

기술분야

본 발명은 이소프렌과 부타디엔으로부터 제조된 수소화된 블록 공중합체의 생산에 관한 것이다. 더 자세히 설명하면, 본 발명은 폴리이소프렌-폴리부타디엔 블록 공중합체의 생산에서 폴리이소프렌 블록에 소량의 잔여 불포화를 혼입하고자 하는 수소화 단계의 체류시간을 최소화 하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

U.S. 특허 제5,229,464호 및 제5,382,604호는 두 상이한 중합 공액 디엔 각각에 적어도 하나의 블록을 가지는 공액 디엔 블록 공중합체를 설명하고 있다. 이들의 바람직한 양태에서, 공액 디엔은 이소프렌과 부타디엔이다. 특허는 이러한 중합체를 제조한 다음 폴리이소프렌 블록에 특정량의 잔여 불포화를 남기면서 폴리부타디엔 블록을 가능한 한 완전히 수소화하기 위한 이들의 수소화 방법을 설명하고 있다. 이어서 이러한 잔여 불포화는 에폭시 그룹이 중합체 또는 일부 기타 작용기와 결합하도록 반응할 수 있다. 일반적으로, 설명된 수소화 방법은 U.S. 특허 제4,879,349호에 설명된 것처럼 니켈-알루미늄 촉매를 사용하지만 U.S. 특허 제5,039,755호에 설명된 것처럼 다른 8족 금속과 티타늄 촉매 또한 사용되어 왔다.

폴리부타디엔은 수소화가 비교적 용이하지만 반면 폴리이소프렌은 수소화가 더 어려운 것으로 알려졌다. 폴리부타디엔, 1,2-부타디엔 및 1,4-부타디엔의 주요 미세구조 형태 모두의 수소화 속도는 폴리이소프렌, 1,4-이소프렌의 주요 미세구조 형태의 수소화 속도보다 빠르다. 1,4-부타디엔의 수소화 속도는 1,4-이소프렌의 수소화 속도보다 상당히 빠르고 1,2-부타디엔의 수소화 속도는 1,4-부타디엔의 수소화 속도보다 상당히 빠르다. 따라서 폴리부타디엔-폴리이소프렌 블록 공중합체의 폴리이소프렌 블록의 수소화는 수소화된 폴리부타디엔-폴리이소프렌 블록 공중합체의 전체 생산과정에서 속도 결정단계일 수 있다.

이러한 블록 공중합체를 수소화하는 최근의 방법은 두 단계를 포함한다. 첫번째 단계에서, 핵심은 가능한 한 완전하게, 예를 들면 0.3 meq/g의 잔여 불포화도로, 하기의 실시예 3에서 보여진 것처럼 수평균 분자량 4800의 부타디엔 블록의 경우에 95%의 총 부타디엔 이중결합 전환율에 상당할 정도로 폴리부타디엔 블록을 수소화하는 것이다. 이 방법에서 잔여 불포화도는 수소화 단계 후에 중합체 g당 중합체 블록에 남아있는 불포화 이중결합의 밀리당량을 의미한다. 따라서 잔여 불포화도는 이중결합의 총 전환율을 %로 알고 있고 중합체 또는 중합체 블록의 분자량을 알고 있거나 분자량이 선택되면 결정된다. 두번째 단계에서는, 더 엄중한 조건 또는 더 많은 촉매가 폴리이소프렌 블록을 원하는 수준으로 수소화하는 데 사용된다.

이러한 접근에서 가장 큰 문제점은 과정의 전체 수소화 단계가 과정의 속도-결정 단계일 수 있다는 것이다. 과정의 수소화 단계의 체류시간 또는 순환시간을 감소시키는 방법이 발견될 수 있다면, 이러한 중합체를 생산하는 총비용이 상당히 감소할 수 있다. 체류시간은 중합체 시멘트가 배치 반응기에서 연속적인 수소화에 소비하는 평균시간이다. 순환시간은 배치 반응기에서 수소화를 끝내기 위해 취해지는 총 시간이다. 이러한 용어는 본원에서 상호전환하여 사용된다.

폴리이소프렌 블록의 수소화 속도를 증가시키고자 하는 한가지 확실한 방법은 수소화 촉매를 더 많이 첨가하는 것이다. 확실히, 수소화 촉매 자체가 비싸기 때문에 이는 비용을 증가시킨다. 불행히도, 촉매 활성의 가변성은 특정 폴리이소프렌 블록 잔여 불포화도를 달성하기가 어렵게 한다. 수소화 속도를 증가시키기 위한 더 많은 촉매의 첨가는 또한 원하는 잔여 불포화도를 초과할 위험을 증가시킨다. 잔여 불포화도의 좁은 유효범위가 필요하다하면, 이 방법은 그다지 효율적이지는 않다.

좁은 유효범위 내에서 잔여 불포화도의 명시된 양을 폴리이소프렌 블록에 남기고 수소화 단계의 체류시간이 최소인 전체 속도에서 그렇게 하면서 폴리부타디엔 블록은 거의 완전히 수소화되는 폴리부타디엔-폴리이소프렌 블록 공중합체를 생산하도록 하는 방법을 모색하는 것이 매우 유리할 것임을 알 수 있다. 이는 이러한 수소화된 폴리부타디엔-폴리이소프렌 블록 공중합체를 생산하기 위한 비용 효과적인 방법을 가능하게 할 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 수소화된 폴리부타디엔-폴리이소프렌 블록 공중합체의 생산 동안 수소화 체류시간을 최소화 하는 방법을 설명한다. 이 방법은 폴리부타디엔 블록에 원하는 양의 잔여 불포화와 또한 폴리이소프렌 블록에 목적인 잔여 불포화를 함유하는 분자를 생산하는 데 초점을 맞춘다.

본 발명은 폴리이소프렌 블록에서 명시된 양으로 잔여 불포화도를 가지는 이러한 중합체의 수소화 촉매를 이용하는 생산 방법이고, 여기에서 수소화 순환시간은 최소이다. 간단히 설명하면, 이 방법은 원하는 정도의 부타디엔 수소화가 달성되는

동시에 이소프렌 복합체에서 원하는 정도의 잔여 불포화도가 달성되도록 중합체 중 부타디엔과 이소프렌의 상대량을 조절한다. 다르게 설명하면, 부타디엔과 이소프렌의 필요한 수소화가 동시에 진행되고 동시에 종결되어 이소프렌 수소화를 위해 부타디엔 수소화 이상의 부가 시간이 필요하지 않도록 한다.

그러므로, 본 발명은

(a) 수소화 촉매로 부타디엔 블록과 이소프렌 블록을 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간이 실질적으로 동일하도록 원하는 중합체 분자량과 이소프렌 블록과 부타디엔 블록의 원하는 잔여 불포화도를 선택하고 부타디엔 블록과 이소프렌 블록의 분자량을 측정하며;

(b) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 (a)단계에서 측정된 블록 공중합체를 형성한 다음;

(c) 부타디엔 블록 및/또는 이소프렌 블록이 원하는 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화함을 포함하는, 이소프렌 블록과 부타디엔 블록을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 적어도 하나의 부타디엔 중합체 블록과 적어도 하나의 이소프렌 중합체 블록을 가지는 블록 공중합체를 선택적으로 수소화하는 방법에 관한 것이다.

대체 양태에 따라, 본 발명은

(a) 부타디엔 블록과 이소프렌 블록을 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간이 실질적으로 동일하도록 부타디엔 블록의 원하는 분자량 및 이소프렌 블록과 부타디엔 블록의 원하는 잔여 불포화도를 선택하고 이소프렌 블록의 분자량을 측정하며;

(b) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 (a)단계에서 측정된 블록 공중합체를 형성한 다음;

(c) 부타디엔 블록 및/또는 이소프렌 블록이 원하는 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화함을 포함하는, 이소프렌 블록과 부타디엔 블록을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 적어도 하나의 부타디엔 중합체 블록과 적어도 하나의 이소프렌 중합체 블록을 가지는 블록 공중합체를 선택적으로 수소화하는 방법에 관한 것이다.

추가적 대체 양태에 따라, 본 발명은

(a) 부타디엔 블록과 이소프렌 블록을 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간이 실질적으로 동일하도록 이소프렌 블록의 원하는 분자량 및 이소프렌 블록과 부타디엔 블록의 원하는 잔여 불포화도를 선택하고 부타디엔 블록의 분자량을 측정하며;

(b) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 (a)단계에서 측정된 블록 공중합체를 형성한 다음;

(c) 부타디엔 블록 및/또는 이소프렌 블록이 원하는 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화함을 포함하는, 이소프렌 블록과 부타디엔 블록을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 적어도 하나의 부타디엔 중합체 블록과 적어도 하나의 이소프렌 중합체 블록을 가지는 블록 공중합체를 선택적으로 수소화하는 방법에 관한 것이다.

상기의 양태에 따라, 전체 부타디엔 블록과 이소프렌 블록의 수소화 속도는 고려되지만 1,2-중합된 부타디엔, 1,4-중합된 부타디엔, 1,4-중합된 이소프렌 및 3,4-중합된 이소프렌의 수소화 속도차를 고려하지는 않는다.

그러나 미세구조가 예를 들면, 중합반응이 구조 개질제 의 부재하에 실행될 경우와 같이 공정 속박에 의해 어떤 식으로든 고정된다면 수소화 속도차를 고려할 필요가 없음이 감지될 것이다.

그러나 미세구조가 예를 들면, 공정 속박에 의해 고정되지 않고 원하는 1,2-중합된 부타디엔 함량과 임의의 원하는 3,4-중합된 이소프렌 함량을 선택하는 데 어느 정도의 자유가 있다면, 이에 따라 1,2-중합된 부타디엔, 1,4-중합된 부타디엔, 1,2-중합된 이소프렌 및, 임의의 3,4-중합된 이소프렌의 수소화 속도차를 고려하는 것이 바람직할 수도 있다.

그러므로, 추가 일면에 따라, 본 발명은

(a) 부타디엔 블록 과 이소프렌 블록 을 수소화 촉매로 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간이 실질적으로 동일하도록, 원하는 중합체 분자량, 원하는 1,2-중합된 부타디엔 함량, 원하는 3,4-중합된 이소프렌 함량(적어도 수소화 촉매가 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화 할 경우), 및 이소프렌 블록 과 부타디엔 블록 의 원하는 잔여 불포화도를 선택하고 부타디엔 블록 과 이소프렌 블록 의 분자량을 측정하며,

(b) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 (a)단계에서 측정된 블록 공중합체를 형성한 다음;

(c) 부타디엔 블록 및/또는 이소프렌 블록 이 원하는 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화함을 포함하는, 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 함유하는 적어도 하나의 부타디엔 중합체 블록 및 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 함유하는 적어도 하나의 이소프렌 중합체 블록을 가지는 블록 공중합체를 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 상이한 속도로; 1,4-중합된 부타디엔과 1,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로, 및 임의로 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 선택적으로 수소화하는 방법에 관한 것이다.

대체 양태에 따라서, 본 발명은

(a) 부타디엔 블록 과 이소프렌 블록 을 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간이 실질적으로 동일하도록, 부타디엔 블록 의 원하는 분자량, 원하는 1,2-중합된 부타디엔 함량, 원하는 3,4-중합된 이소프렌 함량(적어도 수소화 촉매가 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화 할 경우), 및 이소프렌 블록 과 부타디엔 블록 의 원하는 잔여 불포화도를 선택하고 이소프렌 블록 의 분자량을 측정하며;

(b) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 (a)단계에서 측정된 블록 공중합체를 형성한 다음;

(c) 부타디엔 블록 및/또는 이소프렌 블록 이 원하는 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화함을 포함하는, 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 함유하는 적어도 하나의 부타디엔 중합체 블록 및 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 함유하는 적어도 하나의 이소프렌 중합체 블록을 가지는 블록 공중합체를 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 상이한 속도로; 1,4-중합된 부타디엔과 1,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로, 및 임의로 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 선택적으로 수소화하는 방법에 관한 것이다.

추가 대체 양태에 따라, 본 발명은

(a) 부타디엔 블록 과 이소프렌 블록 을 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간이 실질적으로 동일하도록, 이소프렌 블록 의 원하는 분자량, 원하는 1,2-중합된 부타디엔 함량, 원하는 3,4-중합된 이소프렌 함량(적어도 수소화 촉매가 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화 할 경우), 및 이소프렌 블록 과 부타디엔 블록 의 원하는 잔여 불포화도를 선택하고 부타디엔 블록 의 분자량을 측정하며;

(b) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 (a)단계에서 측정된 블록 공중합체를 형성한 다음;

(c) 부타디엔 블록 및/또는 이소프렌 블록 이 원하는 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화함을 포함하는, 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 함유하는 적어도 하나의 부타디엔 중합체 블록 및 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 함유하는 적어도 하나의 이소프렌 중합체 블록을 가지는 블록 공중합체를 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 상이한 속도로, 1,4-중합된 부타디엔과 1,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로, 및 임의로 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 선택적으로 수소화하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 후자의 두가지 양태에 따라 이소프렌 또는 부타디엔 블록 의 분자량이 선택된다.

그러나 다른 양태에 따라서 부타디엔 및 이소프렌 블록을 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간이 실질적으로 동일하도록 이소프렌 및 부타디엔 블록 모두의 분자량이 선택되고 미세구조가 채택된다.

그러므로, 추가 일면에 따라서, 본 발명은

(a) 부타디엔 블록 과 이소프렌 블록 을 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간이 실질적으로 동일하도록, 이소프렌 블록 과 부타디엔 블록 의 원하는 분자량 및 이소프렌 블록 과 부타디엔 블록 의 원하는 잔여 불포화도를 선택하고 부타디엔 블록 중 원하는 1,2-중합된 부타디엔 함량, 및/또는 이소프렌 블록 중 원하는 3,4-중합된 이소프렌 함량(수소화 촉매가 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화 할 경우)을 측정하며;

(b) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 (a)단계에서 측정된 블록 공중합체를 형성한 다음;

(c) 부타디엔 블록 및/또는 이소프렌 블록 이 원하는 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화함을 포함하는, 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 함유하는 적어도 하나의 부타디엔 중합체 블록 및 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 함유하는 적어도 하나의 이소프렌 중합체 블록을 가지는 블록 공중합체를 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 상이한 속도로; 1,4-중합된 부타디엔과 1,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로, 및 임의로 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 선택적으로 수소화하는 방법에 관한 것이다.

본 명세서의 목적 상, 이소프렌 블록 을 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간이 부타디엔 블록 을 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 시간에 비해 0.9 내지 1.1, 바람직하게는 0.92 내지 1.08, 더 바람직하게는 0.95 내지 1.05 범위라면 부타디엔 블록 과 이소프렌 블록 을 수소화하는 데 필요한 시간은 실질적으로 동일하다.

블록 공중합체를 원하는 잔여 불포화도로 수소화하는 데 필요한 총 시간은 매우 다양할 수 있고 통상적으로 0.5 내지 20시간의 범위이다. 바람직하게는, 반응 조건은 블록 공중합체를 수소화하는 데 필요한 시간이 적어도 1시간이도록 선택된다. 이는 반응 조절이 더 용이하도록 한다. 수소화하는 데 필요한 시간이 매우 짧다면, 수소화 반응 동안 블록 공중합체의 수소화 정도를 분석하는 데 필요한 시간이 수소화 과정을 조절하는 결정요인이 됨이 감지될 것이다. 분석하는 데 필요한 시간은 통상적으로 15분 이하, 바람직하게는 10분 이하이다. 온라인 분석 기술로는 5분 이하의 분석이 가능할 것이다.

이러한 분석 압력의 관점에서, 블록 공중합체를 수소화하는 데 필요한 시간이 적어도 2시간이라면 특히 바람직하다.

바람직하게는, 블록 공중합체를 수소화하는 데 필요한 시간은 15시간 이하, 더 바람직하게는 10시간 이하, 특히 5시간 이하이다. 가장 바람직하게는, 블록 공중합체를 수소화하는 데 필요한 시간은 2 내지 4시간의 범위이다.

이러한 최적 부류의 분자를 정하기 위한 더 자세한 방법론은:

a) 전환율이 증가함에 따라 속도가 현저히 변하든, 변하지 않든 간에, 사용될 수소화 촉매의 1,2-부타디엔 대 1,4-부타디엔(S1) 및 1,4-부타디엔 대 1,4-이소프렌(S2)의 수소화 평균 상대속도를 측정하고,

b) 원하는 폴리부타디엔 블록 잔여 불포화도(RU_{Bd})를 선택하며,

c) 원하는 폴리이소프렌 블록 잔여 불포화도(RU_{IP})를 선택하여 원하는 총 잔여 불포화도(RU_{Tot})를 정하며,

d) 원하는 총 중합체 분자량 또는 원하는 부타디엔 블록 분자량을 선택하며,

e) $RU_{Tot} = 1000 \{ [F_{Bd}((1-V_{12})(1-14BdC) + V_{12}(1-14BdC)^{S1})] / 54 + [F_{IP}(1-14BdC)^{1/S2}] / 68 \}$ (여기에서, F_{Bd} 는 중합체 중 폴리부타디엔의 중량분획이고, F_{IP} 는 중합체 중 폴리이소프렌의 중량분획이며, $V_{1,2}$ 는 폴리부타디엔 블록 중 1,2-부타디엔 머의 중량분획이며, $1,4BdC$ 는 수소화되는 1,4-부타디엔의 분획이다)에 따라 폴리이소프렌 블록 대 폴리부타디엔 블록 중합체의 상대 분자량비를 측정하여, 총 중합체 분자량 및 폴리부타디엔과 폴리이소프렌 블록의 분자량을 결정하며,

f) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 e)단계에서 측정된 블록의 분자량을 가지는 블록 공중합체를 형성한 다음,

g) 블록 공중합체를 원하는 폴리부타디엔 잔여 불포화도로 수소화함을 포함한다.

상대속도 S1 및/또는 S2가 수소화 단계 과정 동안의 어느 시점에서, 즉 이중결합의 전환량의 함수로, 실질적으로 변한다면, g를 통한 후속 단계는 실질적인 속도 변화가 관찰되는 전환량까지의 첫번째 속도 세트를 사용하여 실행되고 g를 통한 후속 단계는 S1과 S2의 새로운 값을 사용하여 반복된다. 이는 상대속도 S1 및/또는 S2의 실질적인 변화가 일어나는 시점이 있을 만큼 가능한 한 많이 반복된다.

본 발명의 중합체는 에틸렌계 불포화를 함유하고 또한 혼입된 비닐 방향족 탄화수소 블록 또는 무작위로 분포된 머(mer)의 형태로 방향족 불포화를 함유할 수 있다. 중합체는 음이온 개시제 또는 중합반응 촉매를 사용하는 음이온 중합반응으로 제조된다. 이러한 중합체는 벌크, 용액 또는 에멀션 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 고분자량으로 중합될 경우에, 에틸렌계 불포화를 함유하는 이러한 중합체는 일반적으로, 부스러기, 분말 또는 펠렛과 같은 고체로 회수될 것이다. 저분자량으로 중합될 경우에는, 액체로서 회수될 것이다. 본 발명의 중합체를 중합하는 방법은 U.S. 특허 제5,229,464호 및 제5,382,604호에 설명되어 있다. 이러한 두 특허는 본원에 참조로 인용되었다.

일반적으로, 음이온 용액 기술이 사용될 경우에, 임의로 비닐 방향족 탄화수소와 공액 디올레핀의 공중합체가 동시에 또는 연속적으로 중합되도록 1A족 금속, 이들의 알킬 유도체, 아마이드 유도체, 실라놀레이트 유도체, 나프탈라이드 유도체, 비페닐 유도체 또는 안트라세닐 유도체와 같은 음이온 중합반응 개시제와 단량체 또는 단량체들을 접촉시킴으로써 제조된다. -150°C 내지 300°C, 바람직하게는 0°C 내지 100°C 범위의 온도에서 적당한 용매 중 유기 알칼리 금속(나트륨 또는 칼륨과 같은)을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 효과적인 음이온 중합반응 개시제는 RLi_n 화학식을 가지는 유기 리튬 화합물이다(여기에서, R은 1 내지 20개의 탄소원자를 가지는 지방족 탄화수소 라디칼, 지환족 탄화수소 라디칼, 방향족 탄화수소 라디칼 또는 알킬-치환 방향족 탄화수소 라디칼이고 n은 1 내지 4의 정수이다).

본 발명의 블록 공중합체는 중합된 1,3-부타디엔과 중합된 이소프렌의 블록을 함유한다. 알케닐(비닐) 방향족 탄화수소는 또한 분리된 블록으로 또는 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 블록에 무작위로 분포되어 공중합될 수 있다. 적당한 비닐방향족 탄화수소는 스티렌, 다양한 알킬-치환 스티렌, 알콕시-치환 스티렌, 비닐나프탈렌 및 알킬-치환 비닐나프탈렌을 포함한다.

일반적으로, 이러한 중합체의 제조에 유용한 것으로 선행기술에 공지되어 있는 어느 용매도 사용될 수 있다. 적당한 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄 및 옥탄과 같은 직쇄 및 측쇄 탄화수소 및 이들의 알킬-치환된 유도체; 사이클로펜탄, 사이클로헥산 및 사이클로헵탄과 같은 지환족 탄화수소 및 이들의 알킬-치환된 유도체; 벤젠, 나프탈렌, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족 및 알킬-치환된 방향족 탄화수소; 테트라린 및 데칼린과 같은 수소화된 방향족 탄화수소; 디메틸에테르, 메틸에틸에테르, 디에틸에테르 및 테트라하이드로퓨란과 같은 직쇄 및 사이클릭 에테르를 포함한다.

본 발명의 과정에서, 수소화는 통상적으로 전술한 선행기술 방법의 두 단계보다는 한 단계로 실행된다. 한 단계 방법에서, 반응 조건(즉, 온도, 압력 및 촉매 농도)은 S1, S2 및 S2' 선택성을 변화시키는 것이 바람직한 어느 방법에서도 다양할 수 있다. 게다가, 설명한 바와 같이 선택성의 가변성이 반응 조건의 범위, 제한하는 것이 아닌 온도, 수소 압력 및 촉매 농도의 강력한 함수가 아닐 것이라고 예상하는 이론적인 근거가 있다. 그러므로, 본원에서 사용된 방법론은 다른 방법 파라미터에서 통상적인 가변성에 비교적 민감하지 않고 이러한 가변성은 측정된 선택성을 위해 설명될 수 있다.

본 발명의 중합체는 본원에 참조로 인용된 U.S. 특허 재발행 27,145에 설명된 바와 같이 수소화될 수 있다. 이러한 중합체 및 공중합체의 수소화는 또한 본원에 참조로 인용된 U.S. 특허 제5,039,755호에서처럼 라니 니켈(Raney Nickel), 백금 등과 같은 귀금속, 가용성 전이 금속 촉매 및 티타늄 촉매와 같은 촉매의 존재하에 수소화를 포함하는 다양한 익히 공지된 방법으로 실행될 수 있다. 중합체는 상이한 디엔 블록을 가질 수 있고 이러한 디엔 블록은 또한 본원에 참조로 인용된 U.S. 특허 제5,229,464호에서 설명된 바와 같이 선택적으로 수소화될 수 있다.

본원에 참조로 인용된 U.S. 특허 제3,415,759호 및 제5,057,582호는 에틸렌계 및/또는 방향족 불포화를 함유하는 화학 화합물을 수소화하는 촉매 및 방법을 설명하고 있다. 본원에서 사용하기에 바람직한 촉매는 하나 이상의 8족 금속 카복실레이트(CAS 버전, 기존의 IUPAC 방식으로는 8A족, 및 새로운 명명법으로 8, 9 및 10족)와 알루미늄 알킬과 물의 반응으로 제조된 하나 이상의 알킬 알루미늄 산을 접촉시킴으로써 제조된다. 이러한 촉매는 이들이 에틸렌계 불포화는 선택적으로 고도로 수소화하고 반면 방향족 불포화에는 기본적으로 영향을 끼치지 않는다는 점에서 훌륭한 결과를 양산한다. 다른 훌륭한 수소화 촉매는 직접 알루미늄 알킬을 이용한다.

본원의 목적은 폴리부타디엔 블록이 폴리이소프렌 블록보다 더 빨리 수소화될 것이라는 사실의 장점을 이용하여, 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 블록을 동시에 수소화하는 것이다. 폴리이소프렌 블록의 원하는 잔여 불포화도는 더 "친밀하게 반

응하는" 분자량의 폴리이소프렌 블록을 이용함으로써 달성된다. 이 특허에서, 이는 부타디엔의 수소화 정도가 일정하게 유지된다고 가정하면, 폴리이소프렌 블록은 선행기술에 의해 교시된 것보다 분자량이 더 작다는 것을 의미한다. 폴리이소프렌 잔여 불포화도가 통상적으로 더 작기 때문에, 수소화되어야 하는 불포화의 총량 또한 더 작고 수소화를 실행하는 데 더 짧은 시간이 걸린다. 따라서, 폴리이소프렌 블록은 폴리부타디엔 블록이 거의 완전히 수소화되는 시간과 동일한 시간에 원하는 정도로 수소화된다.

폴리이소프렌 블록을 위한 최적 크기, 달리 설명하면 폴리이소프렌 블록 대 폴리부타디엔 블록의 최적 분자량비를 선택하기 위해, 사용된 부타디엔 및 또한 사용된 이소프렌의 상이한 미세구조의 수소화 속도를 결정할 필요가 있다. 수소화의 이러한 속도는 사용된 촉매의 효능 또는 선택성에 따라 좌우될 것이다. 선택성은 종종 촉매 배치별로 다양하고, 물론 니켈/알루미늄 비와 같은 파라미터가 변할 경우에 다양할 것이다.

최소의 순환시간을 가지는 방법을 나타내기 위해 사용되는 방법론은 화학 운동론으로부터 유도된다. i번째 머의 단위 용적당 반응속도는

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

(여기에서, f는 수소 농도(C_{H_2})와 촉매 농도(C_{cat})가 i번째 머(C_i)가 사라지는 속도에 끼치는 영향에 관한 함수이다)에 따라 정해질 수 있다. 어느 특정 이론을 적용하지 않아도, 상기에서 정해진 함수 f가 각 머에 대해 동일하거나 매우 유사하도록, 수소 및 촉매 농도가 유사한 방법으로 각 머의 수소화 속도에 영향을 끼칠 것이라고 생각된다. 이는 물질 이동이 반응을 제한하지 않을 경우 이소프렌-부타디엔 중합체의 수소화를 위한 훌륭한 근사값일 것이다. 이러한 제한은 통상적으로 이러한 수소화 시스템에 존재하지 않는다. 또한, 속도상수 k_i 가 온도의 함수인 반면, 수소화 반응(즉, 선택성)의 반응속도 비는 작업 조건의 통상적인 범위에 걸쳐서 온도의 약한 함수일 것이다. 반응 속도는 머 농도의 1차 반응인 것으로 생각된다.

부타디엔은 다수의 상이한 미세구조의 머로 구성된다. 주요 미세구조는 1,2-부타디엔과 1,4-부타디엔이다. 이소프렌은 1,4-이소프렌과 3,4-이소프렌의 미세구조를 가진다. 하기의 실시예에서, 1,4-이소프렌 함량은 대략 90%이다. 또한, 니켈/알루미늄 촉매 시스템에서, 1,4- 및 3,4-이소프렌 머의 수소화 속도는 대략 동일하다. 따라서 이소프렌의 총 전환율은 1,4-이소프렌의 전환율과 대략 동일하다. 수소화 속도가 대략 동일하기 때문에 다른 시스템에서 3,4-이소프렌 함량이 훨씬 많을 때조차도 이는 사실일 것이다. 요약하면, 방정식 (3)과 (4)를 유도하기 위해 사용된 방정식과 방법론은 3,4-이소프렌의 모든 함량을 설명하도록 용이하게 확장될 수 있다. 반응 조건의 일부 다른 세트하에서, 1,4- 및 3,4-이소프렌이 실질적으로 상이하고 더 다량의 3,4-이소프렌이 존재한다면, 하기에 설명된 계산은 더 복잡해질 것이지만 동일한 방법으로 실행될 것이다.

수소화와 니켈 농도의 함수가 모든 이성체에 대해 동일하다고 가정하면, 1,4-부타디엔 분자와 1,4-이소프렌 분자에 대한 상기의 운동학 표현의 비는

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

이다(여기에서, $Bd_{1,4}$ 는 1,4-부타디엔 머를 나타내고 $Ip_{1,4}$ 는 1,4-이소프렌 머를 나타낸다).

방정식 2의 적분과 재배열은 1,4-부타디엔과 1,4-이소프렌 전환 간의

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

관계를 준다.

1,4-부타디엔의 속도상수 대 1,4-이소프렌의 속도상수의 비는 S_2 로 정한다. 유사한 방정식이 방정식 1과 동일한 방법론을 이용하여, 1,2- 및 1,4-부타디엔 머에 대해 유도될 수 있다:

$$\text{총 Bd 전환율} = 1 - \left[(1 - V_{12})(1 - \text{Bd}_{1,4} \text{ 전환율}) + V_{12}(1 - \text{Bd}_{1,4} \text{ 전환율}) \frac{k_{\text{Bd}_{1,2}}}{k_{\text{Bd}_{1,4}}} \right] \quad (4)$$

여기에서, $k_{\text{Bd}_{1,2}}$ 대 $k_{\text{Bd}_{1,4}}$ 의 비는 S1으로 나타낼 수 있고, V_{12} 는 부타디엔 블록 중합체 백본 중 1,2-부타디엔의 분획을 나타낸다. 이러한 방정식은 수소화 단계의 최소 체류시간을 정하기 위한 기초로서 생각된다.

중합체에서 1,2-부타디엔 머 대 1,4-부타디엔 머의 상대량은 미세구조 조절제를 사용하여 공지된 방법으로 조절될 수 있다. 이는 선행기술에서 익히 공지되어 있고 본원에 참조로 인용된 U.S. 특허 재발행 27,145에 설명되어 있다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 본원의 중합체는 30 내지 70 중량%, 더 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 함량으로 1,2-부타디엔을 가진다. 1,4-부타디엔과 비교한 1,2-부타디엔의 상대량은 통상적으로 본 발명의 방법을 따르기 위해 미리 정해진다. 하기의 분석에서 폴리부타디엔 블록 중 1,2-부타디엔의 중량분획은 V_{12} 이다. 미세구조 조절제는 또한 1,4- 및 3,4-이소프렌의 상대량을 조절하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 본원의 중합체는 80% 이상의 함량으로 1,4-이소프렌을 가진다.

사용되고 있는 촉매 배치는 통상적으로 1,2-부타디엔 대 1,4-부타디엔(S1) 및 1,4-부타디엔 대 1,4-이소프렌(S2)의 수소화(선택성) 평균 상대속도를 측정하기 위해 시험된다. 이 측정은 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 블록을 가진 중합체의 수소화를 실행하고 반응시간에 걸쳐 다양한 머의 전환율을 측정함으로써 정해진다. 이는 여러 방법으로 실행될 수 있다.

예를 들면, $^1\text{H NMR}$ 을 사용하여, 머의 사라짐은 배치 체류시간의 함수로서 모니터될 수 있다. 이 데이터는 수소화가 각 머 농도의 1차 반응이라고 가정한 이러한 머가 사라지는 속도상수를 측정하는 데 사용될 수 있다. 이러한 운동학 속도상수의 비는 선택성을 정한다. 그러나, 촉매가 각 배치 간의 수소화 평균 상대속도가 실질적으로 다양하지 않는 데 사용된다면, 통상적인 촉매 배치의 수소화 평균 상대속도를 측정하고 계산할 때 이러한 선택성의 사용이 충분할 수 있음이 감지될 것이다.

수소화의 상대속도 또는 선택성을 알게되면, 다음 단계는 원하는 폴리부타디엔 블록 잔여 불포화도(RU_{Bd})를 선택하는 것이다. 이는 보통 가능한 한 낮게, 예를 들면 0.2 내지 0.5, 바람직하게는 0.3 부근이 선택된다. 잔여 불포화도를 0.3에서 0.2로 감소시키는 데 약간의 시간이 걸리고 폴리부타디엔 블록의 0.3 잔여 불포화도는 일반적으로 산물의 충분한 안정성을 유지하기에 충분하고, 반면 일부 경우에는 0.5가 불충분하기 때문에 0.3이 바람직하다. 잔여 불포화도의 단위는 중합체 g당 이중결합의 밀리당량이다.

다음 단계는 원하는 폴리이소프렌 블록 잔여 불포화도(RU_{Ip})를 선택하는 것이다. 이는 폴리이소프렌 블록에 충분한 양의 불포화가 존재하도록 선택된다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 폴리이소프렌 블록의 잔여 불포화도는 중합체가 원하는 정도로 예폭시화될 수 있고 예폭시화가 폴리이소프렌 블록에 위치할 수 있도록 선택된다. 하기의 바람직한 중합체를 위해, 중합체의 잔여 불포화도는 일반적으로 중합체 g당 1.6 내지 2.2 밀리당량의 범위이다. 원하는 RU_{Bd} 와 RU_{Ip} 가 선택되면, 총 잔여 불포화도(RU_{Tot})가 반드시 정해진다.

이 시점에서, 원하는 산물 품질을 주고 또한 최소 수소화 체류시간을 요하는 중합체 중 폴리이소프렌 블록 대 폴리부타디엔 블록의 이상적인 분자량비를 계산하기 위한 충분한 정보가 있다. 수소화 상대속도는 하기식에 따라 정해진다.

$$S1 = \frac{k_{\text{Bd}_{12}}}{k_{\text{Bd}_{14}}} = 1,2 \text{ Bd 대 } 1,4 \text{ Bd의 수소화 상대 속도} \quad (5)$$

$$S2 = \frac{k_{\text{Bd}_{14}}}{k_{\text{Ip}_{14}}} = 1,4 \text{ Bd 대 } 1,4 \text{ Ip의 수소화 상대 속도} \quad (6)$$

여기에서, k는 선택된 촉매 배치를 사용하는 설명된 미세구조 머의 실제 1차 반응 속도상수(머 농도의 1차)이다.

전환되거나 수소화되는 1,4-부타디엔의 양은 이의 다양한 산물 적용에서 적절한 안정성을 제공하기 때문에 본원에서 사용된다. 이는 14BdC 용어로 나타낸다. 총 부타디엔 전환율(TBdC)은 하기식에서 14BdC와 부타디엔 블록체 중 1,2-부타디엔(V_{12})의 중량분획으로 정해진다.

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

전술한 이유때문에, 1,4-이소프렌 전환율(14IpC)은 총 이소프렌 전환율(TIpC)과 동일한 것으로 추측되고 두가지 모두 하기식에 의해 정해진다.

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

중합체에서 총 잔여 불포화도는 하기식에서 나타난 것처럼 폴리이소프렌의 잔여 불포화도와 폴리부타디엔의 잔여 불포화도의 합이다.

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

중합체 중 부타디엔 머의 총 중량분획(F_{Bd})과 중합체 중 이소프렌 머의 총 중량분획(F_{Ip})의 합은 1이어야 한다.

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

중합체에서 각 부타디엔 단위의 분자량은 54이다. 중합체에서 각 이소프렌 단위의 분자량은 68이다. 중량분획으로부터 RU를 측정하기 위해, 본 발명자는 각 수소화되지 않은 머의 중량분획을 이들의 분자량으로 나눈 다음 1000을 곱했다. 이 전환율을 사용하고 방정식 7과 8을 방정식 9로 치환하면 총 RU의 하기 표현을 얻는다.

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

방정식 11을 위한 파라미터를 지정한 후에, 방정식 10과 11을 동시에 풀어 Bd와 Ip의 중량분획을 측정할 수 있다. 방정식 10과 11을 풀기 위해, 부타디엔 블록 또는 중합체 전체의 분자량이 지정되어야 한다. 분자량은 분자가 정해진 특정 산물 적용을 기초로 선택된다. 상기의 방정식을 풀기 위한 수학은 부타디엔 블록 분자량이 명시된다면 더 수월하다.

부타디엔 블록 분자량이 선택되면, 1,4-부타디엔 전환율은 최종 1,4-부타디엔 잔여 불포화도를 정한 후에 직접 계산된다:

$$1,4\text{-부타디엔 전환율} = 14BdC = 1 - \{ (1,4\text{-부타디엔의 원하는 잔여 불포화도}) \times (\text{부타디엔 블록의 분자량}) / \{ 1000 \times (\text{부타디엔의 분자량}) \} \times (1,4\text{-부타디엔의 분획}) \} = 1 - \{ (RU_{14}) \times (\text{부타디엔 블록의 분자량}) / \{ 1000 \times 54 \times (1 - V_{12}) \} \} \quad (12)$$

중합체의 전체 분자량이 명시되면, 이어서 1,4BdC는

$$14BdC = 1 - \{ (1,4\text{-부타디엔의 원하는 잔여 불포화도}) \times (\text{부타디엔의 분자량}) / \{ 1000 \times (\text{분자 중 부타디엔의 중량분획}) \times (\text{부타디엔 블록 중 1,4-부타디엔의 분획}) \} \} = 1 - RU_{14} \times (54) / (1000 \times (F_{Bd}) \times (1 - V_{12})) \quad (13)$$

에 따라 정해진다.

전체 분자량이 명시된 경우에, 14BdC의 표현은 총 잔여 불포화도를 위한 방정식(방정식 11)으로 치환되어야 한다. 분석은 여전히 $1 = F_{Bd} + F_{Ip}$ 에 따라, 두개의 방정식과 두개의 미지수(F_{bd} , F_{ip})를 만든다. 이것이 정해지면, 이어서 폴리이소프렌 블록의 분자량을 정하기 위해 비율이 사용된다.

이어서, 부타디엔과 이소프렌이 음이온적으로 중합되어 상기에서 계산된 블록 분자량을 가지는 블록 공중합체를 형성한다. 최종적으로, 이 중합체는 수소화된다. 이 중합체의 폴리이소프렌 블록은 이의 수소화 시간이 최소가 될 것이고 총 수소화 순환시간 또한 최소가 될 그러한 크기이다.

전술한 관계는 원하는 중합체의 총 분자량에 관계없이 사실이다. 저분자량, 즉 10,000 이하, 통상적으로 500 내지 10,000 분자량의 중합체 및 고분자량, 즉 10,000 내지 200,000 분자량의 중합체 모두에 똑같이 잘 적용된다. 본원에서 사용된 분자량은 1H NMR로 정해진 실제 수평균 분자량이다.

상기의 방법론은 중합체의 총 분자량에 따라 좌우되지 않고 또한 다른 단량체는 이들이 방법의 수소화 단계에서 비-반응성(예를 들면, 스티렌)일 경우에 백본에 포함될 수 있다. 촉매의 선택성은 더 큰 선택성이 두가지 모두에서 관찰되지만, 일반적으로 니켈과 알루미늄 시스템에서, 1,2-부타디엔 대 1,4-부타디엔이 2 내지 10이고 1,4-부타디엔 대 1,4-이소프렌이 2 내지 20의 범위이다. 상이한 선택성을 가지는 다른 수소화 촉매 또한 사용될 수 있고, 최소 체류시간 기준이 적용된다면 이소프렌과 부타디엔의 상이한 블렌드를 가지는 중합체를 유도한다.

상대 반응속도와 그에 따른 선택성은 수소화 단계 동안 매우 잘 변할 수 있다. 이것이 발생하면, 최소 공정 순환시간을 달성하기 위해 최적 폴리이소프렌 블록 분자량을 발견하기 위한 더 복잡한 계산이 필요하다. 수소화 반응의 선택성이 변하고 이 반응의 새로운 선택성이 S2'인 1,4-부타디엔 전환을 포함하는 새로운 표현이 정확한 계산을 위해 필요하다. 총 RU 방정식은

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

(14)의 형태를 취한다(여기에서 X는 선택성이 S2에서 S2'로 변할 때 1,4-Bd의 전환율이다).

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 실행된 세가지 수소화의 1,4-이소프렌 전환율 대 1,4-부타디엔 전환율의 플롯이다.

실시예

실시예 1 - 부타디엔과 이소프렌 수소화 간의 선택성 측정 실험

표 1에서 보여진 것처럼, 3가지 부타디엔-이소프렌 블록 중합체를 음이온 중합반응을 통해 제조한다. 중합체의 리빙(living) 말단을 에틸렌 옥사이드의 화학량론적 양으로 캡핑하여 모노-올 작용기를 수득한다. 이어서 중합체는 작업의 배치 또는 반-배치(즉, 중합체 시멘트가 90분에 걸쳐 배치 반응기에 첨가된다) 방법으로 각각 독립적으로 수소화된다. 세가지 중합체의 수소화 조건은 표 1에 요약되어 있다. 사용된 수소화 촉매는 니켈 대 알루미늄 비가 2.0인 니켈 옥타노에이트/트리에틸 알루미늄 촉매이다. 촉매를 초기에 첨가하고 이어서 배치 수소화 동안 정해진 간격으로 첨가하여 수소화 속도를 빠르게 유지한다. 이러한 세가지 수소화의 1,4-이소프렌 전환율 대 1,4-부타디엔 전환율의 플롯은 도 1에 요약되어 있다. 전환율은 ¹H NMR을 사용하여 측정된다. 실험 데이터는 전환율을 예상하는 커브를 따라 전술한 이론을 이용하여 플로팅된다. 방정식 3은 방정식 6, 8 및 10에서 변수 S2로 나타난 선택성을 사용하여 도 1에서 구해진다. 도 1로부터 전환율 데이터가 일반적으로 연구된 반응 조건의 범위에 걸쳐 이론에 의해 예상된 바를 따르는 것이 보여진다. 또한, 데이터는 0 내지 80% 전환율에서 8 내지 10의 선택성 및 80% 이상의 전환율에서 6 이하의 선택성으로 정해진 커브를 따르는 것 같다. 총체적으로, 이론으로부터 유도된 방정식은 선택적 수소화 단계의 적절한 표현을 부여한다.

[표 1]
이소프렌/부타디엔 블록 공중합체의 중합반응과 수소화

파일럿 플랜트 번호	중합반응	수소화					
	분자량 이소프렌 블록	분자량 부타디엔 블록	작업 방법	온도 범위 (°C)	수소 압력 (Psi) Mpa	총 촉매 사용량 (ppm Ni)	중합체 고체함량 (% w)
5943	1800	4720	반-배치 ¹⁾	70 내지 72	(700) 4.83	35	17
5957	1190	6210	배치	64 내지 70	(600) 4.14	10	20
5984	1930	4980	배치	75 내지 88	(600) 4.14	8	20

1) 중합체 시멘트는 90분에 걸쳐서 배치 반응기에 첨가된다.

실시예 2 - 니켈/알루미늄 촉매의 수소화 선택성의 특징규명

표 2는 배치 수소화의 실험 데이터를 보여준다. 수소화 단계의 전단계는 분자의 한쪽 말단에 알콜 작용기를 가지는 이소프렌-부타디엔 블록 공중합체이다. 이소프렌 블록 분자량은 1180이고, 부타디엔 블록 분자량은 5260이다. 부타디엔 블록 중 1,2-부타디엔의 분획은 46.7%이고 반면 이소프렌 블록 중 1,4-이소프렌 분획은 87.9%이다. 수소화는 니켈 대 알루미늄 촉매의 비가 2.0인 니켈촉매 총 3 ppm을 사용하여 실행된다. 수소화 온도는 38°C에서 시작하여 수소화 초기 45분 동안 최고 70°C로 상승하고, 나머지 배치 시간 동안 60 내지 75°C의 온도범위로 낮춰진다. 반응기의 수소 압력은 700 psi(4.83 MPa)로 유지된다. 표 2의 데이터는 수소화 시간의 함수로서 네가지 머의 수소화를 보여준다. 머 농도는 ¹H NMR을 사용하여 측정된다. 1차 반응 속도상수(즉, 머 농도의 1차반응)는 방정식 1을 사용하여 각 데이터 포인트에서 계산된다. 속도상수는 시간 "1"에서의 전 데이터 포인트 및 시간 "2"에서의 현 데이터 포인트를 사용하여 계산된다. 이어서 선택성 S1과 S2가 이러한 속도상수로부터 계산된다. 모든 실용적인 목적 상 사라지기 때문에 1,2-부타디엔 속도상수의 정확한 측정은 약 100분 후에는 불가능함을 주지하라. 또한, 배치 순환에서 초기 1,4-이소프렌의 예상은 이러한 작은 변화 측정의 오차가 결과에서 변수로서 도입되기 때문에 정확하다고 생각되지 않는다. 표 2에서 데이터마다, S1은 3.5의 평균값을 가진다. S2는 100분 이하의 배치 시간에서 감소되는 것 같다. 100분 이상 또는 80% 이상의 1,4-부타디엔 전환율 또는 약 90%의 총 부타디엔 전환율에서, S2는 2.96의 평균값으로 일정하다.

[표 2]

부타디엔/이소프렌 블록 공중합체의 선택성의 계산에 사용되는 데이터

시간 (분)	잔여 불포화도 (meq/g)				1차 반응 속도상수 (분 ⁻¹)			선택성	
	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}
런 번호80									
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

실시예 3 - 이소프렌의 1.6 meq/g 잔여 불포화도를 위한 수소화 체류시간을 최소로 하는 이소프렌/부타디엔 블록 크기의 측정

실시예 1에서, 1,4-부타디엔 대 1,4-이소프렌의 선택성(S2)은 1,4-부타디엔 전환율이 약 80% 이하일 때 6 내지 10의 값으로 나타난다. 1,4-부타디엔 전환율이 80% 이하일 때는 이 실시예의 S2 값은 7.5가 사용된다. 실시예 2에서, 1,4-부타디엔 전환율(S2')이 80%인 후에 1,4-부타디엔 대 1,4-이소프렌의 선택성은 2.96이다. S2'값으로 3이 이 실시예에서 사용된다. 또한 실시예 2에서, 1,2-부타디엔 대 1,4-부타디엔의 선택성은 3.5로 측정된다. 요약하면, 이 실시예에서 사용된 선택성은 다음과 같다: S1=3.5, S2=7.5 및 S2'=3[여기에서, S2와 S2' 간의 전환은 80% 1,4-부타디엔 전환율(이는 방정식 14에서 X 파라미터이다)에서 일어난다].

이 정보로 원하는 잔여 불포화도를 성취하기 위해 필요한 이소프렌과 부타디엔의 상대량을 하기와 같이 계산한다. 이 실시예에서, 부타디엔 블록에서 원하는 잔여 불포화도는 0.3 meq/g이고, 이소프렌 블록에서 원하는 잔여 불포화도는 1.6 meq/g이다. 부타디엔 블록은 4800의 수평균 분자량을 가지고, 1,2-부타디엔의 %는 48%이다. 이러한 선택은 이러한 중합체의 에폭시화된 형태(잔여 이소프렌이 에폭시화되었다)의 목적하는 용도에 적합하게 이루어졌다. 이러한 파라미터로, 부타디엔과 이소프렌의 적절한 비율이 방정식 10과 14를 이용하여 최소 수소화 체류시간을 위해 계산된다. 우선, 1,4-부타디엔의 최종 전환율이 정해진 파라미터(방정식 13)로부터 계산된다:

$$14BdC=1-\{(1,4\text{-부타디엔의 원하는 잔여 불포화도})\times(\text{부타디엔 블록의 분자량})\}/\{1000\times(\text{부타디엔의 분자량})\times(1,4\text{-부타디엔의 분획})\}=1-\{(0.3\text{ meq/g})\times(4800)\}/\{1000\times(54)\times(0.52)\}=0.95$$

이어서 방정식 14(두번째 총 RU 방정식)가 이소프렌과 부타디엔의 적당한 분획을 계산하는 데 사용된다:

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

14BdC(0.95), X(0.8), S2'(3), S2(7.5), S1(3.5) 및 V₁₂(0.48)에 적당한 값을 치환하여 1.9 meq/g=[1-(0.95-0.8)/0.2]^{1/3}×1000{[F_{ip}(0.2)^{1/7.5}]/68}+ [1-(0.95-0.8)/0.2]×1000{[F_{bd}((1-0.48)(0.2)+0.48(0.2)^{3.5})]/54}를 얻는다.

상기의 계산을 실행함으로써, 방정식 14는 1.90=7.47F_{ip}+ 0.489F_{bd}가 된다.

방정식 10, 1=F_{ip}+ F_{bd}으로 방정식 14를 풀어 F_{ip}=0.202와 F_{bd}=0.798의 값을 얻는다. 부타디엔 분자량이 4800으로 명시되었기 때문에, 부타디엔과 이소프렌으로부터의 총 분자량은 6015이다. 따라서 이소프렌 블록의 목적하는 길이는 1215이다.

실시예 4 - 최소 체류시간의 재현가능한 선택적 수소화의 설명

표 3에서, 이소프렌-부타디엔 중합체의 후속 배치는 목적 이소프렌/부타디엔 블렌드가 실시예 3에서 계산된 것임을 보여준다. 음이온 중합반응을 위해 필요한 s-부틸 리튬을 포함하는 목적한 이소프렌 블록 분자량(분자량 64)과 이소프렌 블록(실시예 3으로부터 1215)의 합은 1300으로 세팅된다. 즉, 목적한 분자량은 64와 1215를 더하여 1279로 계산된다. 이 값은 편리를 위해 가장 근소한 백값 부근이다. 표 3에 요약된 데이터(실시예 2에서 설명된 것을 포함하여 다른 런으로부터의 데이터를 포함한다)는 82 내지 90 배치에서, 이소프렌 블록 분자량이 1251 내지 1368의 범위이고 평균 1306이라는 것을 보여준다. 목적한 1300에 가까운 이러한 정확함은 이러한 음이온 중합반응에서 분자량을 조절하는 실험적인 오차 내에 있다. 부타디엔에 대한 이소프렌의 평균%는 이러한 배치에서 19.7%이고, 20.2%의 목표보다 약간 작다. 부타디엔 블록 중 1,2-부타디엔 분획은 46.8 내지 47.2%의 범위이다. 그러므로 수소화 연구에 사용된 전구체는 실시예 3에서 행해진 계산으로부터 목표로 한 것들과 유사하다. 배치 9개의 수소화 결과는 표 3에 보여진다. 이러한 배치에서 수소화 반응은 오존 분해 적정에 의해 정해진, 총 잔여 불포화도가 1.9 meq/g에 이를 때 정지된다. 결과는 1,4-부타디엔과 총 이소프렌의 생성된 잔여 불포화도가 각각 실시예 3에서 정해진 목적한 0.3과 1.6 meq/g에 매우 근접함을 보여준다. 그러므로, 이소프렌 블록과 총 중합체의 목적한 잔여 불포화도는 목적한 부타디엔 전환율이 달성되면 정지함으로써 달성된다. 부타디엔의 이러한 전환율 이상으로 이소프렌 블록을 수소화하는 데 사용하는 부가의 시간이 없기 때문에, 최소 수소화 체류시간이 얻어진다.

[표 3]

1300의 목적한 이소프렌 블록 분자량을 가지는 배치 수소화의 최종 잔여 불포화도

배치 번호	이소프렌 블록 분자량	중합체 중 이소프렌의 분획 ³⁾	최종 R.U. (meq/g)
-------	-------------	------------------------------	-----------------

			1,4 Bd 1,4 Ip 3,4 Ip 총			
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) 이소프렌 블록 분자량은 합성 후에 중합체의 ¹H NMR로부터 취해진다.
- 2) 1,2 Bd 농도는 상기의 모든 중합체에 대해 0.01 meq/g 이하이다.
- 3) 합성 후에 중합체의 ¹H NMR로부터 계산된다. 다만 다른 성분으로서 부타디엔을 기초로 하는 분획.
- 4) 상기의 3,4 Ip RU는 ¹H NMR 마다, 이성화된 부타디엔 머 소량을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (a) 수소화 촉매에 의해 부타디엔 블록과 이소프렌 블록이 상기 바람직한 잔여 불포화도로 수소화되는데 걸리는 시간이 실질적으로 동일하도록, 바람직한 중합체 분자량과 이소프렌 블록 및 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도를 선택하고, 부타디엔 블록과 이소프렌 블록의 분자량을 결정하는 단계;
- (b) (a) 단계에서 결정된 바에 따라 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여, 1,2-중합된 부타디엔을 30 중량% 내지 70 중량%로 함유하는 블록 공중합체를 형성하는 단계;
- (c) 부타디엔 블록 및 이소프렌 블록이 상기 바람직한 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화시키는 단계를 포함하고,

상기에서, 모든 분자량은 양성자 NMR로 측정되는 실수 평균 분자량이며, 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.2 내지 0.5 meq/g이고, 이소프렌 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.6 내지 7.0 meq/g인,

하나이상의 부타디엔 중합체 블록과 하나이상의 이소프렌 중합체 블록을 함유하는 블록 공중합체를, 이소프렌 블록과 부타디엔 블록을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 선택적으로 수소화하는 방법.

청구항 2.

- (a) 부타디엔 블록과 이소프렌 블록이 상기 바람직한 잔여 불포화도로 수소화되는데 요구되는 시간이 실질적으로 동일하도록, 부타디엔 블록의 바람직한 분자량과 이소프렌 블록 및 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도를 선택하고, 이소프렌 블록의 분자량을 결정하는 단계;
- (b) (a) 단계에서 결정된 바에 따라 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 1,2-중합된 부타디엔을 30 중량% 내지 70 중량%로 함유하는 블록 공중합체를 형성하는 단계;

(c) 부타디엔 블록 및 이소프렌 블록이 상기 바람직한 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화시키는 단계를 포함하고,

상기에서, 모든 분자량은 양성자 NMR로 측정되는 실수 평균 분자량이며, 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.2 내지 0.5 meq/g이고, 이소프렌 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.6 내지 7.0 meq/g인,

하나이상의 부타디엔 중합체 블록과 하나이상의 이소프렌 중합체 블록을 함유하는 블록 공중합체를, 이소프렌 블록과 부타디엔 블록을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 선택적으로 수소화하는 방법.

청구항 3.

(a) 부타디엔 블록과 이소프렌 블록이 상기 바람직한 잔여 불포화도로 수소화되는데 요구되는 시간이 실질적으로 동일하도록, 이소프렌 블록의 바람직한 분자량과 이소프렌 블록 및 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도를 선택하고, 부타디엔 블록의 분자량을 결정하는 단계;

(b) (a) 단계에서 결정된 바에 따라 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 1,2-중합된 부타디엔을 30 중량% 내지 70 중량%로 함유하는 블록 공중합체를 형성하는 단계;

(c) 부타디엔 블록 및 이소프렌 블록이 상기 바람직한 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화시키는 단계를 포함하고,

상기에서, 모든 분자량은 양성자 NMR로 측정되는 실수 평균 분자량이며, 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.2 내지 0.5 meq/g이고, 이소프렌 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.6 내지 7.0 meq/g인,

하나이상의 부타디엔 중합체 블록과 하나이상의 이소프렌 중합체 블록을 함유하는 블록 공중합체를, 이소프렌 블록과 부타디엔 블록을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매로 선택적으로 수소화하는 방법.

청구항 4.

(a) 부타디엔 블록과 이소프렌 블록이 수소화 촉매로 상기 바람직한 잔여 불포화도로 수소화되는데 요구되는 시간이 실질적으로 동일하도록, 바람직한 중합체 분자량, 바람직한 1,2-중합된 부타디엔 함량, 바람직한 3,4-중합된 이소프렌 함량 (적어도 수소화 촉매가 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화할 경우), 및 이소프렌 블록과 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도를 선택하고, 부타디엔 블록과 이소프렌 블록의 분자량을 결정하는 단계;

(b) (a) 단계에서 결정된 바에 따라 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 1,2-중합된 부타디엔을 30 중량% 내지 70 중량%로 함유하는 블록 공중합체를 형성하는 단계;

(c) 부타디엔 블록 및 이소프렌 블록이 바람직한 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화하는 단계를 포함하고,

상기에서, 모든 분자량은 양성자 NMR로 측정되는 실수 평균 분자량이며, 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.2 내지 0.5 meq/g이고, 이소프렌 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.6 내지 7.0 meq/g인,

1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 함유하는 하나이상의 부타디엔 중합체 블록 및 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 함유하는 하나이상의 이소프렌 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체를, 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 상이한 속도로, 1,4-중합된 부타디엔과 1,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로, 및 임의로 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매에 의해 선택적으로 수소화하는 방법.

청구항 5.

(a) 부타디엔 블록과 이소프렌 블록이 상기 바람직한 잔여 불포화도로 수소화되는데 요구되는 시간이 실질적으로 동일하도록, 부타디엔 블록의 바람직한 분자량, 1,2-중합된 부타디엔의 바람직한 함량, 3,4-중합된 이소프렌의 바람직한 함량 (적어도 수소화 촉매가 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화 할 경우), 및 이소프렌 블록과 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도를 선택하고, 이소프렌 블록의 분자량을 결정하는 단계;

(b) (a) 단계에서 결정된 바에 따라 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 1,2-중합된 부타디엔을 30 중량% 내지 70 중량%로 함유하는 블록 공중합체를 형성하는 단계;

(c) 부타디엔 블록 및 이소프렌 블록이 바람직한 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화하는 단계를 포함하고,

상기에서, 모든 분자량은 양성자 NMR로 측정되는 실수 평균 분자량이며, 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.2 내지 0.5 meq/g이고, 이소프렌 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.6 내지 7.0 meq/g인,

1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 함유하는 하나 이상의 부타디엔 중합체 블록 및 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 함유하는 하나 이상의 이소프렌 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체를, 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 상이한 속도로, 1,4-중합된 부타디엔과 1,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로, 및 임의로 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매에 의해 선택적으로 수소화하는 방법.

청구항 6.

(a) 부타디엔 블록과 이소프렌 블록이 상기 바람직한 잔여 불포화도로 수소화되는 데 요구되는 시간이 실질적으로 동일하도록, 이소프렌 블록의 바람직한 분자량, 1,2-중합된 부타디엔의 바람직한 함량, 3,4-중합된 이소프렌의 바람직한 함량 (적어도 수소화 촉매가 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화 할 경우), 및 이소프렌 블록과 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도를 선택하고, 부타디엔 블록의 분자량을 결정하는 단계;

(b) (a) 단계에서 결정된 바에 따라 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 1,2-중합된 부타디엔을 30 중량% 내지 70 중량%로 함유하는 블록 공중합체를 형성하는 단계;

(c) 부타디엔 블록 및 이소프렌 블록이 바람직한 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화하는 단계를 포함하고,

상기에서, 모든 분자량은 양성자 NMR로 측정되는 실수 평균 분자량이며, 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.2 내지 0.5 meq/g이고, 이소프렌 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.6 내지 7.0 meq/g인,

1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 함유하는 하나 이상의 부타디엔 중합체 블록 및 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 함유하는 하나 이상의 이소프렌 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체를, 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 상이한 속도로, 1,4-중합된 부타디엔과 1,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로, 및 임의로 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매에 의해 선택적으로 수소화하는 방법.

청구항 7.

(a) 부타디엔 블록과 이소프렌 블록이 바람직한 잔여 불포화도로 수소화되는 데 요구되는 시간이 실질적으로 동일하도록, 이소프렌 블록과 부타디엔 블록의 바람직한 분자량, 및 이소프렌 블록과 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도를 선택하고, 부타디엔 블록의 바람직한 1,2-중합된 부타디엔 함량, 및 이소프렌 블록의 바람직한 3,4-중합된 이소프렌 함량(수소화 촉매가 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화 할 경우)을 결정하는 단계;

(b) (a) 단계에서 결정된 바에 따라 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 1,2-중합된 부타디엔을 30 중량% 내지 70 중량%로 함유하는 블록 공중합체를 형성하는 단계;

(c)부타디엔 블록 및 이소프렌 블록이 바람직한 잔여 불포화도에 이를 때까지 수소화 촉매로 블록 공중합체를 선택적으로 수소화하는 단계를 포함하고,

상기에서, 모든 분자량은 양성자 NMR로 측정되는 실수 평균 분자량이며, 부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.2 내지 0.5 meq/g이고, 이소프렌 블록의 바람직한 잔여 불포화도는 0.6 내지 7.0 meq/g인,

1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 함유하는 하나이상의 부타디엔 중합체 블록 및 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 함유하는 하나이상의 이소프렌 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체를, 1,4-중합된 부타디엔과 1,2-중합된 부타디엔을 상이한 속도로, 1,4-중합된 부타디엔과 1,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로, 및 임의로 1,4-중합된 이소프렌과 3,4-중합된 이소프렌을 상이한 속도로 수소화하는 수소화 촉매에 의해 선택적으로 수소화하는 방법.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

a) 전환율이 증가함에 따라 속도가 현저히 변하든, 변하지 않든 간에, 사용될 수소화 촉매의 1,2-부타디엔 대 1,4-부타디엔(S1) 및 1,4-부타디엔 대 1,4-이소프렌(S2)의 수소화 평균 상대속도를 결정하는 단계;

b) 바람직한 폴리부타디엔 블록 잔여 불포화도(RU_{Bd})를 선택하는 단계;

c) 바람직한 폴리이소프렌 블록 잔여 불포화도(RU_{Ip})를 선택하여 바람직한 총 잔여 불포화도(RU_{Tot})를 정하는 단계;

d) 바람직한 총 중합체 분자량 또는 바람직한 부타디엔 블록 분자량을 선택하는 단계;

e) $RU_{Tot} = 1000 \{ [F_{Bd}((1-V_{12})(1-14BdC) + V_{12}(1-14BdC)^{S1})] / 54 + [F_{Ip}(1-14BdC)^{1/S2}] / 68 \}$ (여기에서, F_{Bd} 는 중합체 중 폴리부타디엔의 중량분획이고, F_{Ip} 는 중합체 중 폴리이소프렌의 중량분획이며, $V_{1,2}$ 는 폴리부타디엔 블록 중 1,2-부타디엔 머의 중량분획이며, 1,4BdC는 수소화되는 1,4-부타디엔의 분획이다)에 따라 중합체 중 폴리이소프렌 블록 대 폴리부타디엔 블록의 상대 분자량비를 결정하여, 총 중합체 분자량 및 폴리부타디엔과 폴리이소프렌 블록의 분자량을 정하는 단계;

f) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 e)단계에서 측정된 블록 분자량을 가지는 블록 공중합체를 형성하는 단계;

g) 블록 공중합체를 원하는 폴리부타디엔 잔여 불포화도로 수소화하는 단계를 포함하는,

하나이상의 폴리부타디엔 블록과 하나이상의 폴리이소프렌 블록을 가지고 폴리이소프렌 블록내에 소정의 잔여 불포화도를 가지는 수소화된 블록 공중합체를, 수소화를 위한 체류시간은 최소로 하여 수소화 촉매에 의해 생산하는 방법.

청구항 11.

a) 전환율이 증가함에 따라 속도가 현저하게 변하든, 변하지 않든 간에, 사용될 수소화 촉매의 1,2-부타디엔 대 1,4-부타디엔(S1) 및 1,4-부타디엔 대 1,4-이소프렌(S2, S2')의 수소화 평균상대 속도를 결정하는 단계;

b) 폴리부타디엔 블록의 바람직한 잔여 불포화도(RU_{Bd})를 선택하는 단계;

- c) 폴리이소프렌 블록의 바람직한 잔여 불포화도(RU_{Ip})를 선택하여 바람직한 총 잔여 불포화도(RU_{Tot})를 정하는 단계;
- d) 총 중합체의 바람직한 분자량 또는 부타디엔 블록의 바람직한 분자량을 선택하는 단계;
- e) $RU_{tot} = [1 - (14BdC - X)/(1 - X)]^{1/S2'} \times 1000 \{ [F_{ip} (1 - X)^{1/S2}] / 68 \} + [1 - (14BdC - X)/(1 - X)] \times 1000 \{ [F_{bd} ((1 - V_{12})(1 - X) + V_{12}(1 - X)^{S1})] / 54 \}$ (여기에서, X는 선택성이 S2에서 S2'로 바뀔 때 1,4-Bd의 전환율이고, F_{Bd} 는 중합체 중 폴리부타디엔의 중량분획이며, F_{Ip} 는 중합체 중 폴리이소프렌의 중량분획이며, $V_{1,2}$ 는 폴리부타디엔 블록 중 1,2-부타디엔 머의 중량분획이며, 1,4-BdC는 수소화되는 1,4-부타디엔의 분획이다)의 방정식에 따라 폴리이소프렌 블록 대 폴리부타디엔 블록 중합체의 상대 분자량비를 결정하여, 총 중합체 분자량과 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 블록의 분자량을 결정하는 단계;
- f) 부타디엔과 이소프렌을 음이온 중합하여 e) 단계에서 측정된 블록 분자량을 가지는 블록 공중합체를 형성하는 단계;
- g) 블록 공중합체를 원하는 폴리부타디엔 잔여 불포화도로 수소화하는 단계를 포함하는,

1,4-부타디엔 전환율이 증가함에 따라 1,4-부타디엔 대 1,4-이소프렌의 수소화 상대속도가 변할 경우에 수소화를 위한 체류시간이 최소가 되는, 하나 이상의 폴리부타디엔 블록과 하나 이상의 폴리이소프렌 블록을 가지고 폴리이소프렌 블록내에 소정의 잔여 불포화도를 가지는 수소화된 블록 공중합체를 수소화 촉매에 의해 생산하는 방법.

도면

도면1

