



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103459431 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201280016169. 5

(22) 申请日 2012. 05. 11

(30) 优先权数据

2011-119647 2011. 05. 27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/062137 2012. 05. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/165120 JA 2012. 12. 06

(73) 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 荒木祥文 笹谷荣治 涩谷健太

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 李洋

(51) Int. Cl.

C08C 19/02 (2006. 01)

C08F 4/48 (2006. 01)

C08F 212/02 (2006. 01)

C08F 236/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101384631 A, 2009. 03. 11, 全文.

CN 101501090 A, 2009. 08. 05, 全文.

JP 特开 2001-240636 A, 2001. 09. 04, 全文.

审查员 李颀

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

氢化共轭二烯系共聚物的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题是提供一种氢化共轭二烯系共聚物的制造方法, 其中, 在聚合工序中可制作共轭二烯嵌段部分的乙烯基键含量高、分子量分布窄的共轭二烯系共聚物, 并且, 在氢化工序中氢化速度快、生产率优异。本发明的解决手段是一种氢化共轭二烯系共聚物的制造方法, 该方法具有使用由有机锂化合物构成的引发剂使共轭二烯系单体与乙烯基芳香族单体共聚的聚合工序、以及对由上述聚合工序得到的共轭二烯系共聚物进行氢化的氢化工序, 在上述聚合工序中, 使上述有机锂化合物、具有2个以上氧原子的醚系化合物 (A) 和碱金属醇盐 (B) 以下述摩尔比共存: (A)/有机锂化合物为0. 2以上且小于3. 0, (B)/有机锂化合物为0. 01 以上且0. 3 以下。

1. 一种氢化共轭二烯系共聚物的制造方法,该方法具有:

聚合工序,使用由有机锂化合物构成的引发剂使共轭二烯系单体与乙烯基芳香族单体共聚;和

氢化工序,对由所述聚合工序得到的共轭二烯系共聚物进行氢化,

在所述聚合工序中,使所述有机锂化合物、具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A)、和碱金属醇盐 (B) 以下述摩尔比共存:

(A)/ 有机锂化合物为 0.2 以上且小于 3.0,

(B)/ 有机锂化合物为 0.01 以上且 0.3 以下,

所述碱金属醇盐 (B) 为具有碳原子数为 2 ~ 12 的烷基的钠醇盐、锂醇盐、钾醇盐。

2. 如权利要求 1 所述的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法,其中,在所述聚合工序中,使碱金属醇盐 (B)/ 具有 2 个以上氧原子的醚化合物 (A) 的摩尔比为 0.01 以上且 0.1 以下。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法,其中,所述具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A) 为二醇二烷基醚或 2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法,其中,所述碱金属醇盐 (B) 的碱金属为钠或钾。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法,其中,在所述氢化工序中,使用二茂钛化合物作为氢化催化剂。

氢化共轭二烯系共聚物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氢化共轭二烯系共聚物的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,由共轭二烯系单体和乙烯基芳香族系单体构成的苯乙烯系嵌段共聚物即使不进行硫化,常温下也具有与硫化的天然橡胶或合成橡胶同样的弹性,且高温下也具有与热塑性树脂同样优异的加工性,因此,其广泛用于鞋类、塑料改性材、沥青改性材、粘接材等领域、家庭用制品、家电 / 工业部件等的包装材料、玩具等。

[0003] 并且,上述苯乙烯系嵌段共聚物的氢化物具有优异的耐候性、耐热性,因此,除上述的用途领域以外,在汽车部件和医疗器具等方面也得到广泛实用化。

[0004] 特别是对于共轭二烯部的乙烯基键含量高的氢化苯乙烯系共聚物,由于其与聚丙烯的相容性高,因此,被用作聚丙烯的改性材,它们组合物用于各种用途中。

[0005] 例如,在专利文献 1 中公开了氢化嵌段共聚物与聚丙烯树脂的组合物,所述氢化嵌段共聚物是对具有由乙烯基芳香族烃构成的嵌段和二烯部的乙烯基键含量为 62% 以上的嵌段的共聚物进行氢化而得到的。

[0006] 但是,通常为了如引用文献 1 记载的嵌段共聚物那样使共轭二烯部的乙烯基键含量高,需要在低温且长时间下进行聚合的工序,存在生产率差这样的问题。

[0007] 为了解决用于实现该高乙烯基键含量的聚合时间的问题,专利文献 2 中提出了下述非氢化共聚物的制造方法:在聚合工序中,使用二烷基醚和碱性有机化合物,且将它们的摩尔比设定成碱性有机化合物 / 有机锂化合物为 0.5 摩尔以上。

[0008] 另外,在专利文献 3 中提出了下述非氢化共聚物的制造方法:在聚合工序中,使用极性调整剂、Na 醇盐和有机锂化合物,且将它们的摩尔比设定成 Na 醇盐 / 极性调整剂为 0.1 ~ 10、Na 醇盐 / 有机锂化合物为 0.1 ~ 10 的范围。

[0009] 并且,在专利文献 4 中,提出了下述非氢化共聚物的制造方法:在聚合工序中,使用极性剂、金属盐和有机锂化合物,且将它们的摩尔比设定成极性剂 / 有机锂化合物为 3 以上、金属盐 / 有机锂化合物为 0.01 ~ 2 的范围、金属盐 / 极性剂为 0.001 ~ 0.5 的范围。

[0010] 另一方面,为了得到氢化共聚物,从经济性的方面出发,进一步提高氢化速度成为大课题。

[0011] 鉴于该课题,专利文献 5 中提出了下述氢化共聚物的制造方法:在聚合工序中,使叔胺化合物与钠醇盐共存,使其后的氢化工序的速度提高。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献 1:国际公开第 00/15681 号小册子

[0015] 专利文献 2:日本特表 2006-500435 号公报

[0016] 专利文献 3:日本特开平 09-132609 号公报

[0017] 专利文献 4:日本特表 2005-513172 号公报

[0018] 专利文献 5 : 国际公开第 2008/020476 号小册子

发明内容

[0019] 发明所要解决的课题

[0020] 但是, 上述的现有技术中提出的制造方法均有还应改善的余地。

[0021] 因此, 本发明的目的是提供一种制造氢化共轭二烯系共聚物的方法, 其中, 可制造出由共轭二烯系单体和乙烯基芳香族系单体的聚合得到的共聚物的共轭二烯嵌段部分的乙烯基键含量高、分子量分布窄的共聚物, 且在聚合工序后的氢化工序中, 氢化速度快、生产率也优异。

[0022] 解决课题的手段

[0023] 本发明人为了解决上述现有技术的问题进行了深入研究, 结果发现, 通过在聚合工序中使用聚合引发剂、特定的醚系化合物、和碱金属醇盐、且限定它们的摩尔比, 能够将上述课题同时解决, 从而完成了本发明。

[0024] 即, 本发明如下。

[0025] (1) 一种氢化共轭二烯系共聚物的制造方法, 该方法具有:

[0027] 使用由有机锂化合物构成的引发剂使共轭二烯系单体与乙烯基芳香族单体共聚的聚合工序; 和

[0028] 对由上述聚合工序得到的共轭二烯系共聚物进行氢化的氢化工序,

[0029] 在上述聚合工序中, 使上述有机锂化合物、具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A)、和碱金属醇盐 (B) 以下述摩尔比共存。

[0030] (A)/ 有机锂化合物为 0.2 以上且小于 3.0

[0031] (B)/ 有机锂化合物为 0.01 以上且 0.3 以下

[0032] (2) 如上述 (1) 所述的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法, 其中, 在上述聚合工序中, 使碱金属醇盐 (B)/ 具有 2 个以上氧原子的醚化合物 (A) 的摩尔比为 0.01 以上且 0.1 以下。

[0034] (3) 如上述 (1) 或 (2) 所述的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法, 其中, 上述具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A) 为二醇二烷基醚或 2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷。

[0036] (4) 如上述 (1) ~ (3) 任一项所述的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法, 其中, 上述碱金属醇盐 (B) 的碱金属为钠或钾。

[0038] (5) 如上述 (1) ~ (4) 任一项所述的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法, 其中, 在上述氢化工序中, 使用二茂钛化合物作为氢化催化剂。

[0040] 发明效果

[0041] 根据本发明, 可提供氢化共轭二烯系共聚物的制造方法, 其中, 在共轭二烯系单体与乙烯基芳香族系单体的聚合工序中, 可制造共轭二烯嵌段部分的乙烯基键含量高、分子量分布窄的共轭二烯系共聚物, 并且在其后的氢化工序中, 氢化速度快、生产率优异。

具体实施方式

[0042] 下面对于用于实施本发明的方式 (以下称为“本实施方式”) 进行详细说明。

[0043] 需要说明的是, 本发明不限于以下的实施方式, 可以在其要点的范围内进行各种

变形来实施。

[0044] (氢化共轭二烯系共聚物的制造方法)

[0045] 本实施方式的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法具有,

[0046] 使用由有机锂化合物构成的引发剂使共轭二烯系单体与乙烯基芳香族单体共聚的聚合工序;和

[0047] 对由上述聚合工序得到的共轭二烯系共聚物进行氢化的氢化工序,

[0048] 在上述聚合工序中,使上述有机锂化合物、具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A)、和碱金属醇盐 (B) 以下述摩尔比共存。

[0049] (A)/有机锂化合物为 0.2 以上且小于 3.0

[0050] (B)/有机锂化合物为 0.01 以上且 0.3 以下

[0051] (聚合工序)

[0052] 在聚合工序中,使用规定的溶剂,并使用由有机锂化合物构成的引发剂使共轭二烯系单体与乙烯基芳香族单体共聚。

[0053] 作为聚合方法,可以举出例如日本特公昭 36-19286 号公报、日本特公昭 43-17979 号公报、日本特公昭 46-32415 号公报、日本特公昭 49-36957 号公报、日本特公昭 48-2423 号公报、日本特公昭 48-4106 号公报、日本特公昭 56-28925 号公报、日本特开昭 59-166518 号公报、日本特开昭 60-186577 号公报等所记载的方法。

[0054] <共轭二烯单体>

[0055] 作为共轭二烯单体,可使用现有公知的材料,可以举出例如 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、1,3-庚二烯、1,3-己二烯等,但并不限于这些。这些共轭二烯单体可以仅单独使用一种,也可以两种以上合用。这些之中,优选 1,3-丁二烯、异戊二烯。

[0056] <乙烯基芳香族单体>

[0057] 作为乙烯基芳香族单体,可使用现有公知的材料,可以举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基乙苯、2-乙烯基萘、二乙烯基苯、二苯基乙烯等,但并不限于这些。这些乙烯基芳香族单体可仅单独使用一种,也可以两种以上合用。这些之中,优选苯乙烯。

[0058] <溶剂>

[0059] 作为在共轭二烯系共聚物的制造中使用的溶剂,可使用现有公知的材料,可以举出例如丁烷、戊烷、己烷、异戊烷、庚烷、辛烷、异辛烷等脂肪族烃;环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷等脂环式烃;苯、甲苯、乙苯、二甲苯等芳香族烃等各种烃溶剂,但并不限于这些。这些溶剂可以仅单独使用一种,也可以两种以上合用。

[0060] <由有机锂化合物构成的引发剂>

[0061] 由有机锂化合物构成的引发剂(以下有时记为有机锂化合物、有机 Li 化合物)为分子中键合有一个以上的锂原子的化合物,可以举出例如乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、六亚甲基锂、丁二烯基二锂、异戊二烯基二锂等,但并不限于这些。这些化合物可以仅单独使用一种,也可以两种以上合用。

[0062] 并且,有机锂化合物可以在共轭二烯系共聚物的聚合中途分二次以上添加。

[0063] <聚合温度、时间、气氛、压力>

[0064] 制造共轭二烯系共聚物时的聚合温度优选为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $30^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

[0065] 聚合所需的时间依条件而不同, 优选为 48 小时以内、更优选为 10 小时以内。

[0066] 聚合体系的气氛优选为氮气等惰性气体气氛。

[0067] 对于聚合压力, 只要是在足以在上述聚合温度范围将单体和溶剂维持于液相的压力的范围来进行聚合即可, 没有特别限定。

[0068] 另外, 聚合体系内优选不混入例如水、氧、二氧化碳等使催化剂和活性聚合物惰性化的杂质。

[0069] < 具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A) >

[0070] 在本实施方式中, 在共轭二烯系共聚物的聚合工序, 使用具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A) (以下有时仅记为 (A))、和后述的 (B) 碱金属醇盐 (以下有时仅记为 (B))。

[0071] 作为上述具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A), 可以举出例如 2, 2-二乙氧基丙烷、1, 2-二乙氧基丙烷、二氧六环、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、乙基乙二醇叔丁醚、乙基乙二醇丁醚、二甲氧基苯、三乙二醇二甲醚、1, 2, 3-三烷氧基苯、1, 2, 4-三烷氧基苯、双(2-四氢呋喃基)乙烷、2, 2-双(2-四氢呋喃基)丙烷、1, 1-双(2-四氢呋喃基)乙烷、2, 2-双(2-四氢呋喃基)丁烷、2, 2-双(5-甲基-2-四氢呋喃基)丙烷、2, 2-双(3, 4, 5-三甲基-2-四氢呋喃基)丙烷等四氢呋喃基链烷烃等, 但并不限于这些。

[0072] 这些可以单独使用, 也可以两种以上合用。

[0073] 作为具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A), 优选具有 2 个氧的醚系化合物。

[0074] 特别是, 更优选二醇二烷基醚或 2, 2-双(2-四氢呋喃基)丙烷。进一步, 这些化合物之中, 优选分子内显示对称性的结构, 在二醇二烷基醚中, 优选分子内的二个烷基种相同。

[0075] 更进一步优选 2, 2-双(2-四氢呋喃基)丙烷、乙二醇二烷基醚。

[0076] < 碱金属醇盐 (B) >

[0077] 共轭二烯系共聚物的聚合工序中使用的碱金属醇盐 (B) 是以通式 MOR (式中, M 为碱金属、R 为烷基) 表示的化合物。

[0078] 作为上述碱金属醇盐 (B) 的碱金属, 从乙烯基键合量高、分子量分布窄以及聚合速度快的方面出发, 优选为钠或钾。

[0079] 作为碱金属醇盐 (B), 虽并不限于以下物质, 但优选为具有碳原子数为 2 ~ 12 的烷基的钠醇盐、锂醇盐、钾醇盐, 更优选为具有碳原子数为 3 ~ 6 的烷基的钠醇盐、钾醇盐, 进一步优选为叔丁醇钠、叔戊醇钠、叔丁醇钾、叔戊醇钾。其中, 更进一步优选作为钠醇盐的叔丁醇钠、叔戊醇钠。

[0080] 本实施方式中, 在共轭二烯系单体与乙烯基芳香族系单体的聚合工序中, 使由有机锂化合物构成的引发剂、上述具有 2 个以上氧原子的醚化合物 (A)、和上述碱金属醇盐 (B) 以下述摩尔比共存。

[0081] 即, 设定具有 2 个以上氧原子的醚化合物 (A) / 有机锂化合物的摩尔比为 0.2 以上且小于 3.0, 设定碱金属醇盐 (B) / 有机锂化合物的摩尔比为 0.01 以上且 0.3 以下。

[0082] 从提高乙烯基键合量、提高聚合速度的方面考虑, 设定上述 (A) / 有机锂化合物为

0.2 以上,从使分子量分布窄、且得到高氢化活性的方面考虑,设定上述 (A)/有机锂化合物小于 3.0。

[0083] 并且,从提高乙烯基键含量、提高聚合速度的方面考虑,设定上述 (B)/有机锂化合物为 0.01 以上,从使分子量分布窄、且得到高氢化活性的方面考虑,设定上述 (B)/有机锂化合物为 0.3 以下。

[0084] 由此,可实现聚合速度的提高,能提高目标共轭二烯系共聚物的共轭二烯嵌段部分的乙烯基键含量,能使分子量分布窄,进一步可实现后述的氢化工序中的氢化速度的提高。

[0085] 对于聚合工序中的具有 2 个以上氧原子的醚化合物 (A)/有机锂化合物的摩尔比,从乙烯基键含量高和聚合速度快的方面出发,优选为 1.0 以上,从分子量分布窄和氢化活性高的方面出发,优选为 2.5 以下,更优选为 1.5 以上且 2.0 以下的范围。

[0086] 另外,对于碱金属醇盐 (B)/有机锂化合物的摩尔比,从乙烯基键含量高和聚合速度快的方面出发,优选为 0.02 以上,从分子量分布窄和氢化活性高的方面出发,优选为 0.2 以下,更优选为 0.03 以上且 0.1 以下,进一步优选为 0.03 以上且 0.08 以下。

[0087] 进一步,对于碱金属醇盐 (B)/具有 2 个以上氧原子的醚化合物 (A) 的摩尔比,从乙烯基键含量高和聚合速度快的方面出发,优选为 0.01 以上,从实现窄的分子量分布、且得到高氢化活性的方面考虑,优选为 0.1 以下,更优选为 0.015 以上且 0.09 以下,进一步优选为 0.02 以上且 0.09 以下,更进一步优选为 0.025 以上且 0.08 以下。

[0088] <共轭二烯系共聚物的嵌段结构>

[0089] 上述的聚合工序适合作为由以乙烯基芳香族单体为主体的嵌段和以氢化共轭二烯单体单元为主体的嵌段构成的嵌段共聚物的制造方法。

[0090] 作为共轭二烯系嵌段共聚物的结构,例如以下述的式 (1) ~ 式 (6) 表示。

[0091] $(a-b)_n \quad \cdot \cdot \cdot (1)$

[0092] $b-(a-b)_n \quad \cdot \cdot \cdot (2)$

[0093] $a-(b-a)_n \quad \cdot \cdot \cdot (3)$

[0094] $a-(b-a)_n-X \quad \cdot \cdot \cdot (4)$

[0095] $[(a-b)_k]_m-X \quad \cdot \cdot \cdot (5)$

[0096] $[(a-b)_k-a]_m-X \quad \cdot \cdot \cdot (6)$

[0097] 上述式 (1) ~ 式 (6) 中, a 表示以乙烯基芳香族单体单元为主体的嵌段, b 表示以共轭二烯单体单元为主体的嵌段。

[0098] 共轭二烯系嵌段共聚物中聚合物嵌段 a、b 存在 2 个以上时,各自的分子量和组成等结构可以相同,也可以不同。

[0099] 本说明书中,“为主体”是指,嵌段中含有 60 质量 % 以上该单体单元,优选含有 80 质量 % 以上,更优选含有 90 质量 % 以上,进一步优选含有 95 质量 % 以上。

[0100] 上述式 (1) ~ 式 (6) 中, X 表示例如四氯化硅、四氯化锡、环氧化大豆油、聚卤代烃化合物、羧酸酯化合物、聚乙烯基化合物、双酚型环氧化合物、烷氧基硅烷化合物、卤化硅烷化合物、酯系化合物等偶联剂的残基或多官能有机锂化合物等引发剂的残基。

[0101] m、n 和 k 表示 1 以上的整数,优选为 1 ~ 5 的整数。

[0102] 构成上述共轭二烯系嵌段共聚物的各嵌段的边界或最端部不一定需要清晰地区

分开。

[0103] 另外,对于各聚合物嵌段中的乙烯基芳香族单体单元的分布,只要是上述乙烯基芳香族化合物含量的范围就没有限定,可以均匀分布,也可以呈锥状、阶梯状、凸状或凹状分布。并且,聚合物嵌段中可以存在结晶部。各聚合物嵌段中可以共存 2 个以上的乙烯基芳香族化合物含量不同的链段。

[0104] 作为进行后述的氢化之前的、使构成共轭二烯系共聚物的共轭二烯部分中的乙烯基单元的分布呈离散分布的方法,可以举出例如聚合工序中添加乙烯基化剂的方法、改变聚合工序中的温度的方法等。

[0105] 通过本实施方式的制造方法得到的氢化共轭二烯系共聚物适合于丙烯改性,制作组合物时,在使用聚丙烯的情况下,从确保与该聚丙烯的相容性高的方面考虑,优选氢化工序前的共轭二烯系共聚物的共轭二烯单体单元中的平均乙烯基键合量为 62mol% 以上的氢化共轭二烯系共聚物。更优选平均乙烯基键合量为 69mol% 以上,进一步优选平均乙烯基键合量为 72mol% 以上。

[0106] 并且,从生产率的方面出发,优选平均乙烯基键合量为 95mol% 以下、更优选为 90mol% 以下、进一步优选为 85mol% 以下。

[0107] 对于后述的氢化后的、氢化共轭二烯系共聚物中的以乙烯基芳香族单体单元为主体的聚合物嵌段的含量,从目标氢化共轭二烯系共聚物的耐热性和拉伸强度方面出发,优选为 5 质量% 以上,从柔软性的方面出发,优选为 40 质量% 以下。更优选为 10 质量% ~ 30 质量% 的范围,进一步优选为 13 质量% ~ 20 质量% 的范围。

[0108] 由上述的聚合工序得到的共轭二烯系聚合物的特征也在于,乙烯基芳香族单体嵌段的嵌段率高。由此,有助于目标氢化共轭二烯系共聚物的高机械强度、聚丙烯组合物的高机械强度及高透明性。

[0109] (氢化工序)

[0110] 对由上述的聚合工序所得到的共轭二烯系共聚物进行氢化,得到目标氢化共轭二烯系共聚物。

[0111] 从高生产率的角度出发,优选氢化速度快。

[0112] 作为氢化的方法可以举出如下方法:在规定的氢化催化剂的存在下,供给氢,对不饱和基团进行氢化。

[0113] 作为上述氢化催化剂没有特别限定,可以举出例如,

[0114] (1) 使用 Ni、Co、Fe、Cr 等的有机酸盐或乙酰丙酮盐等过渡金属盐和有机铝等还原剂的所谓齐格勒型氢化催化剂、

[0115] (2) Ti、Ru、Rh、Zr 等的有机金属化合物等所谓有机金属络合物等均一体系氢化催化剂。

[0116] 从氢化速度快和维持氢化活性的方面出发,在氢化工序中更优选使用二茂钛系催化剂作为氢化催化剂。

[0117] 作为更优选的氢化催化剂,可以举出二茂钛化合物和还原性有机金属化合物的混合物。

[0118] 作为上述二茂钛化合物以及使用该二茂钛化合物的氢化方法,记载于日本特开平 8-109219 号公报等中。可以举出例如双环戊二烯二氯化钛、单五甲基环戊二烯基三氯化钛

等含有至少 1 个以上具有（取代）环戊二烯骨架、茛基骨架或茛基骨架的配位体的化合物。

[0119] 另外，作为上述还原性有机金属化合物，可以举出有机锂等有机碱金属化合物、有机镁化合物、有机铝化合物、有机硼化合物或有机锌化合物等。

[0120] 对于共轭二烯单体单元中所含有的全部不饱和基团单元的氢化率，从获得目标氢化共轭二烯系共聚物中的高机械强度、高耐老化性和高耐 UV 性的方面考虑，优选为 75mol% 以上、更优选为 85mol%、进一步优选为 90mol%、更进一步优选为 95mol% 以上。

[0121] 氢化前的共轭二烯单体单元中所含有的全部不饱和基团单元的氢化率可通过核磁共振光谱解析（NMR）测定。

[0122] 上述的氢化工序后将溶剂分离，由此可得到目标氢化共轭二烯系共聚物。

[0123] 作为分离溶剂的方法，可以举出例如，在聚合后的溶液中加入丙酮或醇等对于共聚物而言为不良溶剂的极性溶剂以使共聚物沉淀从而进行回收的方法；在搅拌下将共聚物的溶液投入到沸水中，通过汽提来除去溶剂从而进行回收的方法；在闪蒸罐中进行浓缩，进而利用排气挤出机等进行脱挥的方法；直接对共聚物溶液进行加热来蒸馏除去溶剂的方法等。

[0124] 可以在回收的氢化苯乙烯系共聚物中添加各种酚系稳定剂、磷系稳定剂、硫系稳定剂、胺系稳定剂等稳定剂。

[0125] （改性工序）

[0126] 本实施方式中，在上述的（聚合工序）后、或者（氢化工序）后，可以根据需要进行向共聚物赋予官能团的改性工序。

[0127] 作为改性方法，可以举出例如，使生成含官能团的原子团的改性剂与共轭二烯系共聚物或氢化共轭二烯系共聚物的活性末端发生加成反应的方法。

[0128] 作为含官能团的原子团，虽并不限于以下原子团，但可以举出例如，含有至少一种选自羟基、羰基、硫羰基、酰卤基、酸酐基、酯基、羧基、硫羧基、硫代羧酸酯基、二硫代羧酸酯基、羧酸酰胺基、硫代羧酸酰胺基、醛基、硫代醛基、羧酸酯基、酰胺基、磺酸基、磺酸酯基、磷酸基、磷酸酯基、亚磷酸酯基、氨基、亚氨基、乙烯亚氨基、腈基、吡啶基、喹啉基、环氧基、硫代环氧基、硫醚基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、卤化甲硅烷基、硅烷醇基、烷氧基甲硅烷基、卤化锡基、烷氧基锡基、苯基锡基、环硫基、卤素基等中的官能团的原子团，优选为烷氧基甲硅烷基、环氧基、氨基、酰胺基、酯基。

[0129] （氢化共轭二烯系共聚物）

[0130] 通过上述的本实施方式的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法得到的氢化共轭二烯系共聚物的重均分子量优选为 4 万～50 万、更优选为 5 万～40 万、进一步优选为 7 万～30 万。

[0131] 通过本实施方式的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法得到的氢化共轭二烯系共聚物具有分子量分布（重均分子量与数均分子量之比）窄的特征。由此，对于氢化共轭二烯系共聚物、以及使用该氢化共轭二烯系共聚物的聚丙烯组合物可得到高机械强度。

[0132] 通过本实施方式得到的氢化共轭二烯系共聚物的分子量分布优选为 1.5 以下、更优选为 1.3 以下、进一步优选为 1.2 以下、更进一步优选为 1.1 以下、再进一步优选为 1.09 以下、最优选为 1.07 以下。

[0133] 分子量和分子量分布可由基于后述的实施例中所示的凝胶渗透色谱法（GPC）的

测定来求出。

[0134] 实施例

[0135] 下面举出具体的实施例和比较例来详细说明本发明,但本发明不限于以下实施例。

[0136] (氢化催化剂的制备)

[0137] 用于氢化反应的氢化催化剂按照下述的方法制备。

[0138] 在氮气置换后的反应容器中投入 1 升干燥、纯化后的环己烷,添加 100 毫摩双(η 5-环戊二烯)二氯化钛,在充分搅拌下添加含有 200 毫摩三甲基铝的正己烷溶液,于室温反应约 3 天,从而得到氢化催化剂。

[0139] (极性化合物(A))

[0140] 全部使用市售的试剂。

[0141] (1):2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷

[0142] (2):乙二醇二丁醚

[0143] (3):乙基乙二醇叔丁醚

[0144] (4):四氢呋喃

[0145] (5):四甲基乙二胺

[0146] 需要说明的是,上述极性化合物之中,(1)~(3)为具有 2 个以上氧原子的醚系化合物。

[0147] (碱金属醇盐(B))

[0148] 全部使用市售的试剂。

[0149] (I):叔戊醇钠(环己烷溶液)

[0150] (II):叔戊醇钾(环己烷溶液)

[0151] (氢化共轭二烯系共聚物的制造方法)

[0152] 使用内容积为 10L 的带有搅拌装置和夹套的槽型反应器进行间歇聚合。

[0153] 首先,投入 1L 的环己烷,其后,相对于 100 质量份的全部单体添加 0.06 质量份的正丁基锂,接着如下表 1 所示添加醚系化合物(A)和碱金属醇盐(B)。

[0154] 作为第 1 步骤,用 10 分钟投入含有 10 质量份苯乙烯的环己烷溶液(浓度为 20 质量%),其后进一步聚合 10 分钟。聚合过程中温度控制在 65℃。

[0155] 接着,作为第 2 步骤,用 100 分钟投入含有 80 质量份丁二烯的环己烷溶液(浓度为 20 质量%),其后进一步聚合 15 分钟。聚合过程中温度控制在 65℃。

[0156] 接着,作为第 3 步骤,用 10 分钟投入含有 10 质量份苯乙烯的环己烷溶液(浓度为 20 质量%),其后进一步聚合 10 分钟。聚合过程中温度控制在 65℃。其后添加甲醇。

[0157] 接着,在所得到的聚合物中添加以钛计相对于每 100 质量份聚合物为 150ppm 的上述制备的氢化催化剂,在氢压 0.7MPa、温度 70℃的条件下进行氢化反应。

[0158] 其后,添加甲醇,接着添加相对于 100 质量份聚合物为 0.3 质量份的十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯作为稳定剂。

[0159] (氢化共轭二烯系共聚物的分析和评价方法)

[0160] <(1) 氢化共轭二烯系共聚物中的苯乙烯含量、氢化前的共轭二烯单体单元的平均乙烯基键含量、基于共轭二烯单体单元的双键的氢化率的测定>

[0161] 氢化共轭二烯系共聚物中的、苯乙烯含量、氢化前的共轭二烯单体单元的平均乙烯基键含量、基于共轭二烯单体单元的双键的平均氢化率是利用核磁共振光谱解析 (NMR) 按照下述条件测定。

[0162] 测定仪器 :JNM-LA400 (JEOL 制造)

[0163] 溶剂 :氘代氯仿

[0164] 测定样品 :将聚合物氢化前后的采样样品

[0165] 样品浓度 :50mg/mL

[0166] 观测频率 :400MHz

[0167] 化学位移基准 :TMS (四甲基硅烷)

[0168] 脉冲延迟 :2.904 秒

[0169] 扫描次数 :64 次

[0170] 脉冲宽度 :45°

[0171] 测定温度 :26℃

[0172] (评价方法)

[0173] (1-1) 乙烯基键含量

[0174] 优选氢化前的共轭二烯的平均乙烯基键含量较高,将 70mol% 以上的情况记为○、将 65mol% 以上且小于 70mol% 的情况记为△,将小于 65mol% 的情况记为×。

[0175] (1-2) 氢化率

[0176] 在上述的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法中记载的条件下,测定于 70℃ 氢化 15 分钟时的共轭二烯的双键的氢化率。

[0177] 从高生产率的方面出发,氢化速度快为宜,结果为 98% 以上的情况较优记为○,小于 98% 的情况较差记为×。

[0178] <(2) 氢化共轭二烯系共聚物的重均分子量、数均分子量和分子量分布的测定>

[0179] 氢化共轭二烯系共聚物的重均分子量、数均分子量和分子量分布 (M_w/M_n) 利用下述条件的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。

[0180] 分子量分布是取所得到的重均分子量与数均分子量之比来求出的。

[0181] 测定装置 :LC-10 (岛津制作所制造)

[0182] 色谱柱 :TSKgelGMHXL (4.6mmID×30cm)、2 根

[0183] 溶剂 :四氢呋喃

[0184] 校正曲线用样品 :市售的标准聚苯乙烯 (东曹公司制造)、测定 10 个点

[0185] (评价方法)

[0186] (2-1) 分子量分布

[0187] 从单独的氢化共轭二烯系共聚物、以及该氢化共轭二烯系共聚物与聚戊二烯的组合物的拉伸强度高的方面考虑,优选分子量分布较小,将 1.2 以下的情况记为○,将大于 1.2 的情况记为×。

[0188] (实施例 1~7、比较例 1~4)

[0189] 如下表 1 所示按照规定量使用 (A) 极性化合物、(B) 碱金属醇盐来制作氢化共轭二烯系共聚物,并分别进行评价。评价结果示于下表 1。

[0190]

[表 1]

	条件				结果			
	(A)极性化合物		(B)碱金属醇盐		(B)/(A)	乙烯基键合量	分子量分布	氢化率
	化合物	(mol/有机 Li 化合物)	化合物	(mol/有机 Li 化合物)	(-)	Bd 中的 mol%	(-)	判定
实施例 1	(1)	1.7	(I)	0.050	0.029	73	1.08	○
实施例 2	(2)	1.7	(I)	0.050	0.029	72	1.08	○
实施例 3	(3)	1.7	(I)	0.050	0.029	69	1.12	○
实施例 4	(1)	1.7	(I)	0.130	0.076	74	1.11	○
实施例 5	(1)	1.7	(I)	0.150	0.088	75	1.13	○
实施例 6	(1)	2.4	(I)	0.050	0.021	75	1.15	○
实施例 7	(1)	2.4	(I)	0.015	0.006	67	1.09	○
实施例 8	(2)	1.7	(II)	0.050	0.029	70	1.09	○
比较例 1	(1)	1.7	(I)	0.330	0.194	76	1.40	×
比较例 2	(1)	3.5	(I)	0.330	0.094	75	1.43	×
比较例 3	(4)	1.7	(I)	0.050	0.029	25	1.20	○
比较例 4	(5)	1.7	(I)	0.050	0.029	73	1.13	×
比较例 5	(1)	2.4	(I)	0.005	0.002	63	1.08	○

[0191] 上述表 1 中，(A) 极性化合物表示下述 (1) ~ (5) 的化合物。

[0192] (1) :2, 2- 双 (2- 四氢呋喃基) 丙烷

[0193] (2) :乙二醇二丁醚

[0194] (3): 乙基乙二醇叔丁醚

[0195] (4): 四氢呋喃

[0196] (5): 四甲基乙二胺

[0197] 上述表 1 中, (B) 碱金属醇盐表示下述 (I)、(II) 的化合物。

[0198] (I): 叔戊醇钠 (环己烷溶液)

[0199] (II): 叔戊醇钾 (环己烷溶液)

[0200] 上述表 1 中的符号分别表示以下化合物。

[0201] Bd: 丁二烯

[0202] 在聚合工序中, 使有机锂化合物、具有 2 个以上氧原子的醚系化合物 (A)、和碱金属醇盐 (B) 共存, 且以摩尔比计使 (A)/ 有机锂化合物为 0.2 以上且小于 3.0、(B)/ 有机锂化合物为 0.01 以上且 0.3 以下, 由此能够在以较快的氢化速度实现高生产率的同时, 制造共轭二烯嵌段部分的乙烯基键合量高、分子量分布窄的氢化共轭二烯系共聚物。

[0203] 本申请基于 2011 年 5 月 27 日向日本国专利局提交的日本特愿 2011-119647, 其内容以参考的方式并入本说明书中。

[0204] 工业实用性

[0205] 通过本发明的氢化共轭二烯系共聚物的制造方法得到的氢化共轭二烯系共聚物用于鞋类、塑料改性材、粘接材等领域、家庭用制品、家电 / 工业部件等的包装材料、医疗材料、管材料、玩具材料等, 具有工业实用性。