(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4612185号
(P4612185)
(45)発行日　平成23年1月12日(2011.1.12)　(24)登録日　平成22年10月22日(2010.10.22)

(51)Int.Cl.　　　　　　　　　F I
C08F　8/04　(2006.01)　　C08F　8/04
C08F 297/04　(2006.01)　　C08F 297/04

請求項の数 9　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願2000-529361 (P2000-529361)
(86)(22)出願日　平成11年1月29日(1999.1.29)
(65)公表番号　特表2002-501951 (P2002-501951A)
(43)公表日　平成14年1月22日(2002.1.22)
(86)国際出願番号　PCT/EP1999/000607
(87)国際公開番号　WO1999/038895
(87)国際公開日　平成11年8月5日(1999.8.5)
審査請求日　平成18年1月20日(2006.1.20)
(31)優先権主張番号　60/073,178
(32)優先日　平成10年1月30日(1998.1.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590002105
シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハッペイ・ベー・ヴエー
オランダ国、ザ・ハーグ・２５９６・ハー・エル、カレル・フアン・ビユランドトラーン・３０
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(74)代理人　100105393
弁理士　伏見　直哉
(74)代理人　100114188
弁理士　小野　誠
(74)代理人　100111741
弁理士　田中　夏夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリイソプレン－ポリブタジエンブロックコポリマーの最小滞留時間水素化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

イソプレンブロックとブタジエンブロックを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法であって、

（ａ）希望のポリマー分子量と前記イソプレンブロック中および前記ブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択して、前記水素化触媒を使用して前記ブタジエンブロックおよび前記イソプレンブロックを前記希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるような前記ブタジエンブロックおよび前記イソプレンブロックの分子量を求め、

（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、

（ｃ）前記ブタジエンブロックおよび／または前記イソプレンブロックにおいて前記希望の残留不飽和量が得られるまで、前記水素化触媒を使用して前記ブロックコポリマーを選択的に水素化することを含む方法。

【請求項２】

イソプレンブロックとブタジエンブロックを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法であって、

（ａ）前記ブタジエンブロックの希望の分子量と、前記イソプレンブロック中および前記

ブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択して、前記ブタジエンブロックおよび前記イソプレンブロックを前記希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるような前記イソプレンブロックの分子量を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）前記ブタジエンブロックおよび／または前記イソプレンブロックにおいて前記希望の残留不飽和量が得られるまで、前記水素化触媒を使用して前記ブロックコポリマーを選択的に水素化することを含む方法。
【請求項３】
　イソプレンブロックとブタジエンブロックを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法であって、
（ａ）前記イソプレンブロックの希望の分子量と、前記イソプレンブロック中および前記ブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択して、前記ブタジエンブロックおよび前記イソプレンブロックを前記希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるような前記ブタジエンブロックの分子量を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）前記ブタジエンブロックおよび／または前記イソプレンブロックにおいて前記希望の残留不飽和量が得られるまで、前記水素化触媒を使用して前記ブロックコポリマーを選択的に水素化することを含む方法。
【請求項４】
　１，４－重合ブタジエンと１，２－重合ブタジエンを異なる速度で水素化し、１，４－重合ブタジエンと１，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化し、任意に１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、１，４－重合ブタジエンおよび１，２－重合ブタジエンを含む少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと、１，４－重合イソプレンおよび３，４－重合イソプレンを含む少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックとを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法であって、
（ａ）希望のポリマー分子量と、希望の１，２－重合ブタジエン含有率と、少なくとも水素化触媒が１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する場合には希望の３，４－重合イソプレン含有率と、前記イソプレンブロック中および前記ブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択し、前記水素化触媒を使用して前記ブタジエンブロックおよび前記イソプレンブロックを前記希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるような前記ブタジエンブロックと前記イソプレンブロックの分子量を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）前記ブタジエンブロックおよび／または前記イソプレンブロックにおいて前記希望の残留不飽和量が得られるまで、前記水素化触媒を使用して前記ブロックコポリマーを選択的に水素化することを含む方法。
【請求項５】
　１，４－重合ブタジエンと１，２－重合ブタジエンを異なる速度で水素化し、１，４－重合ブタジエンと１，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化し、任意に１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、１，４－重合ブタジエンおよび１，２－重合ブタジエンを含む少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと、１，４－重合イソプレンおよび３，４－重合イソプレンを含む少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックとを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法であって、
（ａ）前記ブタジエンブロックの希望の分子量と、希望の１，２－重合ブタジエン含有率

と、少なくとも水素化触媒が１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する場合には希望の３，４－重合イソプレン含有率と、前記イソプレンブロック中および前記ブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択し、前記ブタジエンブロックおよび前記イソプレンブロックを前記希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるような前記イソプレンブロックの分子量を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）前記ブタジエンブロックおよび／または前記イソプレンブロックにおいて前記希望の残留不飽和量が得られるまで、前記水素化触媒を使用して前記ブロックコポリマーを選択的に水素化することを含む方法。
【請求項６】
　１，４－重合ブタジエンと１，２－重合ブタジエンを異なる速度で水素化し、１，４－重合ブタジエンと１，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化し、任意に１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、１，４－重合ブタジエンおよび１，２－重合ブタジエンを含む少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと、１，４－重合イソプレンおよび３，４－重合イソプレンを含む少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックとを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法であって、
（ａ）前記イソプレンブロックの希望の分子量と、希望の１，２－重合ブタジエン含有率と、少なくとも水素化触媒が１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する場合には希望の３，４－重合イソプレン含有率と、前記イソプレンブロック中および前記ブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択し、前記ブタジエンブロックおよび前記イソプレンブロックを前記希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるような前記ブタジエンブロックの分子量を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）前記ブタジエンブロックおよび／または前記イソプレンブロックにおいて前記希望の残留不飽和量が得られるまで、前記水素化触媒を使用して前記ブロックコポリマーを選択的に水素化することを含む方法。
【請求項７】
　１，４－重合ブタジエンと１，２－重合ブタジエンを異なる速度で水素化し、１，４－重合ブタジエンと１，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化し、任意に１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、１，４－重合ブタジエンおよび１，２－重合ブタジエンを含む少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと、１，４－重合イソプレンおよび３，４－重合イソプレンを含む少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックとを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法であって、
（ａ）前記イソプレンブロックおよび前記ブタジエンブロックの希望の分子量と、前記イソプレンブロック中および前記ブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択し、前記ブタジエンブロックおよび前記イソプレンブロックを前記希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるような、前記ブタジエンブロック中の希望の１，２－重合ブタジエン含有率および／または水素化触媒が１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する場合には前記イソプレンブロック中の希望の３，４－重合イソプレン含有率を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）前記ブタジエンブロックおよび／または前記イソプレンブロックにおいて希望の残留不飽和量が得られるまで、前記水素化触媒を使用して前記ブロックコポリマーを選択的に水素化することを含む方法。
【請求項８】

水素化触媒を使用し水素化滞留時間が最小化される、少なくとも１つのポリブタジエンブロックと少なくとも１つのポリイソプレンブロックを有し、前記ポリイソプレンブロック中に指定の量の残留不飽和を有する水素化ブロックコポリマーの生成方法であって、
ａ）水素化触媒を使用した場合の、水素化における１，２－ブタジエンの１，４－ブタジエンに対する平均相対速度（Ｓ１）と、水素化における１，４－ブタジエンの１，４－イソプレンに対する平均相対速度（Ｓ２）を求め、
ｂ）希望のポリブタジエンブロック残留不飽和（RU_{Bd}）（ミリ当量／ｇ）を選択し、
ｃ）希望のポリイソプレンブロック残留不飽和（RU_{Ip}）（ミリ当量／ｇ）を選択し、これによって全残留不飽和（RU_{Tot}）（ミリ当量／ｇ）が定められ、
ｄ）希望のポリマー全体の分子量または希望のブタジエンブロック分子量を選択し、
ｅ）ポリブタジエンブロック中の１，２－ブタジエン繰返し単位の重量分率（V_{12}）を決定し、
ｆ）前記ポリマー中の前記ポリイソプレンブロックの前記ポリブタジエンブロックに対する相対分子量比を次式：
【数１】

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

（式中、F_{Bd}は前記ポリマー中のポリブタジエンの重量分率であり、F_{Ip}は前記ポリマー中のポリイソプレンの重量分率であり、V_{12}はポリブタジエンブロック中の１，２－ブタジエン繰返し単位の重量分率であり、１，４ＢｄＣは水素化した１，４－ブタジエンの分率である）より求め、これによって前記ポリマー全体の分子量および前記ポリブタジエンブロックと前記ポリイソプレンブロックの分子量が定められ、
ｇ）ブタジエンとイソプレンをアニオン重合させることによって段階ｆ）で定めたブロック分子量を有するブロックコポリマーを形成し、
ｈ）前記希望のポリブタジエン残留不飽和まで前記ブロックコポリマーを水素化することを含む方法。
【請求項９】
水素化触媒を使用し、１，４－ブタジエンの転化率が増大するにつれて１，４－ブタジエンの１，４－イソプレンに対する水素化相対速度が変化する場合に水素化滞留時間が最小化される、少なくとも１つのポリブタジエンブロックと少なくとも１つのポリイソプレンブロックを有し前記ポリイソプレンブロック中に指定の量の残留不飽和を有する水素化ブロックコポリマーの合成方法であって、
ａ）転化率が増大するにつれて速度が大きく変化するかどうかを含めて、水素化触媒を使用した場合の、水素化における１，２－ブタジエンの１，４－ブタジエンに対する平均相対速度（Ｓ１）と、水素化における１，４－ブタジエンの１，４－イソプレンに対する平均相対速度（Ｓ２，Ｓ２’）を求め（ここでＳ２は水素化における１，４－ブタジエンの１，４－イソプレンに対する平均相対速度であり、Ｓ２’は水素化工程中の平均相対速度の変化を示す）、
ｂ）希望のポリブタジエンブロック残留不飽和（RU_{Bd}）（ミリ当量／ｇ）を選択し、
ｃ）希望のポリイソプレンブロック残留不飽和（RU_{Ip}）（ミリ当量／ｇ）を選択し、これによって全残留不飽和（RU_{Tot}）（ミリ当量／ｇ）が定められ、
ｄ）希望のポリマー全体の分子量または希望のブタジエンブロック分子量を選択し、
ｅ）ポリブタジエンブロック中の１，２－ブタジエン繰返し単位の重量分率（V_{12}）を決定し、
ｆ）平均相対速度がＳ２からＳ２’へ変化するときの１，４Ｂｄ転化率の値（Ｘ）を決定し、
ｇ）前記ポリマー中の前記ポリイソプレンブロックの前記ポリブタジエンブロックに対す

る相対分子量比を次式：
【数２】

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

（式中、Ｘは平均相対速度がＳ２からＳ２’に変化するときの１，４Ｂｄ転化率の値であり、F_{Bd}は前記ポリマー中のポリブタジエンの重量分率であり、F_{Ip}は前記ポリマー中のポリイソプレンの重量分率であり、V_{12}は前記ポリブタジエンブロック中の１，２－ブタジエン繰返し単位の重量分率であり、１，４ＢｄＣは水素化した１，４－ブタジエンの分率である）より求め、これによって前記ポリマー全体の分子量および前記ポリブタジエンブロックと前記ポリイソプレンブロックの分子量が定められ、
ｈ）ブタジエンとイソプレンをアニオン重合させることによって段階ｇ）で定めたブロック分子量を有するブロックコポリマーを形成し、
ｉ）前記希望のポリブタジエン残留不飽和まで前記ブロックコポリマーを水素化することを含む方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、イソプレンおよびブタジエンから合成される水素化ブロックコポリマーの生成に関する。特に、本発明は、ポリイソプレンブロックの残留不飽和を少量混入させることを意図したポリイソプレン－ポリブタジエンブロックコポリマー生成における水素化工程の滞留時間を最小化する方法に関する。
【０００２】
米国特許第５，２２９，４６４号および第５，３８２，６０４号には、２種類の異なる重合共役ジエンのそれぞれを少なくとも１ブロック有する共役ジエンブロックコポリマーについて記載されている。これらの好ましい実施形態では、共役ジエンはイソプレンとブタジエンである。これらの特許には、このようなポリマーの合成方法と、その後のできる限り完全にポリブタジエンブロックを水素化しながらポリイソプレンブロックの残留不飽和をある程度残すための水素化方法について記載されている。次にこの残留不飽和は、ポリマーまたはある種類の官能基にエポキシ基を結合させるために反応させることができる。概して、記載の水素化方法では、米国特許第４，８７９，３４９号に記載されるようなニッケル－アルミニウム触媒を使用しているが、他のＶＩＩＩ族金属触媒およびチタン触媒ならびに米国特許第５，０３９，７５５号に記載のような触媒も使用している。
【０００３】
ポリブタジエンは比較的水素化が容易であることが知られているのに対し、ポリイソプレンは水素化がより困難である。ポリブタジエンの主要微細構造配置の両方、つまり１，２－ブタジエンおよび１，４－ブタジエン、の水素化速度は、ポリイソプレンの主要微細構造配置である１，４－イソプレンの水素化速度よりも大きい。１，４－ブタジエンの水素化速度は、１，４－イソプレンの水素加速度よりもはるかに速く、１，２－ブタジエンの水素化速度は１，４－ブタジエンの水素化速度よりもはるかに速い。従って、ポリブタジエン－ポリイソプレンブロックコポリマーのポリイソプレンブロックの水素化は、水素化ポリブタジエン－ポリイソプレンブロックコポリマー生成の全体の工程における律速段階となりうることが分かる。
【０００４】
このようなブロックコポリマーの水素化の現在の方法には２つの段階が含まれる。第１段階では、焦点はポリブタジエンブロックを可能な限り完全に水素化、例えば残留不飽和が

０．３ｍｅｑ／ｇまで水素化することであり、これは以下の実施例３に示すように数平均分子量４８００のブタジエンブロックの場合、全ブタジエン二重結合転化率が９５％であることに等しい。ここで意味する残留不飽和とは、水素化工程後にポリマーブロックに残留するポリマー１グラム当りの不飽和二重結合のミリ当量のことである。従って、残留不飽和は、二重結合の全体の転化率を％の単位で知り、ポリマーまたはポリマーブロックの分子量を知るあるいは選択することで定められる。第２の段階では、より厳しい条件またはより多くの触媒を使用して、ポリイソプレンブロックを希望の程度まで水素化する。

【０００５】

この方法の最大の問題は、工程における全水素化部分が工程の律速段階となりうるということである。工程の水素化部分の滞留時間またはサイクル時間を短縮する方法を見つけることができれば、このようなポリマー合成の全体のコストを大きく減少させることができる。滞留時間は、バッチ式反応器による連続的水素化におけるポリマーセメントの平均消費時間である。サイクル時間は、バッチ式反応器での水素化を完了するためにかかる全時間である。これらの用語は、本明細書において同様の意味で使用する。

【０００６】

ポリイソプレンブロックの水素化の高速化を意図した明らかな方法としては、より多くの水素化触媒を加えることが挙げられる。明白なことであるが、水素化触媒自体が高価であるためこの方法はコストが増加する。残念ながら、触媒活性が変動するために、特定のポリイソプレンブロック残留不飽和を目標とすることが困難となることがある。水素化速度を増加させるために触媒添加量を増加させると、目標とする残留不飽和を通り過ぎてしまう危険性も増大する。残留不飽和を厳密に指定することが必要な場合は、この方法はあまり効率的とは言えない。

【０００７】

ポリブタジエンブロックはほとんど完全に水素化するが、ポリイソプレンブロックは特定の狭い範囲内に特定の残留不飽和量が残るポリブタジエン－ポリイソプレンブロックコポリマー合成を水素化段階の滞留時間を最小化する全体速度で行う方法を発見すると非常に好都合であることが分かる。これは、このような水素化ポリブタジエン－ポリイソプレンブロックコポリマーを生成するための費用効果の高い方法となりうる。

【０００８】

本発明では、水素化ポリブタジエン－ポリイソプレンブロックコポリマーの生成中の水素化滞留時間を最小化するこのような方法について説明する。この方法は、希望の量の残留不飽和をポリブタジエンブロックに含み、さらに目標とする残留不飽和をポリイソプレンブロックに含む分子を生成することに重点を置いている。

【０００９】

本発明は、水素化サイクル時間が最小化された、特定の量の残留不飽和をポリイソプレンブロックに有するこのようなポリマーを水素化触媒を使用して生成する方法に関する。簡単に言うと、この方法では、イソプレンブロックにおいて希望の量の残留不飽和を実現し、同時に希望の程度のブタジエン水素化を達成するように、ポリマー中のブタジエンおよびイソプレンの相対量を調節する。言い換えると、必要なブタジエンおよびイソプレンの水素化を並行して行い同時に終了するので、イソプレンの水素化のためにブタジエンの水素化よりも長時間が必要となることがない。

【００１０】

従って本発明は、イソプレンブロックとブタジエンブロックを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法に関し、この方法は、

（ａ）希望のポリマー分子量とイソプレンブロック中およびブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択して、水素化触媒を使用してブタジエンブロックおよびイソプレンブロックを希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるようなブタジエンブロックおよびイソプレンブロックの分子量を求め、

（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）ブタジエンブロックおよび／またはイソプレンブロックにおいて希望の残留不飽和量が得られるまでブロックコポリマーを水素化触媒を使用して選択的に水素化することを含む。
【００１１】
別の実施形態によると、本発明は、イソプレンブロックとブタジエンブロックを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法に関し、この方法は、
（ａ）希望のブタジエンブロック分子量と、イソプレンブロック中およびブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択して、ブタジエンブロックおよびイソプレンブロックを希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるようなイソプレンブロックの分子量を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）ブタジエンブロックおよび／またはイソプレンブロックにおいて希望の残留不飽和量が得られるまでブロックコポリマーを水素化触媒を使用して選択的に水素化することを含む。
【００１２】
さらに別の実施形態によると、本発明は、イソプレンブロックとブタジエンブロックを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法に関し、この方法は、
（ａ）希望のイソプレンブロック分子量と、イソプレンブロック中およびブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択して、ブタジエンブロックおよびイソプレンブロックを希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるようなブタジエンブロックの分子量を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）ブタジエンブロックおよび／またはイソプレンブロックにおいて希望の残留不飽和量が得られるまでブロックコポリマーを水素化触媒を使用して選択的に水素化することを含む。
【００１３】
上述の実施形態によると、ブタジエンブロックおよびイソプレンブロックの全体の水素化速度を考慮しており、１，２－重合ブタジエン、１，４－重合ブタジエン、１，４－重合イソプレン、および３，４－重合イソプレンにおける任意の異なる水素化速度については考慮していない。
【００１４】
しかし、構造調整剤を使用せずに重合反応を行う場合などの工程の制約などによっていずれにせよ微細構造が固定される場合には、任意の異なる水素化速度を考慮する必要がないことが分かるであろう。
【００１５】
ただし、微細構造が工程の制約等によって固定されず、希望の１，２－重合ブタジエン含有率および任意に希望の３，４－重合イソプレン含有率を選択する自由度が存在する場合は、１，２－重合ブタジエン、１，４－重合ブタジエン、１，２－重合イソプレン、および任意に３，４－重合イソプレンの水素化速度の任意のものの差について考慮することが望ましい場合もある。
【００１６】
従って、さらなる態様によると、本発明は、１，４－重合ブタジエンと１，２－重合ブタ

ジエンを異なる速度で水素化し、１，４－重合ブタジエンと１，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化し、任意に１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、１，４－重合ブタジエンおよび１，２－重合ブタジエンを含む少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと、１，４－重合イソプレンおよび３，４－重合イソプレンを含む少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックとを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法に関し、この方法は、
（ａ）希望のポリマー分子量と、希望の１，２－重合ブタジエン含有率と、少なくとも水素化触媒が１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する場合には希望の３，４－重合イソプレン含有率と、イソプレンブロック中およびブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択し、水素化触媒を使用してブタジエンブロックおよびイソプレンブロックを希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるようなブタジエンブロックとイソプレンブロックの分子量を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）ブタジエンブロックおよび／またはイソプレンブロックにおいて希望の残留不飽和量が得られるまでブロックコポリマーを水素化触媒を使用して選択的に水素化することを含む。

【００１７】
別の実施形態によると、本発明は、１，４－重合ブタジエンと１，２－重合ブタジエンを異なる速度で水素化し、１，４－重合ブタジエンと１，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化し、任意に１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、１，４－重合ブタジエンおよび１，２－重合ブタジエンを含む少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと、１，４－重合イソプレンおよび３，４－重合イソプレンを含む少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックとを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法に関し、この方法は、
（ａ）ブタジエンブロックの希望の分子量と、希望の１，２－重合ブタジエン含有率と、少なくとも水素化触媒が１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する場合には希望の３，４－重合イソプレン含有率と、イソプレンブロック中およびブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択し、ブタジエンブロックおよびイソプレンブロックを希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるようなイソプレンブロックの分子量を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）ブタジエンブロックおよび／またはイソプレンブロックにおいて希望の残留不飽和量が得られるまでブロックコポリマーを水素化触媒を使用して選択的に水素化することを含む。

【００１８】
さらに別の実施形態によると、本発明は、１，４－重合ブタジエンと１，２－重合ブタジエンを異なる速度で水素化し、１，４－重合ブタジエンと１，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化し、任意に１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して、１，４－重合ブタジエンおよび１，２－重合ブタジエンを含む少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと、１，４－重合イソプレンおよび３，４－重合イソプレンを含む少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックとを有するブロックコポリマーを選択的に水素化する方法に関し、この方法は、
（ａ）イソプレンブロックの希望の分子量と、希望の１，２－重合ブタジエン含有率と、少なくとも水素化触媒が１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する場合には希望の３，４－重合イソプレン含有率と、イソプレンブロック中およびブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択し、ブタジエンブロックおよびイソプレンブロックを希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるようなブタジエンブロックの分子量を求め、

（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）ブタジエンブロックおよび／またはイソプレンブロックにおいて希望の残留不飽和量が得られるまでブロックコポリマーを水素化触媒を使用して選択的に水素化することを含む。
【００１９】
本発明の後の方の２つの実施形態によると、イソプレンブロックまたはブタジエンブロックのいずれかの分子量を選択する。
【００２０】
さらに別に実施形態によると、イソプレンブロックおよびブタジエンブロックの両方の分子量を選択し、ブタジエンブロックおよびイソプレンブロックを希望の残留不飽和まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるように微細構造を適合させる。
【００２１】
従って、さらに別の態様によると、本発明は、１，４－重合ブタジエンおよび１，２－重合ブタジエンを含む少なくとも１つのブタジエンポリマーブロックと、１，４－重合イソプレンおよび３，４－重合イソプレンを含む少なくとも１つのイソプレンポリマーブロックとを有するブロックコポリマーを、１，４－重合ブタジエンと１，２－重合ブタジエンを異なる速度で水素化し、１，４－重合ブタジエンと１，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化し、任意に１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する水素化触媒を使用して選択的に水素化する方法に関し、この方法は、
（ａ）イソプレンブロックおよびブタジエンブロックの希望の分子量と、イソプレンブロック中およびブタジエンブロック中の希望の残留不飽和量とを選択し、ブタジエンブロックおよびイソプレンブロックを希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な時間が実質的に同一となるような、ブタジエンブロック中の希望の１，２－重合ブタジエン含有率および／または水素化触媒が１，４－重合イソプレンと３，４－重合イソプレンを異なる速度で水素化する場合にはイソプレンブロック中の希望の３，４－重合イソプレン含有率を求め、
（ｂ）ブタジエンおよびイソプレンをアニオン重合させることによって段階（ａ）で求めたブロックコポリマーを形成し、
（ｃ）ブタジエンブロックおよび／またはイソプレンブロックにおいて希望の残留不飽和量が得られるまでブロックコポリマーを水素化触媒を使用して選択的に水素化することを含む。
【００２２】
本明細書の意図によると、イソプレンブロックを希望の残留不飽和まで水素化するために必要な時間が、ブタジエンブロックを希望の残留不飽和まで水素化するために必要な時間の０．９～１．１倍、好ましくは０．９２～１．０８倍、より好ましくは０．９５～１．０５倍の範囲である場合には、ブタジエンブロックとイソプレンブロックの水素化に必要な時間は実質的に同一である。
【００２３】
ブロックコポリマーを希望の残留不飽和量まで水素化するために必要な全時間は、広範囲を変動することができ、通常は０．５～２０時間の範囲内である。好ましくは、工程条件は、ブロックコポリマーを水素化するために必要な時間が少なくとも１時間となるように選択される。これによって工程管理が容易になる。水素化に必要な時間が非常に短いと、水素化工程中のブロックコポリマーの水素化の程度を分析するために必要な時間が水素化工程制御における制限要因となることは分かるであろう。分析に必要な時間は、通常は１５分間が上限であり、好ましくは１０分間が上限である。オンライン分析方式を利用すれば、５分未満で分析することも可能であろう。
【００２４】
これらの分析における制約を考慮すると、ブロックコポリマーの水素化に必要な時間が少なくとも２時間であれば特に好ましい。

【００２５】
好ましくは、ブロックコポリマーの水素化に必要な時間は１５時間未満であり、より好ましくは１０時間未満、特に５時間未満である。最も好ましくは、ブロックコポリマーの水素化に必要な時間は２～４時間の範囲内である。
【００２６】
これらの最適化された一群の分子を定義するためのより詳細な方法は、
ａ）転化率が増大するにつれて速度が大きく変化するかどうかを含めて、水素化触媒を使用した場合の、水素化における１，２－ブタジエンの１，４－ブタジエンに対する平均相対速度（Ｓ１）と、水素化における１，４－ブタジエンの１，４－イソプレンに対する平均相対速度（Ｓ２）を求め、
ｂ）希望のポリブタジエンブロック残留不飽和（RU_{Bd}）を選択し、
ｃ）希望のポリイソプレンブロック残留不飽和（RU_{Ip}）を選択し、これによって全残留不飽和（RU_{Tot}）が定められ、
ｄ）希望のポリマー全体の分子量または希望のブタジエンブロック分子量を選択し、
ｅ）ポリイソプレンブロックのポリブタジエンブロックポリマーに対する相対分子量比を次式：
【００２７】
【数３】

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

（式中、F_{Bd}はポリマー中のポリブタジエンの重量分率であり、F_{Ip}はポリマー中のポリイソプレンの重量分率であり、$V_{1,2}$はポリブタジエンブロック中の１，２－ブタジエン繰返し単位の重量分率であり、１，４ＢｄＣは水素化した１，４－ブタジエンの分率である）より求め、これによってポリマー全体の分子量およびポリブタジエンブロックとポリイソプレンブロックの分子量が定められ、
ｆ）ブタジエンとイソプレンをアニオン重合させることによって段階ｅ）で定めたブロック分子量を有するブロックコポリマーを形成し、
ｇ）希望のポリブタジエン残留不飽和までブロックコポリマーを水素化することを含む。
【００２８】
相対速度Ｓ１および／またはＳ２が、水素化工程中の任意の時点すなわち二重結合の転化量の関数として大きく変化する場合、ａ～ｇの段階は大きな速度変化が観察される転化量までは第１組の速度を使用して行なわれ、次にＳ１とＳ２の新しい値を使用して段階ａ～ｇを繰り返す。このことは、相対速度Ｓ１および／またはＳ２の大きな変化がある点の数だけ繰り返される。
【００２９】
本発明のポリマーはエチレン系不飽和を含み、ビニル芳香族炭化水素ブロックまたは不規則に分布した繰返し単位として混入された形態で芳香族系不飽和を含むこともできる。ポリマーはアニオン開始剤または重合触媒を使用したアニオン重合によって調製される。このようなポリマーは、バルク法、溶液法、またはエマルション法を用いて合成することができる。高分子量に重合した場合、このようなエチレン系不飽和を含有するポリマーは一般に団粒、粉体、またはペレットなどの固体として回収される。低分子量に重合した場合は液体として回収することができる。本発明のポリマーの重合方法は米国特許第５，２２９，４６４号および第５，３８２，６０４号に記載されている。これら２件の特許の開示内容を本明細書に引用する。
【００３０】
一般に、溶液アニオン法を使用する場合、共役ジオレフィンのコポリマー、および任意にビニル芳香族炭化水素とのコポリマーは、重合させるモノマーを同時または連続的に、Ｉ

Ａ族金属、それらのアルキル、アミド、シラノレート、ナフタリド、ビフェニル、またはアントラセニル誘導体などのアニオン重合開始剤と接触させることによって調製される。有機アルカリ金属（ナトリウムまたはカリウムなど）化合物を、好適な溶媒中、－１５０℃～３００℃の範囲の温度、好ましくは０℃～１００℃の範囲の温度で使用することが好ましい。特に効果的なアニオン重合開始剤は、一般式：

RLi_n

を有する有機リチウム化合物であり、式中Ｒは１～２０個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、芳香族、またはアルキル置換芳香族の炭化水素基であり、ｎは１～４の整数である。

【００３１】

本発明のブロックコポリマーは、重合した１，３－ブタジエンと重合したイソプレンのブロックを含む。アルケニル（ビニル）芳香族炭化水素を、別のブロックとして、あるいはポリブタジエンまたはポリイソプレンブロック中に不規則に分布した状態で共重合させることもできる。好適なビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、種々のアルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、ビニルナフタレン、およびアルキル置換ビニルナフタレンが挙げられる。

【００３２】

一般に、このようなポリマーの調製に有用であるとして従来技術において公知の任意の溶媒を使用することができる。好適な溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、およびオクタンなどの直鎖および分岐鎖炭化水素、ならびにそれらのアルキル置換誘導体；シクロペンタン、シクロヘキサン、およびシクロヘプタンなどの脂環式炭化水素、ならびにそれらのアルキル置換誘導体；ベンゼン、ナフタレン、トルエン、およびキシレンなどの芳香族およびアルキル置換芳香族炭化水素；テトラリンおよびデカリンなどの水素化芳香族炭化水素；ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、およびテトラヒドロフランなどの線状および環状エーテルが挙げられる。

【００３３】

本発明の方法では、水素化は、従来技術の方法として前述した２段階方法ではなく１段階方法によって通常行われる。１段階方法では、工程条件（すなわち、温度、圧力、および触媒濃度）を、Ｓ１、Ｓ２、およびＳ２’の選択性を変化させるために望ましい任意の方法で変動させることができる。さらに前述のように、選択性の変動性は、通常の（しかし必ずしも限定されない）工程条件範囲における温度、水素圧、および触媒濃度の強い関数とはならないと見なせる理論的根拠がある。従って、ここで使用する方法は、他の工程要因における通常の変動性に対して比較的鈍感であり、測定される選択性において任意のこのような変動性を見ることができる。

【００３４】

本発明のポリマーは、米国特許再発行第２７，１４５号に記載されるように水素化することができ、この記載内容を本明細書に引用する。これらのポリマーおよびコポリマーの水素化は、ラネーニッケル、白金などの貴金属、可溶性遷移金属触媒、および米国特許第５，０３９，７５５号に記載されるようなチタン触媒（この記載内容も本明細書に引用する）などの触媒の存在下での水素化を含む種々の十分に確立された方法によって行うことができる。ポリマーは異なるジエンブロックを有することができ、これらのジエンブロックは、米国特許第５，２２９，４６４号（この記載内容も本明細書に引用する）に記載のようにして選択的に水素化することができる。

【００３５】

米国特許第３，４１５，７５９号および第５，０５７，５８２号（これらの記載内容を本明細書に引用する）には、エチレン系および／または芳香族系不飽和を含む化学的な化合物の水素化のための触媒および水素化方法について記載されている。本発明での使用に好ましい触媒は、１種類以上のＶＩＩＩ族金属カルボン酸塩（ＣＡＳ版、以前のＩＵＰＡＣ型のＶＩＩＩＡ族であり、新しい表記法では８、９、および１０族である）を、アルミニウムアルキルと水との反応で調製した１種類以上のアルキルアルモキサンと接触させるこ

とで調製される。このような触媒は、エチレン系不飽和を高い比率で選択的に水素化し、基本的には芳香族系不飽和には影響を与えないという優れた結果が得られる。他の優れた水素化触媒としてはアルミニウムアルキルを直接使用する。

【００３６】

本発明の意図は、ポリブタジエンブロックがポリイソプレンブロックよりも速く水素化することを利用してポリブタジエンブロックとポリイソプレンブロックを同時に水素化することである。ポリイソプレンブロック中の希望の残留不飽和量は、「工程でより操作しやすい」ポリイソプレンブロックの分子量を利用することで得られる。今の場合では、ブタジエンの水素化の割合が一定に保たれると仮定すると、ポリイソプレンブロックの分子量は従来技術で教示されるよりも小さいことを意味する。通常ポリイソプレン残留不飽和がより少ないため、水素化される全不飽和量もより少なくなり、水素化を行うための時間が短くなる。従って、ポリイソプレンブロックを希望の割合まで水素化するためにかかる時間が、ポリブタジエンブロックをほとんど完全に水素化するためにかかる時間と同じになる。

【００３７】

ポリイソプレンブロックについての最適な大きさ、言い換えるとポリイソプレンブロックとポリブタジエンブロックの最適分子量比を選択するために、使用するブタジエンと使用するイソプレンの異なる微細構造の水素化速度を求めることが必要である。これらの水素化速度は、使用する触媒の効果あるいは選択性に依存する。選択性は、触媒のバッチごとに変動することが多く、当然ながらニッケル／アルミニウム比などの要因が変化した場合にも変動する。

【００３８】

最小サイクル時間の工程を決定するために使用する方法は、化学反応速度論の原理から得られる。第ｉ繰返し単位の単位体積当りの反応速度は以下のように定義することができる：

【００３９】

【数４】

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i f(C_{H2}, C_{cat}) C_i \qquad (1)$$

式中ｆは、水素濃度（C_{H2}）および触媒濃度（C_{cat}）の第ｉ繰返し単位（C_i）の消失速度に対する影響と関係する関数である。なんらかの特定の理論に基づいて考えることを望むものではないが、水素濃度および触媒濃度が、各繰返し単位の水素化速度に対して同様に影響し、そのため先に定義した関数ｆは各繰返し単位に対して同一または非常に類似したものであると考えられる。物質移動が反応を制限しない場合は、これがイソプレンーブタジエンポリマーの水素化の優れた近似となるであろう。この制限は通常これらの水素化系においては存在しない。また、速度定数k_iは温度の関数であるが、水素化反応の反応速度比（すなわち、選択性）は通常の範囲の操作条件での温度の弱い関数となる。反応速度は、繰返し単位の濃度に関して１次であると考えられている。

【００４０】

ブタジエンは、数種類の異なる微細構造の繰返し単位から構成される。主な微細構造は１，２ーブタジエンと１，４ーブタジエンである。イソプレンは、１，４ーイソプレンと３，４ーイソプレンの微細構造を有する。以下の実施例では、１，４ーイソプレン含有率は約９０％である。また、ニッケル／アルミニウム触媒系では、１，４ーイソプレンおよび３，４ーイソプレンの繰り返し単位の水素化速度はほぼ同じである。従って、イソプレン全体の転化率は、１，４ーイソプレン転化率とほぼ同じである。別の系において３，４ーイソプレン含有率がはるかに高い場合でさえも、水素化速度がほぼ同じであるため、このことが正しい。要約すれば、式（３）および（４）を導き出すために使用する式および方

法は、３，４－イソプレンのすべての量に対して説明できるように容易に拡張することができる。他の工程条件の組において、１，４－イソプレンおよび３，４－イソプレンに大きく差があり３，４－イソプレン量の方が多い場合は、後述の計算はより複雑になるが同様の方法で行われる。

【００４１】

水素化およびニッケル濃度の作用がすべての異性体に対して同一であると仮定すると、１，４－ブタジエン分子および１，４－イソプレン分子の上記動力学的表現の比は

【００４２】

【数５】

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

となり、式中Ｂｄ$_{１，４}$は１，４－ブタジエン繰返し単位を表し、Ｉｐ$_{１，４}$は１，４－イソプレン繰返し単位を表す。

【００４３】

式（２）を積分して移項すると、１，４－ブタジエンおよび１，４－イソプレン転化率の間に以下の関係が得られる：

【００４４】

【数６】

$$\text{IP1,4 転化率} = 1-(1-\text{Bd1,4 転化率})^{k_{Ip1,4}/k_{Bd1,4}} = 1-(1-\text{Bd1,4 転化率})^{\frac{1}{S2}} \qquad (3)$$

【００４５】

１，４－ブタジエンの速度定数の１，４－イソプレンの速度定数に対する比をＳ２と定義する。式（１）を用いこれと同じ方法によって、同様の式を１，２－ブタジエンおよび１，４－ブタジエンの繰返し単位に関して誘導することができる：

【００４６】

【数７】

$$\text{Total Bd 転化率} = 1-\left[(1-V_{12})(1-\text{Bd1,4 転化率})+V_{12}(1-\text{Bd1,4 転化率})^{k_{Bd1,2}/k_{Bd1,4}}\right] \qquad (4)$$

式中、ｋ$_{Ｂｄ１，２}$のｋ$_{Ｂｄ１，４}$に対する比はＳ１と表すことができ、Ｖ$_{１２}$はブタジエンブロックポリマー主鎖中の１，２－ブタジエンの分率を表す。これらの式は、水素化方法の最小滞留時間を定めるための基準となる。

【００４７】

ポリマー中の１，２－ブタジエン繰返し単位と１，４－ブタジエン繰返し単位の相対量は微細構造調整剤を使用する公知の手段によって変更することができる。これは従来技術において周知であり、米国特許再発行第２７，１４５号（この記載内容を本明細書に引用する）に記載されている。本発明の好ましい実施形態では、本発明のポリマーの１，２－ブタジエン含有率は３０～７０重量％であり、より好ましくは４０～６０重量％である。１，４－ブタジエンに対する１，２－ブタジエンの相対量は、本発明の方法に従うために通常はあらかじめ決定される。以下の分析において、ポリブタジエンブロック中の１，２－ブタジエンの重量分率はＶ$_{１２}$である。微細構造剤は、１，４－イソプレンおよび３，４－イソプレンの相対量を修正するためにも使用することができる。本発明の好ましい実施形態では、本発明のポリマーは１，４－イソプレン含有率が８０％を超える。

【００４８】
通常、使用する触媒バッチは、１，２－ブタジエンの１，４－ブタジエンに対する水素化平均相対速度（選択性）（Ｓ１）、および１，４－ブタジエンの１，４－イソプレンに対する水素化平均相対速度（Ｓ２）を求めるために試験される。この測定は、ポリブタジエンブロックおよびポリイソプレンブロックを有するポリマーの水素化を行い、各種繰返し単位の転化率をある時間にわたって測定することで行われる。これは、多くの方法で行うことができる。例えば^{1}Ｈ－ＮＭＲを使用して、繰返し単位の消失をバッチ滞留時間の関数として記録することができる。水素化が各繰返し単位濃度に関して１次であると仮定して、このデータをこれらの繰返し単位の消失の速度定数の測定に利用することができる。これらの動力学的速度定数の比によって選択性が定義される。しかし、水素化の平均相対速度が個々のバッチ間であまり変動しない触媒を使用する場合、代表的な触媒バッチの水素化平均相対速度を求めて、これらの選択性を計算に使用すれば十分となりうることが分かるであろう。
【００４９】
ひとたび水素化の相対速度または選択性が既知となると、次の段階は希望のポリブタジエンブロック残留不飽和（RU_{Bd}）の選択である。通常これはできる限り低く選択され、例えば、０．２～０．５、好ましくは約０．３が選択される。０．３が好ましいのは、０．３～０．２の残留不飽和を減少させるためにはかなりの時間がかかり、ポリブタジエンブロック中の０．３の残留不飽和は生成物の十分な安定性を維持するために一般には十分であるからであり、一方、ある場合では０．５では不十分となる。残留不飽和の単位は、ポリマー１ｇ当りの二重結合のミリ当量である。
【００５０】
次の段階は希望のポリイソプレンブロック残留不飽和（RU_{Ip}）の選択である。これは、ポリイソプレンブロック中に十分な量の不飽和が存在するように選択される。本発明の好ましい実施形態では、ポリイソプレンブロックの残留不飽和は、ポリマーを希望の程度までエポキシ化することができ、さらにそのエポキシ化をポリイソプレンブロックに局在化させることができるように選択される。これより好ましいポリマーは、一般にポリマーの残留不飽和が、ポリマー１ｇ当り１．６～２．２ミリ当量の範囲となる。ひとたび希望のRU_{Bd}およびRU_{Ip}が選択されると、全残留不飽和（RU_{Tot}）が必然的に定められる。
【００５１】
この時点で、ポリマー中のポリイソプレンブロックのポリブタジエンブロックに対する理想的な分子量比を計算するための十分な情報があり、これにより希望の生成物品質が得られ、またこれは水素化滞留時間を最小限にするため必要である。水素化の相対速度は次式で定義される：
【００５２】
【数８】

$$S1=\frac{k_{Bd12}}{k_{Bd14}}=\text{1,2Bdの1,4Bdに対する水素化の相対速度} \quad (5)$$

【００５３】
【数９】

$$S2=\frac{k_{Bd14}}{k_{Ip14}}=\text{1,4Bdの1,4Ipに対する水素化の相対速度} \quad (6)$$

式中ｋは選択した触媒バッチを使用して記述した微細構造繰返し単位の実際の１次反応速

度定数（繰返し単位において１次）である。

【００５４】

種々の生成物用途において適切なレベルの安定性が得られるので、ここでは転化あるいは水素化される１，４－ブタジエン量が使用される。これを項１４ＢｄＣで表す。全ブタジエン転化率（ＴＢｄＣ）は、１４ＢｄＣとブタジエンブロック中の１，２－ブタジエンの重量分率（V_{12}）により次式：

【００５５】

【数１０】

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

で定義される。

【００５６】

前述の理由のため、１，４－イソプレン転化率（１４ＩｐＣ）は全イソプレン転化率（ＴＩｐＣ）と同様であると仮定し、両者は次式：

【００５７】

【数１１】

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

で定義される。

【００５８】

ポリマー中の全残留不飽和は、ポリイソプレンの残留不飽和とポリブタジエンの残留不飽和の和であり、次式：

【００５９】

【数１２】

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

のように表される。

【００６０】

ポリマー中のブタジエン繰返し単位の全重量分率（F_{BD}）とポリマー中のイソプレン繰返し単位の全重量分率（F_{IP}）の和は１でなければならない：

【００６１】

【数１３】

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

【００６２】

ポリマー中の各ブタジエン単位の分子量は５４である。ポリマー中の各イソプレン単位の分子量は６８である。重量分率からＲＵを求めるために、それぞれの未水素化繰返し単位の重量分率をそれらの分子量で割って、次に１０００倍しなければならない。この転化率を使用し、式（７）および（８）を式（９）に代入して全ＲＵに関する以下の式：

【００６３】

【数１４】

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

を得る。
【００６４】
（１１）のパラメーターを指定すれば、式（１０）および（１１）は同時に解くことができ、ＢｄおよびＩｐの重量分率が求められる。式（１０）および（１１）を解くために、ブタジエンブロックの分子量または全体のポリマーの分子量のいずれかを指定しなければならない。分子量は、分子量が定まる特定の生成物の用途に基づいて選択される。ブタジエンブロック分子量が指定されると、上記式を解くための数学的処理はより簡単になる。
【００６５】
ブタジエンブロック分子量が選択された場合、１，４－ブタジエン転化率は、最終１，４－ブタジエン残留不飽和を指定すれば直接計算される：
１，４－ブタジエン転化率＝１４ＢｄＣ＝１－｛（１，４－ブタジエンの希望の残留不飽和）×（ブタジエンブロックの分子量）｝／｛１０００×（ブタジエンの分子量）×（１，４－ブタジエンの分率）｝＝１－｛（ＲＵ１４）×（ブタジエンブロックの分子量）｝／｛１０００×５４×（１－V_{12}）｝　（１２）
【００６６】
ポリマーの全体の分子量が指定される場合、１，４ＢｄＣは、
１４ＢｄＣ＝１－｛（１，４－ブタジエンの希望の残留不飽和）×（ブタジエンの分子量）｝／｛１０００×（分子中のブタジエンの重量分率）×（ブタジエンブロック中の１，４－ブタジエンの分率）｝＝１－RU_{14}×（５４）／｛１０００×（F_{Bd}）×（１－V_{12}）｝　（１３）
のように定義される。
【００６７】
全体の分子量が指定される場合、１４ＢｄＣに関するこの式を全残留不飽和の式（式（１１））に代入しなければならない。さらに分析によって、２つの式および２つの未知数（F_{bd}，F_{Ip}）とともに、１＝F_{Bd}＋F_{Ip}という式を得る。ひとたびこれが求められると、この比の値がポリイソプレンブロックの分子量を定めるために使用される。
【００６８】
次に、ブタジエンとイソプレンをアニオン重合させて、前述の計算によるブロック分子量を有するブロックコポリマーを形成する。最後に、このポリマーを水素化する。このポリマーのポリイソプレンブロックは、水素化の時間が最小化され全体の水素化サイクル時間も最小化されるような大きさになっている。
【００６９】
前述の関係は、希望のポリマーの全体の分子量とは無関係に成立する。この関係は、低分子量ポリマー、すなわち分子量が１０，０００未満、通常５００～１０，０００未満の低分子量のポリマー、およびより高分子量のポリマー、すなわち分子量が１０，０００～２００，０００のポリマーに対して等しく適用される。ここで使用する分子量は^{1}Ｈ－ＮＭＲより求めた真の数平均分子量である。
【００７０】
これまで述べた方法は、ポリマーの全体の分子量には依存せず、工程の水素化部分において非反応性であるかぎりは他のモノマー（例えば、スチレン）を主鎖に組み込むこともできる。一般に触媒の選択性は、ニッケルおよびアルミニウム系の場合、１，２－ブタジエン対１，４－ブタジエンで２～１０、１，４－ブタジエン対１，４－イソプレンで２～２０であるが、両者に関してより高い選択性も確認されている。最小滞留時間の基準が該当するのであれば、異なる選択性を有する他の水素化触媒も使用することができ、イソプレンおよびブタジエンの異なる混合比のポリマーが得られる。

【００７１】
相対反応速度、従って選択性は、水素化工程中に大きく変化することがある。これが起こる場合は、最小工程サイクル時間の実現のための最適ポリイソプレンブロック分子量を得るためにより複雑な計算が必要となる。水素化反応の選択性が変化する場合の１，４－ブタジエン転化率と、その反応の新しい選択性Ｓ２’を含む新しい式が正確な計算のために必要である。全体のＲＵの式は、
【００７２】
【数１５】

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

の形になり、式中Ｘ＝（Ｓ２からＳ２’に選択性が変化する場合の１，４Ｂｄ転化率の度合い）である。
【００７３】
実施例
実施例１－ブタジエンおよびイソプレンの水素化の間の選択性を測定する実験
表１に示す３種類のブタジエン－イソプレンブロックポリマーをアニオン重合によって調製した。ポリマーのリビング末端は理論量のエチレンオキシドでキャップしてモノオール官能基が得られた。次に、ポリマーをバッチ式またはセミバッチ式（すなわち、ポリマーセメントを９０分間かけてバッチ式反応器に加えた）操作によってそれぞれ個別に水素化した。３種類のポリマーの水素化条件を表１にまとめる。使用した水素化触媒は、ニッケルのアルミニウムに対する比が２．０のオクタン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム触媒であった。触媒は、最初に加え、次にバッチ水素化中に水素加速度を速い状態に保つように指定の間隔で加えた。３種類の水素化における１，４－イソプレン転化率対１，４－ブタジエン転化率のグラフを図１にまとめる。転化率は^{1}Ｈ－ＮＭＲを使用して求めた。実験データは、先に議論した理論を用いた転化率を予測した曲線とともにプロットしている。図１において、変数Ｓ２で表される選択性に６、８、および１０を用いて式（３）を求めている。図１より、試験した工程条件の範囲にわたって転化率データが理論で予測される値にほぼ従っていることを示している。また、データは、転化率０～８０％の間では選択性が８～１０で得られる曲線に従い、転化率が８０％を超えると選択性が６未満の曲線に従っているように見える。全体的には、理論から導き出される式によって、選択的水素化工程を十分に表すことができる。
【００７４】
【表１】

表１－イソプレン／ブタジエンブロックコポリマーの重合および水素化

ﾊﾟｲﾛｯﾄﾌﾟﾗﾝﾄ番号	重合		水素化				
	分子量 ｲｿﾌﾟﾚﾝﾌﾞﾛｯｸ	分子量 ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝﾌﾞﾛｯｸ	操作方法	温度範囲 (℃)	水素圧 (psi) MPa	全触媒使用量 (ppmNi)	ﾎﾟﾘﾏｰ固形分 (重量%)
5943	1800	4720	ｾﾐﾊﾞｯﾁ式1)	70～72	(700) 4.83	35	17
5957	1190	6210	ﾊﾞｯﾁ式	64～70	(600) 4.14	10	20
5984	1930	4980	ﾊﾞｯﾁ式	75～88	(600) 4.14	8	20

1）９０分間かけてバッチ式反応器にポリマーセメントを加えた。

【００７５】
実施例２－ニッケル／アルミニウム触媒の水素化選択性の特性決定
表２にバッチ水素化の実験データを示す。水素化工程の前駆物質としては分子の一方の端にアルコール官能基を有するイソプレン－ブタジエンブロックコポリマーを使用した。イソプレンブロック分子量は１１８０であり、ブタジエンブロック分子量は５２６０であった。ブタジエンブロック中の１，２－ブタジエンの分率は４６．７％であり、イソプレンブロック中の１，４－イソプレンの分率は８７．９％であった。水素化は、ニッケルのア

ルミニウムに対する比が２．０であるニッケル触媒を全部で３ｐｐｍ使用して行った。水素化温度は、３８℃で開始し、水素化の最初の４５分間で最高７０℃まで上げ、残りのバッチ時間は６０～７５℃の温度範囲に保った。反応器の水素圧は７００ｐｓｉ（４．８３ＭＰａ）に維持した。表２のデータは、水素化時間の関数として４種類の繰返し単位の水素化を示している。繰返し単位の濃度は^{1}Ｈ－ＮＭＲを使用して求めた。１次速度定数（すなわち、繰返し単位濃度において１次）を、式（１）を使用して各データ点について計算した。速度定数は、時間「１」における前のデータ点と時間「２」における現在のデータ点を使用して求めた。次にこれらの速度定数から選択性Ｓ１およびＳ２を計算した。あらゆる実際的な目的のため１，２－ブタジエンが消失したため、１，２－ブタジエンの速度定数の正確な評価は約１００分後には不可能であることを述べておく。また、１，４－イソプレンの小さな変化の測定誤差によって結果が必要以上に変動するので、バッチサイクルの早期における１，４－イソプレンの予測も正確とは考えられない。表２のデータによると、Ｓ１の平均値は３．５である。Ｓ２は１００分未満のバッチ時間において減少するようである。１００分を超えるか、あるいは１，４－ブタジエン転化率８０％または全ブタジエン転化率９０％を超えると、Ｓ２は平均値２．９６の定常状態になる。

【００７６】

【表２】

表２－ブタジエン／イソプレンブロックコポリマーの選択性の計算に使用したデータ

時間(分)	残留不飽和 (meq/g) 1,4Bd	1,2Bd	1,4Ip	3,4Ip	1次速度定数 (min−1) k12Bd	k14Bd	k14Ip	選択性 S1=k12Bd/k14Bd	S2=k14Bd/k14Ip
試験番号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

【００７７】

実施例３－イソプレンの残留不飽和量１．６ｍｅｑ／ｇにおいて水素化滞留時間を最小化するイソプレン／ブタジエンブロックサイズの決定

実施例１において、１，４－ブタジエン転化率が約８０％未満の場合に、１，４－ブタジエンの１，４－イソプレンに対する選択性（Ｓ２）は６～１０の値を示した。この実施例では、１，４－ブタジエン転化率が８０％未満の場合にＳ２の値として７．５を使用する。実施例２では、１，４－ブタジエン転化率８０％より後の１，４－ブタジエンの１，４

ーイソプレンに対する選択性（Ｓ２’）は２．９６であった。この実施例ではＳ２’の値に３を使用する。さらに実施例２では、１，２－ブタジエンの１，４－ブタジエンに対する選択性は３．５と評価した。要約すると、この実施例で使用する選択性は、Ｓ１＝３．５、Ｓ２＝７．５、Ｓ２’＝３と定められ、ここでＳ２とＳ２’の間の移行は１，４－ブタジエン転化率８０％（これが式（１４）のパラメーターＸである）において起こる。

【００７８】

この情報から、目標残留不飽和を得るために必要なイソプレンとブタジエンの相対量を以下のようにして計算する。この実施例では、ブタジエンブロックの目標残留不飽和は０．３ｍｅｑ／ｇであり、イソプレンブロックの目標残留不飽和は１．６ｍｅｑ／ｇである。ブタジエンブロックは数平均分子量が４８００であり、１，２－ブタジエンの比率は４８％である。これらは、このポリマーのエポキシ化された形態（残留イソプレンをエポキシ化する）の使用の意図と関連する理由で選択している。これらのパラメーターから、式（１０）および（１４）を使用して水素化滞留時間を最小化するブタジエンおよびイソプレンの適切な割合を計算する。まず、１，４－ブタジエンの最終転化率を定められたパラメーターから計算する（式（１３））：

１４ＢｄＣ＝１－｛（１，４－ブタジエンの希望の残留不飽和）×（ブタジエンブロックの分子量）｝／｛１０００×（ブタジエンの分子量）×（１，４－ブタジエンの分率）｝＝１－｛（０．３ｍｅｑ／ｇ）×（４８００）｝／｛１０００×（５４）×（０．５２）｝＝０．９５

【００７９】

次に式（１４）（第２の全ＲＵの式）を使用してイソプレンおよびブタジエンの適切な分率を計算する：

【００８０】

【数１６】

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

１４ＢｄＣ（０．９５）、Ｘ（０．８）、Ｓ２’（３）、Ｓ２（７．５）、Ｓ１（３．５）、および$Ｖ_{１２}$（０．４８）に適切な値を代入して、

【００８１】

【数１７】

$$1.9\ meq/g = [1-(0.95-0.8)/0.2]^{1/3} \times$$
$$1000\{[F_{ip}\ (0.2)^{1/7.5}]/68\} + [1-(0.95-0.8)/0.2\} \times$$
$$1000\{[F_{bd}\ ((1-0.48)(0.2) + 0.48\ (0.2)^{3.5})]/54\}$$

が得られる。上式の計算を行うと、式（１４）は

１．９０＝７．４７$Ｆ_{Ｉｐ}$＋０．４８９$Ｆ_{ｂｄ}$

となる。

【００８２】

式（１０）の１＝$Ｆ_{ｉｐ}$＋$Ｆ_{ｂｄ}$を用いて式（１４）を解くと、$Ｆ_{Ｉｐ}$＝０．２０２および$Ｆ_{ｂｄ}$＝０．７９８という値を得る。ブタジエン分子量を４８００と指定したので、ブタジエンとイソプレンからの全分子量は６０１５である。これよりイソプレンブロックの目標の長さは１２１５となる。

【００８３】

実施例４－再現可能な最小滞留時間の選択的水素化の実証

表３において、イソプレン－ブタジエンポリマーの引き続くバッチを示しており、ここで目標イソプレン／ブタジエン混合比は実施例３において計算したものを使用した。アニオン重合に必要なｓ－ブチルリチウム（分子量６４）とイソプレンブロック（実施例３より１２１５）を含む目標イソプレンブロック分子量は１３００に設定した。すなわち、目標分子量６４＋１２１５＝１２７９として計算した。簡便のためこの値の１００未満を切り捨てした。表３に示されるデータの一覧（実施例２で説明したものを含む他の試験からのデータも含む）から、バッチ８２～９０ではイソプレンブロック分子量が１２５１～１３６８の範囲となり、平均が１３０６であることが分かる。目標１３００の場合のこの精度は、これらのアニオン重合における分子量の調節の実験誤差内である。イソプレンのブタジエンに対する平均比率はこれらのバッチで１９．７％となり、目標の２０．２％よりわずかに低かった。ブタジエンブロック中の１，２－ブタジエン分率は４６．８～４７．２％の範囲であった。従って、水素化試験で使用した前駆物質は実施例３で計算した目標のものとほぼ同等であった。９バッチの水素化の結果を表３に示す。これらのバッチにおいて水素化反応は、オゾン分解滴定によって求めた全体の残留不飽和が１．９ｍｅｑ／ｇに到達したときに停止した。結果から、１，４－ブタジエンおよび全イソプレンの残留不飽和において得られた値は、実施例３で定めたそれぞれの目標値０．３および１．６ｍｅｑ／ｇと非常に近い値であったことが分かる。従って、イソプレンブロックおよび全ポリマーの目標の残留不飽和が、目標のブタジエン転化率が得られたときに停止することによって得られた。イソプレンブロックの水素の所要時間がこのブタジエンの転化時間を超えなかったため、最小の水素化滞留時間が得られた。

【００８４】

【表３】

表３－目標イソプレンブロック分子量を１３００とした場合のバッチ式水素化の最終残留不飽和

バッチ番号	イソプレンブロックMW	ポリマー中のイソプレン分率 3)	最終ＲＵ（meq/g）			
			1,4Bd	1,4Ip	3,4Ip	全体
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）イソプレンブロック分子量は、合成後のポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲから求めている。

２）１，２Ｂｄ濃度は上記ポリマーすべてで０．０１ｍｅｑ／ｇ未満である。

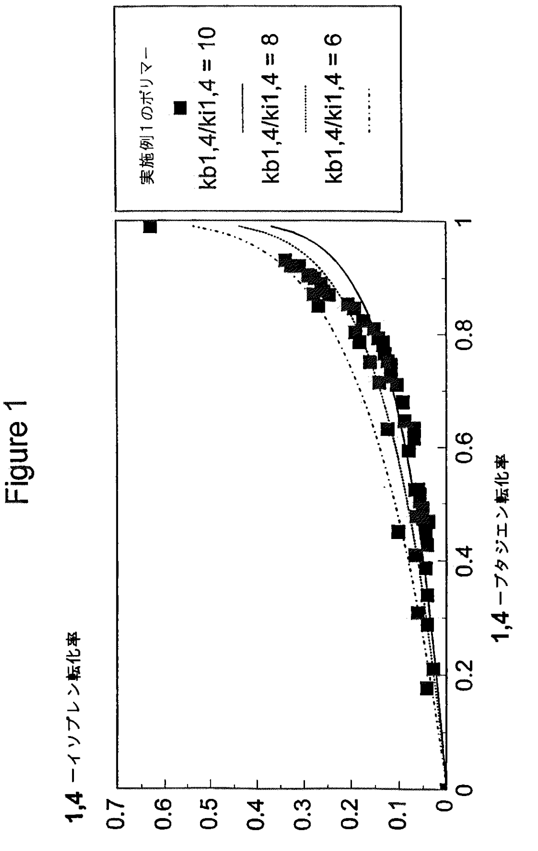
３）合成後のポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲから計算した。分率は唯一の他の成分としてブタジエンを基準にしている。

４）^{1}H－ＮＭＲより、上記３，４ＩｐＲＵは少量の異性化ブタジエン繰返し単位を含む。

【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例１で行った３種類の水素化における１，４－イソプレン転化率対１，４－ブタジエン転化率のグラフである。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　シスラ，デイビッド・カール
アメリカ合衆国、テキサス・７７４７９、シユガー・ランド、モーニングサイド・ドライブ・７０
１０

審査官　小出　直也

(56)参考文献　特開平０２－１３８３１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０００２３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F　8/04
C08F293/00-297/08