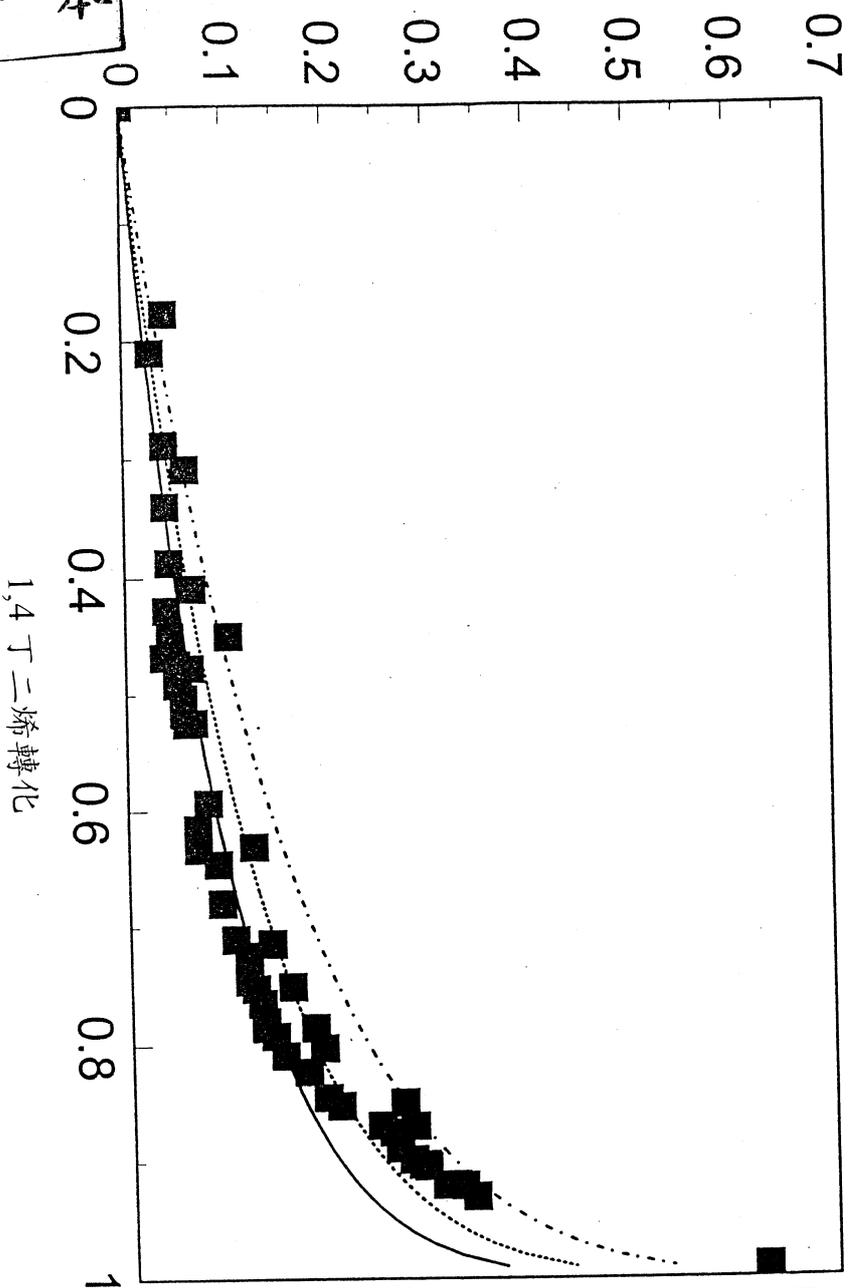
烯嵌段和聚異戊間二烯嵌段的分子量，

f) 陰離子聚合丁二烯和異戊間二烯，形成具有步驟(e)所決定嵌段分子量的嵌段共聚物，以及

g) 氫化嵌段共聚物達到所需聚丁二烯的殘留不飽和度。

公告本

1,4 異戊間二烯轉化



1,4 丁二烯轉化

實例 1 聚合物

■ $k_{b1,4}/k_{i1,4} = 10$

— $k_{b1,4}/k_{i1,4} = 8$

..... $k_{b1,4}/k_{i1,4} = 6$

圖 1