

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：95147769

※申請日期：95.12.20

※IPC 分類：C08C19/08, 2006.01
C08F8/50, 2006.01
C08J3/28, 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

具有窄分子量分佈之合成橡膠，其用途及製法

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

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 061 627.5

☐ 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，係用以製造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之合成橡膠(B)。製備方法包含以超音波處理合成橡膠，其中所生成的合成橡膠(B)具有比所用的合成橡膠(A)更低的重均分子量(M_w)。所生成的合成橡膠(B)具有透過擠壓方法或注射成型方法處理之極佳適合性。

六、英文發明摘要：

A novel process is used to prepare synthetic 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 synthetic rubber with ultrasound, where the resultant synthetic rubber (B) has a lower weight-average molecular weight (M_w) than the synthetic rubber (A) used. The resultant synthetic rubber (B) has excellent suitability for the processing via extruder 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】

本發明關於一種製備具有窄分子量分佈之低分子量合成橡膠，係透過超音波處理具有寬廣分子量分佈之個別化學結構之起始材料。

【先前技術】

具有非常廣泛類型之不同化學結構之合成橡膠係透過多種聚合方法及處理方法製備。請參照 Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, VCH Weinheim, 1993, 第 A23 冊, 第 239 頁以下, 以及此中引用的參考文獻。

大部分此等合成橡膠的共同特徵在於具有高分子量及寬廣的分子量分佈。此寬廣的分子量分佈係為一事實的結果, 即大部分合成橡膠係於自由基聚合方法中製得, 通常提供多分散性指數 $D=M_w/M_n$ (其中 M_w 為重均分子量, 且為 M_n 為數均分子量) 大於 1.5, 並且甚至在乳液橡膠之情況下為大於 3.0。多分散性指數 D (測定方法: 透過凝膠滲透層析 (GPC) 對著聚苯乙烯相當物測定) 提供有關分子量分佈之資訊。

於溶液中之陰離子型聚合反應理論上提供較窄的分子量分佈, 此中之通常多分散性指數 D 僅略高於 1.0, 商業上獲得之聚合物 (例如溶液苯乙烯-丁二烯橡膠 (LSBR)) 的多分散性指數通常約為數值 $D=2.0$ 。然而, 此方法僅適用於少數具有不同化學結構之不同的合成橡膠。

已知為 "活性基團聚合反應" 之方法 (實質上於近十年

來發展)係意欲透過自由基引發方法製備窄分佈的聚合物。然而，除若干例外之外，仍無此技術之商業應用，該技術相較於標準方法而言是複雜的。目前先前技藝之概廓係由 Matyjaszewski(Advances in Polymer Science, 第 159 冊, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002, 第 2-166 頁)所提供。

於橡膠領域中，製自窄分佈聚合物之模製物具有較佳的性質概括(當相較於習知元件時)。此可歸因於具有較少數已知為鬆散端之更均勻的網絡。當使用陰離子技術製備之窄分佈溶液 SBR 相較於由自由基聚合反應之對應的產物(乳液 SBR)時，此現象特別地顯著。

【發明內容】

因此，本發明的目的為提供一種可製備具有較窄分子量分佈或分別具有比迄今已知的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合成橡膠的方法。

令人驚訝地，頃發現合成橡膠的分子量可有利地透過超音波作用降解，並且可能提供亦具有明顯較窄的分子量分佈之減少分子量，因而具有比於許多情形下透過聚合方法所可能者更小的多分散性指數之合成橡膠。

因此，本發明提供一種製備合成橡膠之方法，其特徵在於合成橡膠(A)係暴露於超音波之作用，其中所生成的合成橡膠(B)具有比合成橡膠(A)更低的重均分子量 M_w 。

本發明使用合成橡膠(A)作為起始材料。適合的材料的實例為：

NBR	丁二烯-丙烯腈共聚物或三元聚合物形式之腈橡膠，
HNBR	氫化丁二烯-丙烯腈共聚物或三元聚合物形式之部分或完全氫化的腈橡膠，
XNBR	羧化腈橡膠，
HXNBR	部分或完全氫化的羧化腈橡膠，
EVM	乙烯-醋酸乙烯基酯共聚物，
EPDM	乙烯-丙烯-二烯共聚物，
ESBR	苯乙烯-丁二烯共聚物，
CR	聚氯丁二烯，
BR	聚丁二烯，
ACM	丙烯酸酯橡膠，
FKM	氟橡膠，
IIR	異丁烯-異戊二烯共聚物，通常具有異戊二烯含量為 0.5 至 10 重量%，
BIIR	溴化異丁烯-異戊二烯共聚物，通常具有溴含量為 0.1 至 10 重量%，
CIIR	氯化異丁烯-異戊二烯共聚物，通常具有氯含量為 0.1 至 10 重量%，
ABR	丁二烯-丙烯酸 C ₁₋₄ 烷酯共聚物，
IR	聚異戊二烯，
X-SBR	羧化苯乙烯-丁二烯共聚物，
EAM	乙烯-丙烯酸酯共聚物，
CO 及 ECO	表氯醇橡膠，
Q	矽酮橡膠，

AU	聚酯胺基甲酸酯聚合物，
EU	聚醚胺基甲酸酯聚合物，
ENR	環氧化的天然橡膠或其混合物。

腈橡膠(NBR)

為了本案之目的，腈橡膠(已知亦縮寫為術語 NBR)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。

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。

特佳的腈橡膠係經由以單體丙烯腈和 1,3-丁二烯為基底之共聚物所提供。

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、丙烯酸及甲基丙烯酸。 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 -不飽和羧酸之特佳的烷酯為丙烯酸甲酯、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。 α,β -不飽和羧酸之特佳的烷氧基烷酯為(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯。亦可使用上述之烷酯與烷氧基烷酯(例如呈上述形式)之混合物。

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%。

倘若腈橡膠具有羧基基團，亦可使用術語 XNBR。

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)。

其他可用於本發明目的之腈橡膠係於市面上有售，例如以商標 Perbuna[®]及 Krynac[®](自朗盛德意志有限公司)之產品系列之產品。

氫化腈橡膠(HNBR)

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，或其酯類或鹽胺類。較佳的 α,β -不飽和單羧酸或二羧酸為反丁烯二酸、馬來酸、丙烯酸及甲基丙烯酸。 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

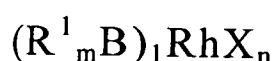
分率可廣泛地改變。以全部聚合物為基準，共軛二烯的比率或其全部通常係在 40 至 90 重量%之範圍內，較佳係在 55 至 75 重量%之範圍內。以全部聚合物為基準， α,β -不飽和腈的分率或其全部通常係在 10 至 60 重量%之範圍內，較佳係在 25 至 45 重量%之範圍內。於每一例中之單體的分率合計為 100 重量%。以全部聚合物為基準，額外的單體之存在量為在 0.1 至 40 重量%之範圍內，較佳係在 1 至 30 重量%之範圍內。於本例中，共軛二烯與 α,β -不飽和腈的對應分率分別透過額外單體的分率取代，並且於此中每一例之全部單體的分率合計為 100 重量%。

倘若氫化腈橡膠具有羧基基團，亦可使用術語 HXNBR。

首先，腈橡膠(NBR)係透過上述單體之聚合反應製備。用於提供氫化腈橡膠之腈橡膠的氫化反應接著可發生。此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($(PPh_3)_3RhCl$)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。銻或鈦通常用作觸媒，但亦可能使用鉑、銻、鈹、銻、鈺、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^1 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、硫或亞碲基團 $S=O$ ，

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(二甲基亞碲)銨(III)以及具式 $((C_6H_5)_3P)_4RhH$ 之氫化四(三苯基磷)銨，以及三苯基磷部分由三環己基磷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 $R^1_m B$ 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。三苯基磷為較佳的共觸媒。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之雙鍵為基準。

用作本發明起始材料之氫化腈橡膠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。

此類型氫化腈橡膠係於市面上有售。氫化腈橡膠的實例為具有丙烯腈含量在 20 至 50 重量%範圍內之完全和部分氫化的腈橡膠(自朗盛德意志有限公司之 Therban[®]系列以及自 Nippon Zeon Corporation 之 Zetpol[®]系列)。氫化丁二烯-丙烯腈-丙烯酸酯聚合物的實例為自朗盛德意志有限公司之 Therban[®]LT 系列，例如 Therban[®]LT 2157 以及 Therban[®]VP KA 8882。羧化氫化腈橡膠的實例為自朗盛德意志有限公司之 Therban[®]XT 系列。具有低 Mooney 黏度且因而具有改良的可加工性之氫化腈橡膠的實例為來自 Therban[®]AT 系列之產品，例如 Therban AT VP KA 8966。

乙烯-醋酸乙烯基酯共聚物(EVM)

本發明方法亦可使用以乙烯和醋酸乙烯基酯單體為基底之乙烯-醋酸乙烯基酯共聚物。

可用於本發明目的之乙烯-醋酸乙烯基酯共聚物係於市面上有售，例如以商標 Levapren[®]及 Levamelt[®](自朗盛德意志有限公司)之產品系列之產品，或可經由熟習本技藝之人士熟悉的方法製備。

EPDM 橡膠

EPDM 橡膠為透過乙烯與相當大分率的丙烯以及若干重量%之具有二烯結構的第三單體之三元聚合反應製備之聚合物。此中之二烯單體提供任一接續的硫化作用所需之雙鍵。主要使用的二烯單體為順,順-1,5-環辛二烯(COD)、外-二環戊二烯(DCP)、內-二環戊二烯(EDCP)、1,4-己二烯(HX)以及 5-乙烯-2-冰片烯(ENB)。

可用於本發明目的之 EPDM 橡膠係於市面上有售，例如以商標 Buna EP[®](自朗盛德意志有限公司)之產品系列之產品，或可經由熟習本技藝之人士熟悉的方法製備。

乳液苯乙烯-丁二烯橡膠(ESBR)

此通常涉及由單體苯乙烯和丁二烯所組成之共聚物。材料係透過水中之乳液聚合反應，於低溫下透過氧化還原引發劑引發或於相對高溫下透過過硫酸鹽引發而製備。使用剛製得的乳膠或者經處理以提供固態橡膠。ESBR 的莫耳質量係在約 250,000 至 800,000 克/莫耳之範圍內。

可用於本發明目的之乳液苯乙烯-丁二烯橡膠係於市面上有售，例如以商標 Krynol[®]及 Krylene[®](自朗盛德意志有限公司)之產品系列之產品，或可經由熟習本技藝之人士熟悉的方法製備。

氯丁二烯橡膠(CR)

氯丁二烯橡膠(CR)涉及以氯丁二烯(氯-1,3-丁二烯)為基底之聚合物，此等係於工業上透過乳液聚合反應製備。

CR 之製備不僅可使用氯丁二烯，亦可使用一或多種其他單體。

可用於本發明目的之氯丁二烯橡膠(CR)係於市面上有售，例如以商標 Baypren[®](自朗盛德意志有限公司)之產品系列之產品，或可經由熟習本技藝之人士熟悉的方法製備。

聚丁二烯橡膠(BR)

此涉及聚(1,3-丁二烯)，一種以 1,3-丁二烯為基底之聚合物。

丙烯酸酯橡膠(ACM)

丙烯酸酯橡膠涉及透過乳液中之自由基途徑製備且由丙烯酸乙酯與其他丙烯酸酯(例如丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-烷氧基乙酯或其他丙烯酸酯)組成之共聚物，其中少部分於硫化作用活化之基團係合併於聚合物中。

可用於本發明目的之 ACM 橡膠係於市面上有售，例如以商標 Hy Temp[®]/Nipol[®](自 Nippon Zeon Chemicals)之產品系列之產品，或可經由熟習本技藝之人士熟悉的方法製備。

氟橡膠(FKM)

此等涉及透過氟化乙烯單體與氟化乙烯基單體及必要時其他單體(其中帶有於硫化作用活化之基團)之乳液中之自由基途徑製備之共聚物。

可用於本發明目的之 FKM 橡膠係於市面上有售，例如以商標 Viton[®](自 DuPont des Nermour)之產品系列之產

品，或可經由熟習本技藝之人士熟悉的方法製備。

IIR 及鹵基 IIR(BIIR 及 CIIR)

丁基橡膠(IIR)係為異丁烯與少部分異戊二烯所組成之共聚物。其係透過陽離子型聚合方法製備。鹵丁基橡膠(BIIR 及 CIIR)係透過其與元素氯或溴之反應製備。

可用於本發明目的之丁基橡膠及鹵丁基橡膠係於市面上有售，例如以商標 Lanxess Butyl 及 Lanxess Chlorobutyl 及分別為 Lanxess Bromobutyl(自朗盛德意志有限公司)之產品系列之產品，或可經由熟習本技藝之人士熟悉的方法製備。

熟習本技藝之人士可發現透過文獻中(例如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie[有機化學的方法]，第 14/1 卷，George Thieme-Verlag Stuttgart 1961)對應單體的聚合反應製備所有上述的合成橡膠(A)之進一步細節。

用作本發明起始材料之合成橡膠(A)(例如以上所述者)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。

用於本發明之合成橡膠(A)的 Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)係在 40 至 130 之範圍內，較佳為 45 至 75，特佳

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合成橡膠(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。

超音波對合成(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)。導致分子量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個別橡膠之溶劑，實

例為二氯甲烷、苯、甲苯、環己烷及其他。

於溶劑中之合成橡膠(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%之合成橡膠(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合成橡膠(A)之混合物，並且使其暴露於超音波處理。因此，接著可製得合成橡膠(B)之混合物。

於本發明方法中製得之合成橡膠(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。

本發明進一步提供選自由腈橡膠(NBR)、氫化腈橡膠(HNBR)、乙烯-醋酸乙烯基酯共聚物(EVM)、EPDM 橡膠、乳液苯乙烯-丁二烯橡膠(ESBR)、氯丁二烯橡膠(CR)、聚丁二烯橡膠(BR)、丙烯酸酯橡膠(ACM)、氟橡膠(FKM)、IIR 及鹵基 IIR(較佳為 BIIR 及 CIIR)所組成之群之合成橡膠，其具有多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 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合成橡膠(B)具有比所用的合成橡膠(A)更低的重均分子量 M_w 。合成橡膠(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合成橡膠(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，當相較於製自聚合方法之合成橡膠時，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合成橡膠。其顯示所用的合成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合成橡膠具有極佳的可加工性。

因此，本發明提供本發明之合成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。

本發明進一步提供由選自上述族群之合成橡膠製得之模製物。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選自上述族群之本發明合成橡膠，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。

亦可能使用本發明製備的合成橡膠於製造輪胎。

【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 差示折射移、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。

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 1-3 (腈橡膠(NBR)，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%具有不同丙烯腈含量之 NBR(實施例 1: Perbuna[®] 1846; 實施例 2: Perbuna[®] 3431; 實施例 3: Krynac[®] 4975F; 全部為來自朗盛德意志有限公司之市售產品)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：Perbunan[®] 1846

(Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C) 45MU，丙烯腈含量 18 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)	111,000	348,000	3.2
1	89,000	144,000	1.6
2	81,000	121,000	1.5
3	74,000	106,000	1.4

表 2：Perbunan[®] 3431

(Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C) 30MU，丙烯腈含量 34 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)	74,000	239,000	3.2
1	58,000	97,000	1.7
2	51,000	78,000	1.5
3	46,000	68,000	1.5

表 3：Krynac[®] 4975F

(Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C) 70MU，丙烯腈含量 49 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)	80,000	193,000	2.4
1	62,000	94,000	1.5
2	54,000	83,000	1.5
3	51,000	75,000	1.5

實施例 4：乳液苯乙烯-丁二烯橡膠(ESBR)

類似實施例 1 處理 160 克 1 重量% ESBR(Krylene[®] 1500，苯乙烯含量 23.5 重量%，Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C) 為 55 MU，來自朗盛德意志有限公司之市售產品)於甲苯中之溶液。結果顯示於表 4 中

表 4：

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)	151,000	446,000	2.9
1	93,000	145,000	1.6
2	85,000	120,000	1.4
3	75,000	106,000	1.4

實施例 5：乳液苯乙烯-丁二烯橡膠(ESBR)

類似實施例 1 處理 160 克 1 重量% ESBR(油增量的 ESBR 橡膠之聚合物部分 Krynol[®] 1721，苯乙烯含量 40 重

量%，Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)為 110 MU，來自朗盛德意志有限公司之市售產品)於甲苯中之溶液。結果顯示於表 5 中

表 5：

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)	211,000	756,000	3.6
1	114,000	165,000	1.4
2	91,000	127,000	1.4
3	81,000	111,000	1.4

實施例 6：氯丁二烯橡膠(CR)

類似實施例 1 處理 160 克 1 重量% CR 橡膠(Baypren[®] 230，Mooney 黏度(ML 1+4 @100°C)為 102 MU，來自朗盛德意志有限公司之市售產品)於甲苯中之溶液。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)	265,000	765,000	2.9
1	101,000	136,000	1.3
2	84,000	109,000	1.3
3	74,000	97,000	1.3

實施例 7：乙烯-醋酸乙基酯橡膠(EVM)

類似實施例 1 處理 160 克 1 重量% EVM 橡膠 (Levapren[®] 700 HV, Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C) 為 27 MU, 來自朗盛德意志有限公司之市售產品) 於甲苯中之溶液。結果顯示於表 7 中

表 7 :

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)	87,000	314,000	3.6
1	81,000	132,000	1.6
2	60,000	103,000	1.7
3	60,000	93,000	1.5

實施例 8-12：氫化腈橡膠(HNBR)；(批次程序)

實施例 8：

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 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 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
1	68,000	126,000	1.9
2	61,000	104,000	1.7
3	56,000	91,000	1.6

實施例 9：

使用與實施例 8 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 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	67,000	116,000	1.7
2	59,000	93,000	1.6
3	55,000	81,000	1.5

實施例 10-12 (批次程序)

於音波照射溫度 40°C 下使用與實施例 8 相同裝置設定，針對強度 1 重量%(實施例 10)、3 重量%(實施例 11)及 5 重量%(實施例 12)之 Therban[®] 3446 的溶液。結果顯示於表 10-12 中。

表 10：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	113,500	1.7
3	64,400	101,000	1.6

表 11：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 12：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 13：氫化腈橡膠(HNBR)；(循環程序)

使用與實施例 8 相同裝置設定，並且使用音波照射溫度 30℃，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 13 中。

表 13：

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 14：氫化腈橡膠(HNBR)；(循環程序)

使用與實施例 13 相同裝置設定，並且使用與實施例 13 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 14 中。

表 14：

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 15 氫化腈橡膠(HNBR)；(單槽連續程序)

使用與實施例 8 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 15 中。

表 15：

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 16 氫化腈橡膠(HNBR)；(具有 6 個槽之連續程序之

模擬)

使用與實施例 8 相同裝置設定，並且使用音波照射溫度 30℃，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 16 中。

表 16：

循環數	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

101年11月30日修正頁(本)
對線

專利申請案第 95147769 號
ROC Patent Application No. 95147769
修正之申請專利範圍中文替換本 - 附件(三)
Amended Claims in Chinese - Encl. (III)
(民國 101 年 11 月 30 日送呈)
(Submitted on November 30, 2012)

十、申請專利範圍：

1. 一種製備合成橡膠(B)之方法，其包含合成橡膠(A)係暴露於超音波之作用，其中所生成的合成橡膠(B)具有比合成橡膠(A)更低的重均分子量(M_w)，其中經由超音波之能量輸入係透過浸漬音極於該合成橡膠(A)於溶劑中之溶液中而進行。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用的該合成橡膠(A)包含 BR(聚丁二烯)、ABR(丁二烯-丙烯酸 C_{1-4} 烷酯共聚合物)、IR(聚異戊二烯)、SBR(無規苯乙烯-丁二烯共聚合物)、X-SBR(羧化苯乙烯-丁二烯共聚合物)、FKM(氟橡膠)、ACM(丙烯酸酯橡膠)、NBR(腈橡膠)、HNBR(部分或完全氫化的腈橡膠)、XNBR(羧化腈橡膠)、HXNBR(部分或完全氫化的羧化腈橡膠)、CR(聚氯丁二烯)、IIR(異丁烯-異戊二烯共聚合物)、BIIR(溴化異丁烯-異戊二烯共聚合物)、CIIR(氯化異丁烯-異戊二烯共聚合物)、EPDM(乙烯-丙烯-二烯共聚物)、EAM(乙烯-丙烯酸酯共聚合物)、EVM(乙烯-醋酸乙烯基酯共聚合物)、CO 及 ECO(表氯醇橡膠)、Q(矽酮橡膠)、AU(聚酯胺基甲酸酯聚合物)、EU(聚醚胺基甲酸酯聚合物)、ENR(環氧化的天然橡膠)或其混合物。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該合成橡膠(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 1 或 2 項之方法，其中該合成橡膠(A)具有重均分子量 M_w 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 1 或 2 項之方法，其中該合成橡膠(A)具有重均分子量 M_w 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 1 或 2 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 1 或 2 項之方法，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，其中用於該合成(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 -30 至 100°C 內進行。
 12. 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。
 13. 一種合成橡膠，係選自由腈橡膠(NBR)、氫化腈橡膠(HNBR)、乙烯-醋酸乙烯基酯共聚物(EVM)、EPDM 橡膠、乳液苯乙烯-丁二烯橡膠(ESBR)、氯丁二烯橡膠(CR)、聚丁二烯橡膠(BR)、丙烯酸酯橡膠(ACM)、氟橡膠(FKM)、IIR 及鹵基 IIR 所組成之群，其具有多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 小於或等於 2，其具有重均分子量 M_w 在 30,000 至 150,000 之範圍內。

- 14.如申請專利範圍第 13 項之合成橡膠，其中該鹵基 IIR 為 BIIR 及 CIIR。
- 15.如申請專利範圍第 13 項之合成橡膠，其中該多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 為小於 1.9。
- 16.如申請專利範圍第 13 項之合成橡膠，其中該多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 為小於 1.7。
- 17.如申請專利範圍第 13 項之合成橡膠，其中該多分散性指數 $D=M_w/M_n$ 大於 1 且小於 2.0。
- 18.如申請專利範圍第 13 項之合成橡膠，其 Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C)係在 1 至 50 之範圍內。
- 19.如申請專利範圍第 13 項之合成橡膠，其 Mooney 黏度 (ML 1+4 @100°C)係在 10 至 40 之範圍內。
- 20.一種製造模製物之方法，其包含施用擠壓法或注射成型法於如申請專利範圍第 13 項之合成橡膠。
- 21.如申請專利範圍第 20 項之方法，係用以製造襯墊、軟管、阻尼元件、定子或電纜外被。
- 22.一種模製物，其包含如申請專利範圍第 13 項中之合成橡膠。
- 23.一種製造輪胎之方法，其藉由使用輪胎成形方法序列於如申請專利範圍第 13 項之合成橡膠。
- 24.一種輪胎，其包含如申請專利範圍第 13 項之合成橡膠。