



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104204061 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201380017229.X

(22)申请日 2013.01.30

(30)优先权数据

2012-017129 2012.01.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/000486 2013.01.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/114869 JA 2013.08.08

(73)专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72)发明人 永田武志

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C08L 9/00(2006.01)

C08K 3/06(2006.01)

C08K 5/3415(2006.01)

C08L 7/00(2006.01)

C08L 23/02(2006.01)

C09K 3/00(2006.01)

F16F 1/36(2006.01)

审查员 曹佳丽

权利要求书1页 说明书27页

(54)发明名称

防振橡胶组合物、交联防振橡胶组合物和防
振橡胶

(57)摘要

本发明解决给防振橡胶组合物、交联防振橡胶组合物以及使用所述防振橡胶组合物与所述交联防振橡胶组合物的防振橡胶提供以适当地保持基本物理性质和耐热性,同时显示出优异的耐候性和耐裂纹生长性的问题。为了解决前述问题,本发明的特征在于包括:具有共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的橡胶组分;基于100质量份所述橡胶组分,0.6质量份以下的硫磺;和基于100质量份所述橡胶组分,1-5质量份的双马来酰亚胺化合物。

1. 一种防振橡胶组合物,其包括:
具有共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的橡胶组分,
其中的共轭二烯化合物为具有4-12个碳原子的共轭二烯化合物,
其中的非共轭烯烃为乙烯;
基于100质量份所述橡胶组分,0.6质量份以下的硫磺;和
基于100质量份所述橡胶组分,1至5质量份的双马来酰亚胺化合物,
所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物为嵌段共聚物。
2. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中所述橡胶组分包含共轭二烯类聚合物。
3. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物包含30mol%至80mol%的共轭二烯化合物衍生部分。
4. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物在共轭二烯化合物衍生部分中的顺式-1,4键含量为50%以上。
5. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的聚苯乙烯换算的重均分子量为10,000至10,000,000。
6. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的分子量分布 M_w/M_n 为10以下。
7. 根据权利要求1所述的防振橡胶组合物,其中基于100质量份所述橡胶组分,包含10-100质量份的所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物。
8. 根据权利要求2所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯类聚合物包含天然橡胶。
9. 一种交联防振橡胶组合物,其通过将根据权利要求1所述的防振橡胶组合物交联而获得。
10. 一种防振橡胶,其使用根据权利要求1所述的防振橡胶组合物或根据权利要求9所述的交联防振橡胶组合物。

防振橡胶组合物、交联防振橡胶组合物和防振橡胶

技术领域

[0001] 本发明涉及一种防振橡胶组合物、交联防振橡胶组合物和防振橡胶。特别是,本发明涉及一种防振橡胶组合物和交联防振橡胶组合物,其成功地保持基本物理性质和耐热性,同时耐候性和耐裂纹生长性优异,并且还涉及使用所述防振橡胶组合物和交联防振橡胶组合物的防振橡胶。

背景技术

[0002] 在汽车和各种车辆中,将防振橡胶用作构成扭转减振器、发动机支架(engine mount)和消音器吊架(muffler hanger)的材料以便吸收当驱动发动机时发生的振动,由此抑制噪音。要求用于车辆的此类防振橡胶具有通过吸收来抑制由橡胶支撑的重负载的振动的防振功能,并具有能够支撑重的重物(load)的强度性质。

[0003] 此外,当在高温环境如发动机舱中使用,还要求橡胶具有高耐久性和耐永久变形性(settling resistance),更不用说优异的强度性质和防振性,同时具有低动态与静态模量比。

[0004] 特别是,近年来,伴随发动机的高输出和由于增大车辆内部空间而缩小发动机舱空间,发动机舱的温度趋于上升,结果是所述橡胶经常在苛刻环境下使用。因此,例如,对用于汽车的防振橡胶的关于耐热性方面存在严格的要求。

[0005] 通常,为了改进橡胶的耐热性和耐永久变形性,减少硫磺的含量是有效的。然而,硫磺含量的降低使耐久性劣化。为了克服此类问题,例如,专利文献1公开了一种提供包含低含量的硫磺和丙烯酸锌(ZAA)的橡胶组合物的技术。专利文献2和3中也公开了添加丙烯酸锌(ZAA)或甲基丙烯酸锌(ZMA)的技术。

[0006] 然而,通过上述技术得到的防振橡胶的动态与静态模量比高,并且在包括耐热性、耐久性和耐永久变形性的所有方面仍然远远不令人满意。因此,橡胶的配混存在改进的余地。

[0007] 同时,专利文献4或相应的专利文献5公开了一种使用包含具有特定化学结构的双马来酰亚胺和硫磺作为交联剂由此改进耐热性和低动态与静态模量比的橡胶组合物的技术。

[0008] 引文列表

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:JP 2008-7546 A

[0011] 专利文献2:JP S63-241045 A

[0012] 专利文献3:JP H02-28230 A

[0013] 专利文献4:JP H3-258840 A

[0014] 专利文献5:JP 2897836 B

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 然而,对于通过引用的文献5的技术得到的防振橡胶,已期望在耐候性和耐裂纹生长性方面的进一步改进。

[0017] 因此,进行本发明以解决上述问题,具体地说,本发明的目的是提供一种优化化学组分从而成功地保持基本物理性质如硬度和弹性以及耐热性,同时耐候性和耐裂纹生长性优异的防振橡胶组合物和交联防振橡胶组合物,以及还提供使用所述防振橡胶组合物和所述交联防振橡胶组合物的防振橡胶。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 作为敏锐研究以解决上述问题的结果,本发明的发明人已发现下述,并完成本发明。即,防振橡胶组合物可包含特定量的硫磺作为交联剂和双马来酰亚胺化合物作为交联剂,以便改进橡胶组合物的基本物理性质和耐热性;此外,橡胶组分中可包含共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物以便改进所得到的橡胶组合物的耐候性和耐裂纹生长性,结果可解决上述问题。

[0020] 基于上述发现进行本发明,其主要特征如下:

[0021] (1)一种防振橡胶组合物,其包括:具有共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的橡胶组分;基于100质量份所述橡胶组分,0.6质量份以下的硫磺;和基于100质量份所述橡胶组分,1-5质量份的双马来酰亚胺化合物。

[0022] (2)根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合物,其中所述橡胶组分包含共轭二烯类聚合物。

[0023] (3)根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物包含30mol%至80mol%的共轭二烯化合物衍生部分。

[0024] (4)根据上述方面(1)或(2)所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物在共轭二烯化合物衍生部分中具有50%以上的顺式-1,4键含量。

[0025] (5)根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的聚苯乙烯换算的重均分子量为10,000至10,000,000。

[0026] (6)根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的分子量分布(M_w/M_n)为10以下。

[0027] (7)根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合物,其中基于100质量份所述橡胶组分,包含10-100质量份的所述共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物。

[0028] (8)根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合物,其中所述非共轭烯烃为非环状烯烃。

[0029] (9)根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合物,其中所述非共轭烯烃具有2-10个碳原子。

[0030] (10)根据上述方面(8)或(9)所述的防振橡胶组合物,其中所述非共轭烯烃为选自由乙烯、丙烯和1-丁烯组成的组的至少一种。

[0031] (11)根据上述方面(10)所述的防振橡胶组合物,其中所述非共轭烯烃为乙烯。

[0032] (12)根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合物,其中所述共轭二烯类聚合物包含天然橡胶。

[0033] (13)一种交联防振橡胶组合物,其通过将根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合

物交联而获得。

[0034] (14)一种防振橡胶,其使用根据上述方面(1)所述的防振橡胶组合物或根据上述方面(13)所述的交联防振橡胶组合物。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明,可提供一种防振橡胶组合物和交联防振橡胶组合物,其成功地保持基本物理性质和耐热性,同时耐候性和耐裂纹生长性优异,以及还有使用所述防振橡胶组合物和所述交联防振橡胶组合物的防振橡胶。

具体实施方式

[0037] <防振橡胶组合物>

[0038] 根据本发明的防振橡胶组合物包含:由共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物构成的橡胶组分;基于100质量份橡胶组分,0.6质量份以下的硫磺;和基于100质量份橡胶组分,1-5质量份的双马来酰亚胺化合物。

[0039] (橡胶组分)

[0040] 构成本发明的防振橡胶组合物的橡胶组分含有共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物。

[0041] ●共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物

[0042] 共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物与橡胶组分中其它共轭二烯类聚合物的相容性高,使得形成具有较少双键的化学结构和获得伸长结晶性(elongation crystallinity),这有助于所得到的橡胶组合物中的优异的耐候性和耐裂纹生长性。

[0043] 在此,共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物是指由共轭二烯化合物和非共轭烯烃构成的共聚物,其包含非共轭烯烃作为共聚物中的单体单元组分。

[0044] 对共轭二烯化合物衍生部分的含量没有特定的限制,可取决于预期用途酌情选择,因为下述理由,其优选为30mol%至80mol%。

[0045] 即,当共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中共轭二烯化合物衍生部分的含量为30mol%以上时,可确保足够的加工性,而所述含量为80mol%以下,增大非共轭烯烃的比例,从而改进耐候性。

[0046] 同时,对共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中非共轭烯烃衍生部分的含量没有特定的限制,可取决于预期用途酌情选择。

[0047] 例如,为了确保耐候性和耐裂纹生长性的目标,因为下述理由,非共轭烯烃衍生部分的含量可优选在20mol%至70mol%的范围内。当共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中非共轭烯烃衍生部分的含量为20mol%以上时,可改进耐候性。70mol%以下的所述含量能够保持与橡胶组分中其它共轭二烯类聚合物的相容性,从而改进耐候性和耐裂纹生长性。

[0048] 对共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中共轭二烯化合物衍生部分中的顺式-1,4键含量没有特别限制,可取决于预期用途来选择。然而,顺式-1,4键含量可优选为50%以上。

[0049] 当共轭二烯化合物衍生部分具有50%以上的顺式-1,4键含量时,可以保持低玻璃化转变温度(Tg),这可改进物理性质如耐裂纹生长性和耐磨耗性。此外,共轭二烯化合物衍生部分中的顺式-1,4键的量可大于92%,从而能够改进耐裂纹生长性、耐候性和耐热性;所

述含量可以是95%以上,以使耐裂纹生长性、耐候性和耐热性进一步改进。

[0050] 应注意,顺式-1,4键的量是指共轭二烯化合物衍生部分中的量,不应该看作是相对于整个共聚物的比例。

[0051] 同时,用作共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中的单体的非共轭烯烃是指除共轭二烯化合物以外的非共轭烯烃,并且非共轭烯烃的使用能够赋予优异的耐热性,降低共聚物主链中的双键的比例和降低结晶性从而改进作为弹性体的设计自由度。此外,优选非环状烯烃作为非共轭烯烃。而且,非共轭烯烃优选具有2-10个碳原子。

[0052] 因此,非共轭烯烃的优选实例包括 α -烯烃如:乙烯;丙烯;1-丁烯;1-戊烯;1-己烯;1-庚烯;和1-辛烯,更优选乙烯、丙烯和1-丁烯,特别优选乙烯。在此,非共轭烯烃不包括苯乙烯。 α -烯烃具有位于烯烃的 α 位的双键,因而可与共轭二烯有效地共聚。非共轭烯烃的上述实例可单独使用,或以其两种以上的组合使用。在此,烯烃是指包含具有一个以上碳-碳双键的脂肪族不饱和烃的化合物。

[0053] 此外,当包括由非共轭烯烃的单体单元构成的嵌段部分时,所述共聚物显示出静态结晶性,因而显示出优异的机械性能如断裂强度。

[0054] 应注意,用作共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中的单体的共轭二烯化合物可优选具有4-12个碳原子。共轭二烯化合物的具体实例可包括:1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯和2,3-二甲基丁二烯,优选1,3-丁二烯和异戊二烯。共轭二烯化合物的上述实例可单独使用,或以其两种以上的组合使用。

[0055] 应注意,共轭二烯化合物的任何上述具体实例均可用来通过相同的机理类似地制备本发明所述共聚物。

[0056] 共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物可具有没有特别限制的重均分子量(M_w)。根据聚合物基体材料的适用,所述共聚物的聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)优选为10,000至10,000,000,更优选10,000至1,000,000,特别优选50,000至600,000。超过10,000,000的 M_w 引起成型加工性劣化的担忧。

[0057] 此外,共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的分子量分布(M_w/M_n)可优选为10以下,更优选6以下,所述分子量分布表示为重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比。另外,超过10的分子量分布使得物理性质不均匀。

[0058] 在此,重均分子量和分子量分布可通过使用聚苯乙烯作为标准物的凝胶渗透色谱(GPC)来获得。

[0059] 对共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中的共轭二烯化合物衍生部分中的共轭二烯化合物的1,2加成部分(包括3,4加成部分)的含量没有特别的限制,可取决于预期用途酌情选择,其优选为5%以下,更优选3%以下和特别优选2.5%以下。

[0060] 当规定共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中的共轭二烯化合物衍生部分中的共轭二烯化合物的1,2加成部分(包括3,4加成部分)的含量为5%以下时,可进一步改进所述共聚物的耐候性和耐臭氧性。同时,当规定共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中的共轭二烯化合物衍生部分中的共轭二烯化合物的1,2加成部分(包括3,4加成部分)的含量为2.5%以下时,仍可进一步改进所述共聚物的耐候性和耐臭氧性。

[0061] 应注意,1,2加成部分(包括3,4加成部分)的含量是指共轭二烯化合物衍生部分中的含量,不应该看作是相对于整个共聚物的比例。此外,当共轭二烯化合物是丁二烯时,共

轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物中的共轭二烯化合物衍生部分中的共轭二烯化合物的1,2加成部分(包括3,4加成部分)的含量等于1,2-乙烯基键含量。

[0062] 共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物可具有没有特别限制的链结构,其可取决于预期用途酌情选择。共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物可包括,例如,嵌段共聚物、无规共聚物、递变共聚物(tapered copolymer)和交替共聚物。

[0063] • 嵌段共聚物

[0064] 嵌段共聚物具有包括(A-B)_x、A-(B-A)_x和B-(A-B)_x之一的结构(在此,A表示包括非共轭烯烃的单体单元的嵌段部分,B表示包括共轭二烯化合物的单体单元的嵌段部分,和x表示1以上的整数)。在此,包括多个(A-B)结构或(B-A)结构的嵌段共聚物称为多嵌段共聚物。

[0065] 当共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物构成为嵌段共聚物时,包括非共轭烯烃单体的嵌段部分显示出静态结晶性,因而所述共聚物显示出优异的机械性能如断裂强度。

[0066] • 无规共聚物

[0067] 当共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物为无规共聚物时,非共轭烯烃的单体单元无规排列,因而所述共聚物不经历相分离,结果无法观察到由嵌段部分引起的结晶温度。换句话说,可以将具有耐热性等的非共轭烯烃引入所述共聚物的主链,从而改进耐热性。

[0068] • 递变共聚物

[0069] 递变共聚物是指同时包括无规共聚物和嵌段共聚物的共聚物,其由下述部分形成:包括共轭二烯化合物的单体单元的嵌段部分和包括非共轭烯烃的单体单元的嵌段部分中的至少一种嵌段部分(也称为嵌段结构);和具有无规排列的共轭二烯化合物和非共轭烯烃的单体单元的无规部分(也称为无规结构)。

[0070] 递变共聚物的结构具有包括共轭二烯化合物组分和非共轭烯烃组分的组成的连续或不连续的分布。在此,非共轭烯烃组分优选具有包括许多短链(低分子量)的非共轭烯烃嵌段组分、而不包括那么多长链(高分子量)的非共轭烯烃嵌段组分的链结构。

[0071] • 交替共聚物

[0072] 交替共聚物是指具有交替排列的共轭二烯化合物和非共轭烯烃的共聚物(-ABABABAB-的分子链结构,其中A表示非共轭烯烃和B表示共轭二烯化合物)。

[0073] 交替共聚物能够同时获得挠性和粘合性。所述共聚物可优选为选自嵌段共聚物和递变共聚物的至少一种。

[0074] 在100质量份橡胶组分中,共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的含量可优选为10质量份至100质量份。

[0075] 当共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的含量小于10质量份时,不能获得期望的耐候性和耐裂纹生长性。

[0076] ● 共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的制造方法

[0077] 接下来,描述上述非共轭烯烃类共聚物的制造方法。然而,以下详细描述的方法仅是作为一个实例示出。

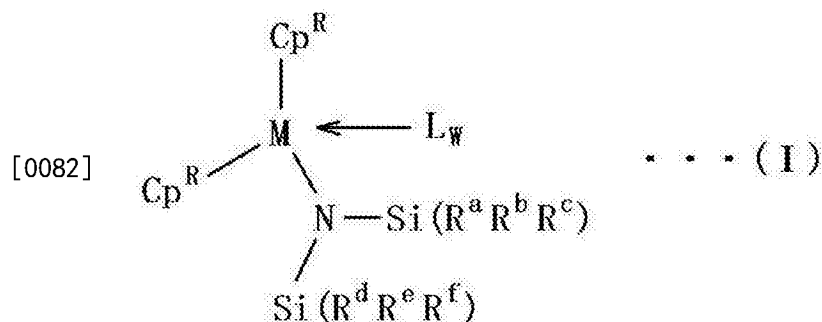
[0078] 非共轭烯烃类共聚物的制造方法优选包括在以下描述的第一聚合催化剂组合物、第二聚合催化剂组合物或第三聚合催化剂组合物存在下使非共轭烯烃与共轭二烯化合物聚合的步骤。在此,作为聚合方法,可采用包括溶液聚合、悬浮聚合、液相本体聚合、乳液

聚合、气相聚合和固相聚合的任意方法。此外,在聚合反应中使用溶剂的情况下,可使用在聚合反应中为惰性的任何溶剂,其实例可包括甲苯、己烷、环己烷和它们的混合物。

[0079] • 第一聚合催化剂组合物

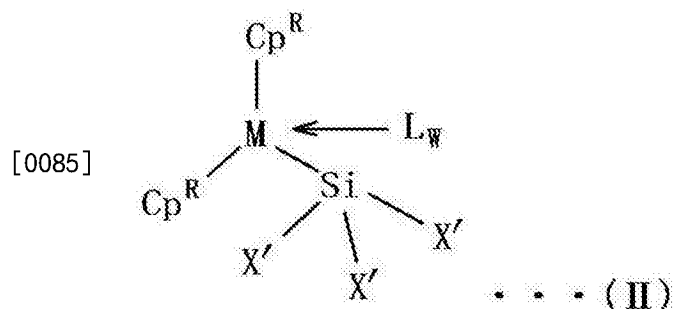
[0080] 上述第一聚合催化剂组合物(在下文,也称为“第一聚合催化剂组合物”)示例为包括选自由下述组成的组的至少一种配合物的聚合催化剂组合物:由下述通式(I)表示的茂金属配合物;由下述通式(II)表示的茂金属配合物;和由下述通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物:

[0081] [式1]



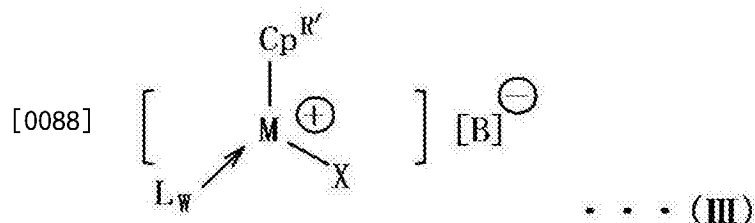
[0083] (在式(I)中,M表示镧系元素、钪或钇;Cp^R各自独立地表示未取代的或取代的茚基;R^a至R^f各自独立地表示氢原子或具有1-3个碳原子的烷基;L表示中性路易斯碱;和w表示0-3的整数);

[0084] [式2]



[0086] (在式(II)中,M表示镧系元素、钪或钇;Cp^R各自独立地表示未取代的或取代的茚基;X'表示氢原子、卤素原子、烷氧基、烃硫基(thiolate group)、酰胺基、甲硅烷基或具有1-20个碳原子的烃基;L表示中性路易斯碱;和w表示0-3的整数);和

[0087] [式3]



[0089] (在式(III)中,M表示镧系元素、钪或钇;Cp^{R'}各自独立地表示未取代的或取代的环戊二烯基、茚基、芴基;X表示氢原子、卤素原子、烷氧基、烃硫基、酰胺基、甲硅烷基或具有1-20个碳原子的烃基;L表示中性路易斯碱;w表示0-3的整数;和[B]⁻表示非配位阴离子)。

[0090] 第一聚合催化剂组合物可进一步包括含有茂金属配合物的常规聚合催化剂组合

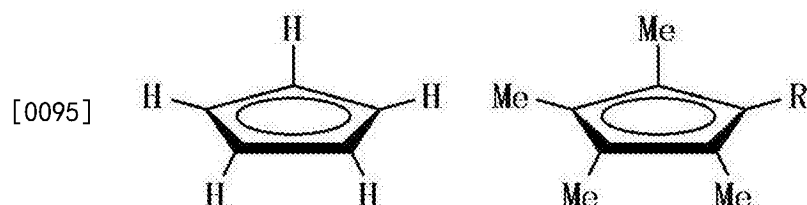
物中含有的其它组分如助催化剂。在此,茂金属配合物是具有与中心金属键合的一个以上的环戊二烯基或环戊二烯基衍生物的配位化合物。特别是,当与中心金属键合的环戊二烯基或其衍生物的数量为1时,茂金属配合物可称为半茂金属配合物。

[0091] 在聚合体系中,优选限定第一聚合催化剂组合物中含有的配合物的浓度落在0.1mol/L至0.0001mol/L的范围内。

[0092] 在由上述通式(I)和(II)表示的茂金属配合物中,式中的 Cp^R 表示未取代的或取代的茚基。具有茚基环作为基本骨架的 Cp^R 可由 C_9H_7-xRx 或 C_9H_{11-xRx} 表示。在此,X表示0-7或0-11的整数。R各自独立地优选表示烃基或准金属基团(metalloid group)。烃基优选具有1-20个碳原子,更优选1-10个碳原子,仍更优选1-8个碳原子。烃基的优选具体实例包括甲基、乙基、苯基和苄基。另一方面,准金属基团中准金属的实例包括甲锗烷基(Ge)(germyl)、甲锡烷基(Sn)(stannyl)和甲硅烷基(Si)。此外,准金属基团优选具有与以上描述的烃基类似的烃基。准金属基团的具体实例包括三甲基甲硅烷基。取代的茚基的具体实例包括2-苯基茚基、2-甲基茚基和1-甲基-2-苯基茚基。通式(I)和(II)中的两个 Cp^R 可彼此相同或不同。

[0093] 在由通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物中,式中的 $Cp^{R'}$ 表示取代的或未取代的环戊二烯基、茚基或芴基,其中优选取代的或未取代的茚基。具有环戊二烯基环作为基本骨架的 $Cp^{R'}$ 由 C_5H_5-xRx 表示。在此,X表示0-5的整数。此外,R各自独立地优选表示烃基或准金属基团。烃基优选具有1-20个碳原子,更优选1-10个碳原子,仍更优选1-8个碳原子。烃基的优选具体实例包括甲基、乙基、丙基、苯基和苄基。准金属基团中准金属的实例包括甲锗烷基(Ge)、甲锡烷基(Sn)和甲硅烷基(Si)。此外,准金属基团优选具有与以上描述的烃基类似的烃基。准金属基团的具体实例包括三甲基甲硅烷基。具有环戊二烯基环作为基本骨架的 $Cp^{R'}$ 具体示例为如下:

[0094] [式4]



[0096] (在该式中,R表示氢原子、甲基或乙基)。

[0097] 在通式(III)中,具有茚基环作为基本骨架的 $Cp^{R'}$ 以与通式(I)中 Cp^R 相同的方式定义,并且其优选实例也与通式(I)中 Cp^R 的那些相同。

[0098] 在通式(III)中,具有上述芴基环作为基本骨架的 $Cp^{R'}$ 可由 $C_{13}H_9-xRx$ 或 $C_{13}H_{17-xRx}$ 表示。在此,X表示0-9或0-17的整数。R独立地优选表示烃基或准金属基团。烃基优选具有1-20个碳原子,更优选1-10个碳原子,仍更优选1-8个碳原子。烃基的优选具体实例包括甲基、乙基、苯基和苄基。另一方面,准金属基团中准金属的实例包括甲锗烷基(Ge)、甲锡烷基(Sn)和甲硅烷基(Si)。此外,准金属基团优选具有与以上描述的烃基类似的烃基。准金属基团的具体实例包括三甲基甲硅烷基。

[0099] 在通式(I)、(II)和(III)中,由M表示的中心金属表示镧系元素、钪或钇。镧系元素包括原子序数57至71的15种元素,并且可以是它们中任一种。由M表示的中心金属的优选实例包括钐(Sm)、钕(Nd)、镨(Pr)、钆(Gd)、铈(Ce)、铥(Ho)、钪(Sc)和钇(Y)。

[0100] 由通式(I)表示的茂金属配合物包括由 $[-N(SiR_3)_2]$ 表示的甲硅烷基酰胺配体。在甲硅烷基酰胺配体中,由R(通式(I)中的 R^a 至 R^f)表示的基团各自独立地表示氢原子或具有1-3个碳原子的烷基,并且优选 R^a 至 R^f 中至少一个表示氢原子。在 R^a 至 R^f 中至少一个表示氢原子时,所述催化剂能够容易地合成,并且可降低硅周围的高度,从而使非共轭烯烃容易引入。基于相同的目的,更优选 R^a 至 R^c 中至少一个表示氢原子,和 R^d 至 R^f 中至少一个表示氢原子。优选甲基作为所述烷基。

[0101] 由通式(II)表示的茂金属配合物包括由 $[-SiX'_3]$ 表示的甲硅烷基配体。由 $[-SiX'_3]$ 表示的甲硅烷基配体中的 X' 是与以下描述的通式(III)中X相同定义的基团,并且其优选实例也与通式(III)中X的那些相同。

[0102] 在通式(III)中,X表示选自氢原子、卤素原子、烷氧基、炔硫基、酰胺基、甲硅烷基和具有1-20个碳原子的烃基组成的组中的基团。在通式(III)中,由X表示的烷氧基可以是下述基团中任一个:脂肪族烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基;和芳醚基(芳族烷氧基)如苯氧基、2,6-二叔丁基苯氧基、2,6-二异丙基苯氧基、2,6-二新戊基苯氧基、2-叔丁基-6-异丙基苯氧基、2-叔丁基-6-新戊基苯氧基和2-异丙基-6-新戊基苯氧基,其中优选2,6-二叔丁基苯氧基。

[0103] 在通式(III)中,由X表示的炔硫基可以是下述基团中任一个:脂肪族炔硫基如硫代甲氧基、硫代乙氧基、硫代丙氧基、硫代正丁氧基、硫代异丁氧基、硫代仲丁氧基和硫代叔丁氧基;和芳基炔硫基如硫代苯氧基、2,6-二叔丁基硫代苯氧基、2,6-二异丙基硫代苯氧基、2,6-二新戊基硫代苯氧基、2-叔丁基-6-异丙基硫代苯氧基(2-tert-butyl-6-isopropylthiophenoxy group)、2-叔丁基-6-硫代新戊基苯氧基(2-tert-butyl-6-thioneopentylphenoxy group)、2-异丙基-6-硫代新戊基苯氧基和2,4,6-三异丙基硫代苯氧基(2,4,6-triisopropyl thiophenoxy group),其中优选2,4,6-三异丙基硫代苯氧基。

[0104] 在通式(III)中,由X表示的酰胺基可以是下述基团中任一个:脂肪族酰胺基如二甲基酰胺基、二乙基酰胺基和二异丙基酰胺基;芳基酰胺基如苯基酰胺基、2,6-二叔丁基苯基酰胺基、2,6-二异丙基苯基酰胺基、2,6-二新戊基苯基酰胺基、2-叔丁基-6-异丙基苯基酰胺基、2-叔丁基-6-新戊基苯基酰胺基、2-异丙基-6-新戊基苯基酰胺基和2,4,6-三叔丁基苯基酰胺基;和双三烷基甲硅烷基酰胺基如双三甲基甲硅烷基酰胺基,其中优选双三甲基甲硅烷基酰胺基。

[0105] 在通式(III)中,由X表示的甲硅烷基可以是三甲基甲硅烷基、三(三甲基甲硅烷基)甲硅烷基、双(三甲基甲硅烷基)甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基(二甲基)甲硅烷基和三异丙基甲硅烷基(双三甲基甲硅烷基)甲硅烷基中任一个,其中优选三(三甲基甲硅烷基)甲硅烷基。

[0106] 在通式(III)中,由X表示的卤素原子可以是氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中任一个,其中优选氯原子和碘原子。具有1-20个碳原子的烃基的具体实例包括:直链或支链的脂肪族烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基、己基和辛基;芳族烃基如苯基、甲苯基和萘基;芳烷基如苄基;和各自含有硅原子的烃基如三甲基甲硅烷基甲基和双三甲基甲硅烷基甲基,其中优选甲基、乙基、异丁基、三甲基甲硅烷基甲基。

[0107] 在通式(III)中,作为X,优选双三甲基甲硅烷基酰胺基和具有1-20个碳原子的烃

基。

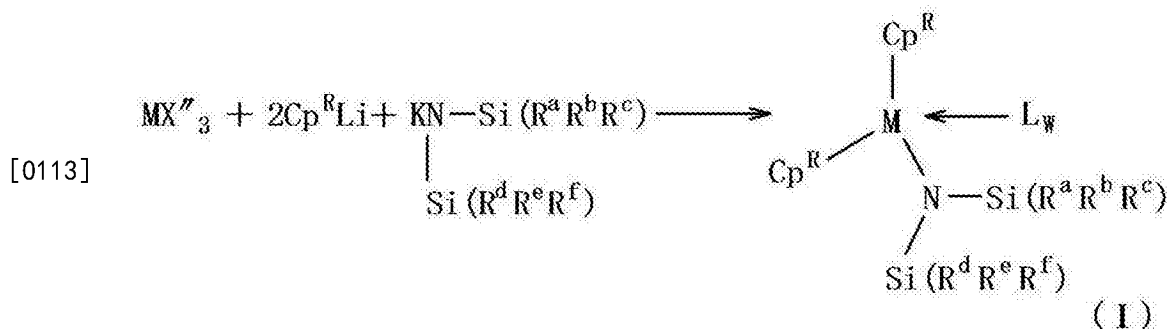
[0108] 在通式(III)中,由[B]表示的非配位阴离子的实例包括四价硼阴离子。四价硼阴离子的实例包括四苯基硼酸根、四(一氟苯基)硼酸根、四(二氟苯基)硼酸根、四(三氟苯基)硼酸根、四(四氟苯基)硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四(四氟甲基苯基)硼酸根、四(甲苯基)硼酸根、四(二甲苯基)硼酸根、(三苯基,五氟苯基)硼酸根、[三(五氟苯基),苯基]硼酸根和十三氢化物-7,8-二碳杂十一硼酸根(tridecahydride-7,8-dicarbaundecaborate),其中优选四(五氟苯基)硼酸根。

[0109] 由通式(I)和(II)表示的茂金属配合物和由通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物可包括0-3个、优选0或1个由L表示的中性路易斯碱。中性路易斯碱L的实例包括四氢呋喃、二乙基醚、二甲基苯胺、三甲基磷、氯化锂、中性烯烃和中性二烯烃。当引入多个由L表示的中性路易斯碱时,各个L可以彼此相同或不同。

[0110] 由通式(I)至(II)表示的茂金属配合物和由通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物可各自作为单体或者作为二聚体或具有更多单体的多聚体存在。

[0111] 由通式(I)表示的茂金属配合物能够例如,通过在溶剂中使钪系元素的三卤化物、三卤化钪或三卤化钇与茛基的盐(例如,钾盐或锂盐)和双(三烷基甲硅烷基)酰胺的盐(例如,钾盐或锂盐)进行反应而获得。反应温度只需设置约为室温,因此可在温和条件下制造所述配合物。此外,反应时间是任意的,但是约几个小时至几十个小时。对反应溶剂没有特别限制,其中优选溶解原料和产物的溶剂,例如可使用甲苯。在下文中,描述用于获得由通式(I)表示的茂金属配合物的反应实例。

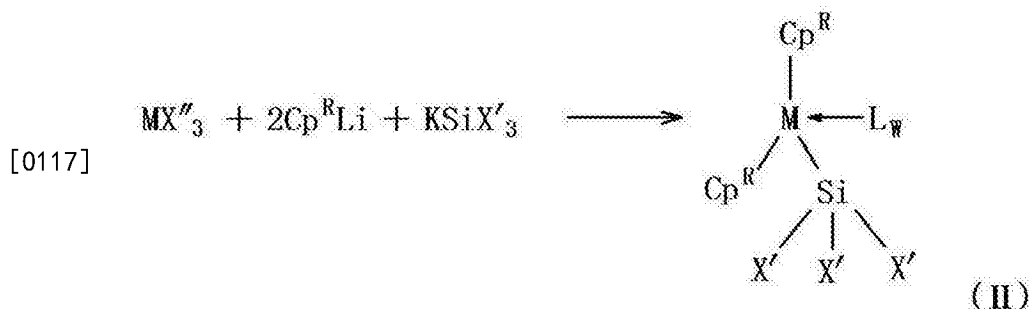
[0112] [式5]



[0114] (在式(I)中,X''表示卤化物)。

[0115] 由通式(II)表示的茂金属配合物能够例如,通过在溶剂中使钪系元素的三卤化物、三卤化钪或三卤化钇与茛基的盐(例如,钾盐或锂盐)和甲硅烷基的盐(例如,钾盐或锂盐)进行反应而获得。反应温度只需设置约为室温,因此可在温和条件下制造所述配合物。此外,反应时间是任意的,但是约几个小时至几十个小时。对反应溶剂没有特别限制,其中优选溶解原料和产物的溶剂,例如可使用甲苯。在下文中,描述用于获得由通式(II)表示的茂金属配合物的反应实例。

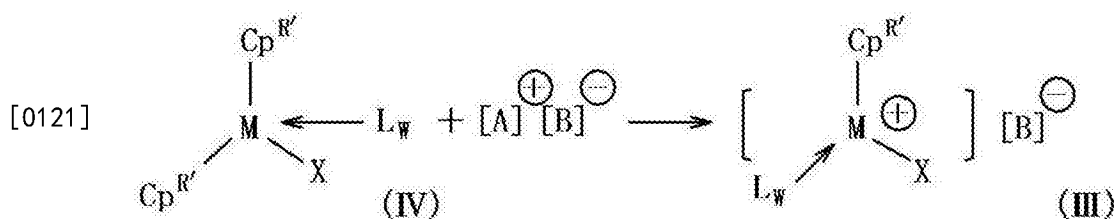
[0116] [式6]



[0118] (在式(II)中, X''表示卤化物)。

[0119] 由通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物能够例如通过下述反应获得:

[0120] [式7]



[0122] 在由通式(IV)表示的化合物中:M表示镧系元素、钪或钇;Cp^{R'}独立地表示未取代的或取代的环戊二烯基、茛基或茛基;X表示氢原子、卤素原子、烷氧基、烃硫基、酰胺基、甲硅烷基或具有1-20个碳原子的烃基;L表示中性路易斯碱;和w表示0-3的整数。此外,在表示离子性化合物的通式[A]⁺[B]⁻中,[A]⁺表示阳离子;和[B]⁻表示非配位阴离子。

[0123] 由[A]⁺表示阳离子的实例包括碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、胺阳离子、磷阳离子、环庚三烯基阳离子和含有过渡金属的二茂铁阳离子。碳鎓阳离子的实例包括三取代的碳鎓阳离子如三苯基碳鎓阳离子和三(取代的苯基)碳鎓阳离子。三(取代的苯基)碳鎓阳离子的具体实例包括三(甲基苯基)碳鎓阳离子。胺阳离子的实例包括:三烷基铵阳离子如三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丙基铵阳离子和三丁基铵阳离子;N,N-二烷基苯胺鎓(dialkylanilinium)阳离子如N,N-二甲基苯胺鎓阳离子、N,N-二乙基苯胺鎓阳离子和N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓阳离子;和二烷基铵阳离子如二异丙基铵阳离子和二环己基铵阳离子。磷阳离子的实例包括三芳基磷阳离子如三苯基磷阳离子、三(甲基苯基)磷阳离子和三(二甲基苯基)磷阳离子。那些阳离子之中,优选N,N-二烷基苯胺鎓阳离子或碳鎓阳离子,并且特别优选N,N-二烷基苯胺鎓阳离子。

[0124] 用于上述反应的由通式[A]⁺[B]⁻表示的离子性化合物为通过将选自如上所述的非配位阴离子中任一种和选自如上所述的阳离子中任一种组合得到的化合物。其优选实例包括N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐和三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐。相对于茂金属配合物,由通式[A]⁺[B]⁻表示的离子性化合物的加入量优选为0.1倍摩尔至10倍摩尔,更优选约1倍摩尔。当由通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物用于聚合反应时,由通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物可直接提供至聚合体系,或者可选择地,由通式(IV)表示的化合物和由通式[A]⁺[B]⁻表示的离子性化合物可分别提供至聚合体系,从而在反应体系中形成由通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物。此外,通过组合使用由通式(I)或(II)表示的茂金属配合物和由通式[A]⁺[B]⁻表示的离子性化合物,可在反应体系中形成由通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物。

[0125] 优选通过X射线晶体分析法确定由通式(I)或(II)表示的茂金属配合物的结构以及由通式(III)表示的半茂金属阳离子配合物的结构。

[0126] 第一聚合催化剂组合物中可含有的助催化剂可任意地选自用作含茂金属配合物的常规聚合催化剂组合物中的助催化剂的组分。助催化剂的优选实例包括铝氧烷、有机铝化合物和上述离子性化合物。可单独或以两种以上的组合包含这些助催化剂。

[0127] 铝氧烷优选为烷基铝氧烷。烷基铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO)和改性甲基铝氧烷。此外,改性甲基铝氧烷的优选实例包括MMAO-3A(由Tosoh Finechem Corporation制造)。第一聚合催化剂组合物中的铝氧烷的含量以铝氧烷中的铝元素Al与茂金属配合物中的中心金属元素M的元素比(Al/M)计优选为约10-1,000,更优选约100。

[0128] 另一方面,有机铝化合物的优选实例可包括由通式 $AlR^1R^2R^3$ (其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示 C_1-C_{10} 的烷基或氢原子,和 R^3 为 C_1-C_{10} 的烷基)表示的有机铝化合物。有机铝化合物的实例包括:三烷基铝;氯化二烷基铝;二氯化烷基铝;和氢化二烷基铝;其中,优选三烷基铝。此外,三烷基铝的实例包括三乙基铝和三异丁基铝。相对于茂金属配合物,第一聚合催化剂组合物中有机铝化合物的含量优选为1倍摩尔至50倍摩尔,更优选约10倍摩尔。

[0129] 此外,在第一聚合催化剂组合物中,由通式(I)和(II)表示的茂金属配合物和由通式(III)表示的半茂金属配合物可与适合的助催化剂组合,从而增大所得到的聚合物的顺式-1,4键含量和分子量。

[0130] • 第二聚合催化剂组合物

[0131] 接下来,描述上述第二聚合催化剂组合物(在下文也称为“第二聚合催化剂组合物”)。

[0132] 第二聚合催化剂组合物的优选实例可包括:

[0133] 包含下述的聚合催化剂组合物:

[0134] 组分(A):稀土元素化合物或稀土元素化合物与路易斯碱的反应物,在稀土元素与碳之间未形成键;和

[0135] 组分(B):选自由下述组成的组中的至少一个:由非配位阴离子和阳离子组成的离子性化合物(B-1)、铝氧烷(B-2)、和选自路易斯酸、金属卤化物与路易斯碱的配位化合物以及含有活性卤素的有机化合物中的至少一种卤素化合物(B-3)。

[0136] 当第二聚合催化剂组合物包含离子性化合物(B-1)和卤素化合物(B-3)中至少一种时,聚合催化剂组合物进一步包含:

[0137] 组分(C):由下述通式(X)表示的有机金属化合物:

[0138] $YR^1_aR^2_bR^3_c \cdots (X)$

[0139] (在式(X)中,Y为选自元素周期表中第1族、第2族、第12族和第13族的金属; R^1 和 R^2 为相同的或不同的各自具有1-10个碳原子的烷基或氢原子;和 R^3 为具有1-10个碳原子的烷基,其中 R^3 可与上述 R^1 或 R^2 相同或不同,当Y为选自元素周期表中第1族的金属时,a为1,b和c均为0,当Y为选自元素周期表中第2族和第12族的金属时,a和b为1并且c为0,当Y为选自元素周期表中第13族的金属时,a、b和c全部为1)。

[0140] 离子性化合物(B-1)和卤素化合物(B-3)均不具有进给至组分(A)的碳原子,因而组分(C)作为进给至组分(A)的碳来源变得必要。在此,即使聚合催化剂组合物包括铝氧烷(B-2),聚合催化剂组合物仍然可包括组分(C)。此外,上述第二聚合催化剂组合物可进一步

包括常规稀土元素化合物类聚合催化剂组合物中含有的其它组分如助催化剂。

[0141] 在聚合体系中,优选限定第二聚合催化剂组合物中含有的组分(A)的浓度落入0.1mol/L至0.0001mol/L的范围内。

[0142] 第二聚合催化剂组合物中含有的组分(A)为稀土元素化合物或稀土元素化合物与路易斯碱的反应物。在此,稀土元素化合物或稀土元素化合物与路易斯碱的反应物不具有稀土元素与碳之间形成的直接的键。当稀土元素化合物或其反应物不具有稀土元素与碳之间形成的直接的键时,所得到的化合物是稳定且容易处理的。在此,稀土元素化合物是指含有镧系元素元素、铈或钇的化合物,镧系元素包括元素周期表中原子序数为57至71的元素。镧系元素的具体实例包括镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铈、铈和镱。可单独或以其两种以上的组合包含组分(A)的上述实例。

[0143] 稀土元素化合物优选由稀土金属的二价或三价盐或其配位化合物构成,更优选为包含选自氢原子、卤素原子和有机化合物残基的一种或两种配体的稀土元素化合物。此外,稀土元素化合物或稀土元素化合物与路易斯碱的反应物由下述通式(XI)或(XII)表示:



[0146] (在通式(XI)或(XII)中, M^{II} 表示镧系元素、铈或钇; X^{II} 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷氧基、炔硫基、酰胺基、甲硅烷基、醛残基、酮残基、羧酸残基、硫代羧酸残基或磷化合物残基; L^{II} 表示路易斯碱;和 w 表示0至3)。

[0147] 与稀土元素化合物的稀土元素形成键的基团(配体)的具体实例包括:氢原子;脂肪族烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基;苯氧基、2,6-二叔丁基苯氧基、2,6-二异丙基苯氧基、2,6-二新戊基苯氧基、2-叔丁基-6-异丙基苯氧基、2-叔丁基-6-新戊基苯氧基和2-异丙基-6-新戊基苯氧基;脂肪族炔硫基如硫代甲氧基、硫代乙氧基、硫代丙氧基、硫代正丁氧基、硫代异丁氧基、硫代仲丁氧基和硫代叔丁氧基;芳基炔硫基如硫代苯氧基、2,6-二叔丁基硫代苯氧基、2,6-二异丙基硫代苯氧基、2,6-二新戊基硫代苯氧基、2-叔丁基-6-异丙基硫代苯氧基、2-叔丁基-6-硫代新戊基苯氧基、2-异丙基-6-硫代新戊基苯氧基和2,4,6-三异丙基硫代苯氧基;脂肪族酰胺基如二甲基酰胺基、二乙基酰胺基、二异丙基酰胺基;芳基酰胺基如苯基酰胺基、2,6-二叔丁基苯基酰胺基、2,6-二异丙基苯基酰胺基、2,6-二新戊基苯基酰胺基、2-叔丁基-6-异丙基苯基酰胺基、2-叔丁基-6-新戊基苯基酰胺基、2-异丙基-6-新戊基苯基酰胺基和2,4,6-叔丁基苯基酰胺基;双三烷基甲硅烷基酰胺基如双三甲基甲硅烷基酰胺基;甲硅烷基如三甲基甲硅烷基、三(三甲基甲硅烷基)甲硅烷基、双(三甲基甲硅烷基)甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基(二甲基)甲硅烷基和三异丙基甲硅烷基(双三甲基甲硅烷基)甲硅烷基;卤素原子如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。其它实例可包括:诸如水杨醛、2-羟基-1-萘醛和2-羟基-3-萘醛等醛的残基;诸如2'-羟基苯乙酮、2'-羟基苯丁酮和2'-羟基苯丙酮等羟基苯酮(hydroxyphenone)的残基;诸如乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、丙酰丙酮(propionylaceton)、异丁基丙酮、戊酰丙酮和乙基乙酰丙酮等二酮的残基;诸如异戊酸、辛酸(caprylic acid)、辛酸(octanoic acid)、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、亚油酸、环戊烷羧酸、环烷酸、乙基己酸、特戊酸(pivalic acid)、叔碳酸(由Shell Chemicals Japan Ltd.制造的产品商品名,由C10单羧酸异构体的混合物组成的合成酸)、苯基乙酸、苯甲酸、2-萘

甲酸、马来酸和丁二酸等羧酸的残基；诸如己烷硫代酸、2,2-二甲基丁烷硫代酸、癸烷硫代酸和硫代苯甲酸等硫代羧酸的残基；诸如磷酸二丁酯、磷酸二戊酯、磷酸二己酯、磷酸二庚酯、磷酸二辛酯、磷酸二(2-乙基己基)酯、磷酸二(1-甲基庚基)酯、磷酸二月桂酯、磷酸二油酯、磷酸二苯酯、磷酸二(对壬基苯基)酯、磷酸二(聚乙二醇-对壬基苯基)酯、磷酸(丁基)(2-乙基己基)酯、磷酸(1-甲基庚基)(2-乙基己基)酯和磷酸(2-乙基己基)(对壬基苯基)酯等磷酸酯的残基；诸如2-乙基己基膦酸单丁酯、2-乙基己基膦酸单-2-乙基己酯、苯基膦酸单-2-乙基己酯、2-乙基己基膦酸单对壬基苯酯、膦酸单-2-乙基己酯、膦酸单-1-甲基庚酯和膦酸单对壬基苯酯等膦酸酯的残基；诸如二丁基次磷酸、二(2-乙基己基)次磷酸、二(1-甲基庚基)次磷酸、二月桂基次磷酸、二油基次磷酸、二苯基次磷酸、二(对壬基苯基)次磷酸、丁基(2-乙基己基)次磷酸、(2-乙基己基)(2-甲基己基)(1-甲基庚基)次磷酸、(2-乙基己基)(对壬基苯基)次磷酸、丁基次磷酸、2-乙基己基次磷酸、1-甲基庚基次磷酸、油基次磷酸、月桂基次磷酸、苯基次磷酸和对壬基苯基次磷酸等次磷酸的残基。这些配体可单独使用或以其两种以上的组合使用。

[0148] 关于用于第二聚合催化剂组合物的组分(A)，与稀土元素化合物反应的路易斯碱的实例可包括：四氢呋喃、二乙基醚、二甲基苯胺、三甲基膦、氯化锂、中性烯烃和中性二烯烃。在此，在稀土元素化合物与多个路易斯碱反应的情况下(其中在式(XI)和(XII)中w是2或3的情况下)，各式中的路易斯碱 L^{11} 可彼此相同或不同。

[0149] 第二聚合催化剂组合物中包含的组分(B)为选自由离子性化合物(B-1)、铝氧烷(B-2)和卤素化合物(B-3)组成的组中的至少一个化合物。相对于组分(A)，第二聚合催化剂组合物中包含的组分(B)的总含量优选限定成落入0.1倍摩尔至50倍摩尔的范围内。

[0150] 由(B-1)表示的离子性化合物由非配位阴离子和阳离子形成，其实例包括：与作为组分(A)的稀土元素化合物或与由路易斯碱和稀土元素化合物得到的反应物反应以形成阳离子性过渡金属化合物的离子性化合物。在此，非配位阴离子的实例可包括：四苯基硼酸根、四(一氟苯基)硼酸根、四(二氟苯基)硼酸根、四(三氟苯基)硼酸根、四(四氟苯基)硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四(四氟甲基苯基)硼酸根、四(甲苯基)硼酸根、四(二甲苯基)硼酸根、(三苯基，五氟苯基)硼酸根、[三(五氟苯基)，苯基]硼酸根和十三氢化物-7,8-二碳杂十一硼酸根。同时，阳离子的实例可包括碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯基阳离子和含有过渡金属的二茂铁阳离子。碳鎓阳离子的具体实例包括三取代的碳鎓阳离子如三苯基碳鎓阳离子和三(取代的苯基)碳鎓阳离子，三(取代的苯基)碳鎓阳离子的更具体实例包括三(甲基苯基)碳鎓阳离子和三(二甲基苯基)碳鎓阳离子。铵阳离子的实例包括：三烷基铵阳离子如三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丙基铵阳离子和三丁基铵阳离子(如三(正丁基)铵阳离子)；N,N-二烷基苯胺鎓阳离子如N,N-二甲基苯胺鎓阳离子、N,N-二乙基苯胺鎓阳离子和N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓阳离子；和二烷基铵阳离子如二异丙基铵阳离子和二环己基铵阳离子。磷阳离子的具体实例包括三芳基磷阳离子如三苯基磷阳离子、三(甲基苯基)磷阳离子和三(二甲基苯基)磷阳离子。因此，离子性化合物可优选为通过将选自如上所述的非配位阴离子中任一种和选自如上所述的阳离子中任一种组合得到的化合物。其具体实例优选包括N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐和三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐。可单独或以其两种以上的组合包含这些离子性化合物。相对于组分(A)，第二聚合催化剂组合物中的离子性化合物的含量优选为0.1倍摩尔至10倍摩尔，更优

选约1倍摩尔。

[0151] 由(B-2)表示的铝氧烷是通过使有机铝化合物与缩合剂接触得到的化合物,其实例包括:链状铝氧烷或环状铝氧烷,二者均具有由通式 $(-Al(R')O-)$ 表示的重复单元(其中 R' 为具有1-10个碳原子的烃基,并可部分被卤素原子和/或烷氧基取代,重复单元的聚合度优选为至少5,更优选至少10)。在此, R' 的具体实例包括甲基、乙基、丙基和异丁基,其中优选甲基。此外,用作铝氧烷的原料的有机铝化合物的实例可包括:三烷基铝如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝等;以及它们的混合物,其中特别优选三甲基铝。例如,可适合地使用利用三甲基铝和三丁基铝的混合物作为原料得到的铝氧烷。第二聚合催化剂组合物中的铝氧烷的含量以铝氧烷中的铝元素Al与形成组分(A)的稀土元素M的元素比(Al/M)计优选为约10-1,000。

[0152] 由(B-3)表示的卤素化合物包括至少一种下述物质:路易斯酸、金属卤化物和路易斯碱的配位化合物和包含活性卤素的有机化合物,其能够与例如作为组分(A)的稀土元素化合物或与由路易斯碱和稀土元素化合物得到的反应物反应,以便形成阳离子性过渡金属化合物、卤代过渡金属化合物和具有缺电荷过渡金属中心的化合物。相对于组分(A),第二聚合催化剂组合物中的卤素化合物的含量优选为1倍摩尔至5倍摩尔。

[0153] 路易斯酸的实例可包括:含硼卤素化合物如 $B(C_6F_5)_3$ 和含铝卤素化合物如 $Al(C_6F_5)_3$,并且也可包括含有元素周期表中的第III族、第IV族、第V族、第VI族和第VIII族元素的卤素化合物。其优选实例包括卤化铝或有机金属卤化物。卤素元素的优选实例包括氯和溴。路易斯酸的具体实例包括:甲基二溴化铝;甲基二氯化铝;乙基二溴化铝;乙基二氯化铝;丁基二溴化铝;丁基二氯化铝;二甲基溴化铝;二甲基氯化铝;二乙基溴化铝;二乙基氯化铝;二丁基溴化铝;二丁基氯化铝;甲基倍半溴化铝;甲基倍半氯化铝;乙基倍半溴化铝;乙基倍半氯化铝;二丁基二氯化锡;三溴化铝;三氯化铋;五氯化铋;三氯化磷;五氯化磷;四氯化锡;四氯化钛;和六氯化钨,其中特别优选二乙基氯化铝、乙基倍半氯化铝、乙基二氯化铝、二乙基溴化铝、乙基倍半溴化铝和乙基二溴化铝。

[0154] 形成金属卤化物和路易斯碱的配位化合物的金属卤化物的优选实例包括:氯化铍、溴化铍、碘化铍、氯化镁、溴化镁、碘化镁、氯化钙、溴化钙、碘化钙、氯化钡、溴化钡、碘化钡、氯化锌、溴化锌、碘化锌、氯化镉、溴化镉、碘化镉、氯化汞、溴化汞、碘化汞、氯化锰、溴化锰、碘化锰、氯化镱、溴化镱、碘化镱、氯化铜、碘化铜、氯化银、溴化银、碘化银、氯化金、碘化金和溴化金;其中,更优选氯化镁、氯化钙、氯化钡、氯化锰、氯化锌和氯化铜,特别优选氯化镁、氯化锰、氯化锌和氯化铜。

[0155] 形成金属卤化物和路易斯碱的配位化合物的路易斯碱的优选实例包括:磷化合物、羰基化合物、氮化合物、醚化合物和醇。其具体实例包括:磷酸三丁酯、磷酸三2-乙基己酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、三乙基膦、三丁基膦、三苯基膦、二乙基膦基乙烷、乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、丙腈丙酮、戊酰丙酮、乙基乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸苯酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二苯酯、乙酸、辛酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、苯甲酸、环烷酸、叔碳酸、三乙胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、二苯醚、2-乙基己基醇、油醇、硬脂醇、苯酚、苄醇、1-癸醇和月桂醇;其中,更优选磷酸三-2-乙基己酯、磷酸三甲苯酯、乙酰丙酮、2-乙基己酸、叔碳酸、2-乙基己基醇、1-癸醇和月桂醇。

[0156] 基于1摩尔金属卤化物,路易斯碱以0.01摩尔至30摩尔,优选0.5摩尔至10摩尔的

比例与金属卤化物进行反应。使用由路易斯碱的反应获得的反应物可降低聚合物中的残留金属。

[0157] 包含活性卤素的有机化合物的实例包括苄基氯。

[0158] 第二聚合催化剂组合物中包含的组分(C)为由通式(X)表示的有机化合物：

[0159] $YR^1_aR^2_bR^3_c \cdots (X)$

[0160] (在式(X)中,Y为选自元素周期表中第1族、第2族、第12族和第13族的金属; R^1 和 R^2 为相同的或不同的各自具有1-10个碳原子的烷基或氢原子;和 R^3 为具有1-10个碳原子的烷基,其中 R^3 可与上述 R^1 或 R^2 相同或不同,当Y为选自元素周期表中第1族的金属时,a为1,b和c均为0,当Y为选自元素周期表中第2族和第12族的金属时,a和b为1并且c为0,当Y为选自元素周期表中第13族的金属时,a、b和c全部为1),和优选为由通式(Xa)表示的有机铝化合物：

[0161] $AlR^{11}R^{12}R^{13} \cdots (Xa)$

[0162] (在式(Xa)中, R^{11} 和 R^{12} 为相同的或不同的各自具有1-10个碳原子的烷基或氢原子; R^{13} 为具有1-10个碳原子的烷基,其中 R^{13} 可与上述 R^{11} 或 R^{12} 相同或不同)。通式(X)中的有机铝化合物的实例包括:三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三环己基铝、三辛基铝;二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丁基氢化铝、二己基氢化铝、二异己基氢化铝、二辛基氢化铝、二异辛基氢化铝、乙基二氢化铝、正丙基二氢化铝和异丁基二氢化铝,其中优选三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氢化铝和二异丁基氢化铝。可单独或以两种以上的组合包含有机铝化合物作为组分(C)。相对于组分(A),第二聚合催化剂组合物中有机铝化合物的含量优选为1倍摩尔至50倍摩尔,更优选约10倍摩尔。

[0163] 接下来,描述作为聚合催化剂包括在第二催化剂组合物中的化合物的结构和性能。

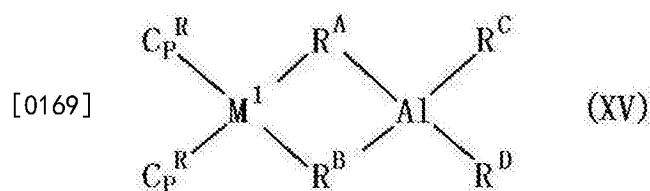
[0164] 聚合催化剂的实例包括用于聚合的茂金属类复合催化剂,其由下式(A)表示：

[0165] $R_aMX_bQY_b \cdots (A)$

[0166] (在式(A)中,R各自独立地表示未取代的或取代的茚基,R与M配位;M表示钪系元素、钪或钇;X各自独立地表示具有1-20个碳原子的烷基,X与M和Q为 μ 配位;Q表示元素周期表中第13族的元素;Y各自独立地表示具有1-20个碳原子的烷基或氢原子,Y与Q配位;和a与b均为2)。

[0167] 茂金属类复合催化剂的优选实例包括由下述通式(XV)表示的茂金属类复合催化剂：

[0168] [式8]



[0170] (在式(XV)中, M^I 表示钪系元素、钪或钇; Cp^R 各自独立地表示未取代的或取代的茚基; R^A 至 R^D 各自独立地表示具有1-20个碳原子的烷基, R^A 和 R^B 与 M^I 和Al为 μ 配位;以及 R^C 和 R^D 各自独立地表示具有1-20个碳原子的烷基或氢原子)。

[0171] 可使用这些茂金属类复合催化剂制造共聚物。此外,例如,使用这些茂金属类复

合催化剂如铝类复合催化剂可降低或消除在共聚物的合成步骤中使用的烷基铝的量。同时,使用常规催化剂体系要求大量烷基铝用于合成共聚物。例如,相对于金属催化剂,常规催化剂体系要求至少10当量的烷基铝,而本发明的茂金属类复合化合物可通过添加仅约5当量的烷基铝而显示出优异的催化效果。 μ 配位是指形成交联结构的配位状态。

[0172] 在茂金属类复合催化剂中,式(A)中由M表示的金属为镧系元素、钪或钇。镧系元素包括原子序数57至71的15种元素,并且可以是它们中任一种。由M表示的金属的优选实例包括钐(Sm)、钕(Nd)、镨(Pr)、钆(Gd)、铈(Ce)、铥(Ho)、钪(Sc)和钇(Y)。

[0173] 在式(A)中,R各自独立地表示未取代的或取代的茚基,R与金属M配位。取代的茚基的具体实例包括1,2,3-三甲基茚基、七甲基茚基和1,2,4,5,6,7-六甲基茚基。

[0174] 在式(A)中,Q表示元素周期表中第13族的元素。其具体实例包括:硼、铝、镓、铟和铊。

[0175] 在式(A)中,X各自独立地表示具有1-20个碳原子的烃基,X与M和Q为 μ 配位。在此,具有1-20个碳原子的烃基的实例包括:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基(stearyl group)。在此, μ 配位是指获得交联结构的配位形式。

[0176] 在式(A)中,Y各自独立地表示具有1-20个碳原子的烃基或氢原子,Y与Q配位。在此,具有1-20个碳原子的烃基的实例包括:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基。

[0177] 在式(XV)中,由 M^1 表示的金属为镧系元素、钪或钇。镧系元素包括原子序数57至71的15种元素,并且可以是它们中任一种。由 M^1 表示的金属的优选实例包括钐(Sm)、钕(Nd)、镨(Pr)、钆(Gd)、铈(Ce)、铥(Ho)、钪(Sc)和钇(Y)。

[0178] 在式(XV)中, Cp^R 表示未取代的或取代的茚基。具有茚基环作为基本骨架的 Cp^R 可由 $C_9H_7-xR_x$ 或 $C_9H_{11-x}R_x$ 表示。在此,X表示0-7或0-11的整数。R各自独立地优选表示烃基或准金属基团。烃基优选具有1-20个碳原子,更优选1-10个碳原子,仍更优选1-8个碳原子。烃基的具体实例适合地包括甲基、乙基、苯基和苄基。同时,准金属基团中的准金属的实例包括甲锗烷基(Ge)、甲锡烷基(Sn)和甲硅烷基(Si)。此外,准金属基团优选具有与以上描述的烃基类似的烃基。准金属基团的具体实例为三甲基甲硅烷基。

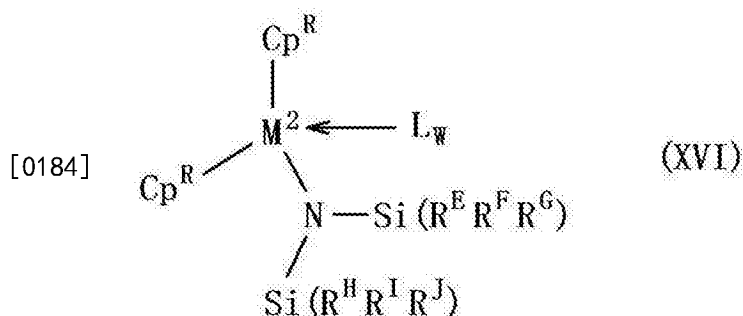
[0179] 取代的茚基的具体实例包括2-苯基茚基和2-甲基茚基。式(XV)中的两个 Cp^R 可以彼此相同或不同。

[0180] 在式(XV)中, R^A 和 R^B 各自独立地表示具有1-20个碳原子的烃基, R^A 和 R^B 与 M^1 和Al为 μ 配位。在此,具有1-20个碳原子的烃基的实例包括:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基。在此, μ 配位是指获得交联结构的配位形式。

[0181] 在式(XV)中, R^C 和 R^D 各自独立地表示具有1-20个碳原子的烃基或氢原子。在此,具有1-20个碳原子的烃基的实例包括:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基。

[0182] 茂金属类复合催化剂可通过例如在溶剂中使由 $AlR^kR^lR^m$ 表示的有机铝化合物与由下式(XVI)表示的茂金属配合物反应而得到:

[0183] [式9]



[0185] (在式(XVI)中, M^2 表示镧系元素、钪或钇; Cp^R 各自独立地表示未取代的或取代的茚基; R^E 至 R^J 各自独立地表示氢原子或具有1-3个碳原子的烷基; L 表示中性路易斯碱; 和 w 表示0-3的整数)。反应可在室温左右的温度下进行, 因而茂金属类复合催化剂可在温和条件下制得。反应时间是任意的, 可以是约几个小时至几十个小时。对反应溶剂没有特别限制, 可优选使用能够溶解原料和产物的任何溶剂, 包括例如甲苯和己烷。茂金属类复合催化剂的结构可优选通过 1H -NMR或X射线晶体分析法确定。

[0186] 在由式(XVI)表示的茂金属配合物中, Cp^R 表示未取代的茚基或取代的茚基, 并与式(XV)中定义的 Cp^R 相同。此外, 式(XVI)中由 M^2 表示的金属为镧系元素、钪或钇, 并与式(XV)中由 M^1 表示的金属相同。

[0187] 由式(XVI)表示的茂金属配合物包括由 $[-N(SiR_3)_2]$ 表示的甲硅烷基酰胺配体。在甲硅烷基酰胺配体中, 由 $R(R^E$ 至 $R^J)$ 表示的基团各自独立地表示氢原子或具有1-3个碳原子的烷基, 并且优选 R^E 至 R^J 中至少一个表示氢原子。在 R^E 至 R^J 中至少一个表示氢原子的情况下, 所述催化剂能够容易地合成。此外, 优选甲基作为所述烷基。

[0188] 由通式(XVI)表示的茂金属配合物进一步包括0至3个、优选0或1个由 L 表示的中性路易斯碱。中性路易斯碱 L 的实例包括四氢呋喃、二乙基醚、二甲基苯胺、三甲基膦、氯化锂、中性烯烃和中性二烯烃。当在配合物中引入多个由 L 表示的中性路易斯碱时, 各个 L 可以彼此相同或不同。

[0189] 由通式(XVI)表示的茂金属配合物可作为单体、或者作为二聚体或具有更多单体的多聚体存在。

[0190] 同时, 用于生成茂金属类复合催化剂的有机铝化合物由 $AlR^K R^L R^M$ 表示, 其中 R^K 和 R^L 各自独立地表示具有1-20个碳原子的一价烃基或氢原子, 和 R^M 表示具有1-20个碳原子的一价烃基, 其中 R^M 可与上述 R^K 或 R^L 相同或不同。具有1-20个碳原子的一价烃基的实例包括: 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基。

[0191] 有机铝化合物的具体实例包括: 三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三环己基铝、三辛基铝; 二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丁基氢化铝、二己基氢化铝; 二异己基氢化铝、二辛基氢化铝、二异辛基氢化铝; 乙基二氢化铝、正丙基二氢化铝和异丁基二氢化铝, 其中优选三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氢化铝和二异丁基氢化铝。可单独或以两种以上的组合包含这些有机铝化合物。相对于茂金属配合物, 用于生成茂金属类复合催化剂的有机铝化合物的含量优选为1倍摩尔至50倍摩尔, 更优选约10倍摩尔。

[0192] • 第三聚合催化剂组合物

[0193] 上述第三聚合催化剂组合物(在下文,也称为“第三聚合催化剂组合物”)的特征在于包括茂金属类复合催化剂和硼阴离子,优选可进一步包括含有茂金属类催化剂的常规催化剂组合物中包含的其它组分如助催化剂。在此,第三聚合催化剂组合物也称为双组分催化剂,其具有茂金属类复合催化剂和硼阴离子。第三聚合催化剂组合物进一步包含类似于茂金属类复合催化剂的硼阴离子,其使得所述共聚物中各单体组分的含量得以任意控制。

[0194] 在第三聚合催化剂组合物中,形成双组分催化剂的硼阴离子的具体实例包括四价硼阴离子。其实例可包括:四苯基硼酸根、四(一氟苯基)硼酸根、四(二氟苯基)硼酸根、四(三氟苯基)硼酸根、四(四氟苯基)硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四(四氟甲基苯基)硼酸根、四(甲基苯基)硼酸根、四(二甲苯基)硼酸根、(三苯基,五氟苯基)硼酸根、[三(五氟苯基),苯基]硼酸根和十三氢化物-7,8-二碳杂十一硼酸根;其中,优选四(五氟苯基)硼酸根。

[0195] 硼阴离子可以作为与阳离子结合的离子性化合物来使用。阳离子的实例包括碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、胺阳离子、磷阳离子、环庚三烯基阳离子和含有过渡金属的二茂铁阳离子。碳鎓阳离子的实例包括三取代的碳鎓阳离子如三苯基碳鎓阳离子和三(取代的苯基)碳鎓阳离子,并且更具体的是,三(取代的苯基)碳鎓阳离子的实例包括三(甲基苯基)碳鎓阳离子。胺阳离子的实例包括:三烷基铵阳离子如三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丙基铵阳离子和三丁基铵阳离子;N,N-二烷基苯胺鎓阳离子如N,N-二甲基苯胺鎓阳离子、N,N-二乙基苯胺鎓阳离子和N,N-2,4,6-三甲基苯胺鎓阳离子;和二烷基铵阳离子如二异丙基铵阳离子和二环己基铵阳离子。磷阳离子的具体实例包括三芳基磷阳离子如三苯基磷阳离子、三(甲基苯基)磷阳离子和三(二甲基苯基)磷阳离子。那些阳离子之中,优选N,N-二烷基苯胺鎓阳离子或碳鎓阳离子,并且特别优选N,N-二烷基苯胺鎓阳离子。因此,离子性化合物的优选实例包括N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐和三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐。相对于茂金属类复合催化剂,包括硼阴离子和阳离子的离子性化合物的加入量可优选为0.1倍摩尔至10倍摩尔、和更优选约1倍摩尔。

[0196] 在此,在第三聚合催化剂组合物中,需要使用茂金属类复合催化剂和硼阴离子。然而,在使由式(XVI)表示的茂金属催化剂与有机铝化合物反应的反应体系中硼阴离子的存在,无法合成由式(XV)表示的茂金属类复合催化剂。因此,在制备第三聚合催化剂组合物时,需要预先合成茂金属类复合催化剂,并且需要在与硼阴离子结合之前,分离和纯化如此合成的茂金属类复合催化剂。

[0197] 可包含在第三聚合催化剂组合物中的助催化剂的优选实例可包括由 $AlR^KR^L R^M$ 表示的有机铝化合物,并且还包括铝氧烷。铝氧烷优选为烷基铝氧烷。烷基铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO)和改性甲基铝氧烷。此外,改性甲基铝氧烷的优选实例包括MMAO-3A(由Tosoh Finechem Corporation制造)。可单独包含或以其两种以上的组合包含铝氧烷的那些实例。

[0198] • 聚合工艺

[0199] 当在制造根据本发明的橡胶组合物中包含的非共轭烯烃类共聚物中使用如上所述的聚合催化剂或聚合催化剂组合物时,可以根据通过使用配位离子聚合催化剂的聚合反应制造共聚物的常规方法,以类似的方式制造共聚物。在此,在使用聚合催化剂组合物进行本发明的共聚物的制造方法的情况下,可按照下述方式之一进行所述方法。即,例如,(1)可在包括非共轭烯烃和共轭二烯化合物作为单体的聚合反应体系中分别提供形成聚合催化

剂组合物的组分,从而在反应体系中制备聚合催化剂组合物,或(2)可将预先制备的聚合催化剂组合物提供至聚合反应体系中。此外,方法(2)还包括提供由助催化剂活化的茂金属配合物(活性种(active species))。相对于非共轭烯烃和共轭二烯化合物的总量,优选设置聚合催化剂组合物中包含的茂金属配合物的量落入0.0001倍摩尔至0.01倍摩尔的范围内。

[0200] 此外,在制造共聚物的方法中,终止剂如乙醇和异丙醇可用来停止聚合。

[0201] 此外,聚合反应可优选在惰性气体气氛中,优选在氮气或氩气气氛中进行。对聚合反应的聚合温度没有特别限制,优选在例如-100℃至200℃的范围内,其也可设置为室温左右的温度。聚合温度的升高可降低聚合反应中的顺式-1,4-选择性。聚合反应优选在0.1MPa至10MPa范围内的压力下进行,以便使共轭二烯化合物和非共轭烯烃充分地引入聚合体系。此外,对聚合反应的反应时间没有特别限制,可优选在例如1秒至10天的范围内,其可根据条件如要聚合的单体类型、催化剂类型和聚合温度而酌情选择。

[0202] 此外,在聚合非共轭烯烃和共轭二烯化合物时,在开始共聚时,共轭二烯化合物的浓度(mol/L)和非共轭烯烃的浓度(mol/L)优选满足下述关系:

[0203] 非共轭烯烃的浓度/共轭二烯化合物的浓度 ≥ 1.0 ;

[0204] 更优选满足下述关系:

[0205] 非共轭烯烃的浓度/共轭二烯化合物的浓度 ≥ 1.3 ;和

[0206] 甚至更优选满足下述关系:

[0207] 非共轭烯烃的浓度/共轭二烯化合物的浓度 ≥ 1.7 。

[0208] 限定非共轭烯烃的浓度与共轭二烯化合物的浓度之比为1以上,从而将非共轭烯烃有效地引入反应混合物中。

[0209] ●共轭二烯类聚合物

[0210] 构成本发明的防振橡胶组合物的橡胶组分可优选包括共轭二烯类聚合物,因为其可改进耐裂纹生长性。

[0211] 共轭二烯类聚合物是指不包括非共轭烯烃作为单体单元组分(共聚物的一部分)的共聚物(聚合物)。在此,将苯乙烯从非共轭烯烃中排除。

[0212] 对共轭二烯类聚合物的类型没有特别限制,其可根据预期用途酌情选择。其实例包括:天然橡胶(NR)、各种类型的聚丁二烯橡胶(BR)、合成的聚异戊二烯橡胶(IR)、各种类型的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、乙丙橡胶(EPR)、苯乙烯-异戊二烯共聚物橡胶、异戊二烯-异戊二烯-丁二烯共聚物橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶(NBR)和聚氯丁二烯。共轭二烯类聚合物的上述实例可单独使用,或以其两种以上的组合使用。

[0213] 那些之中,天然橡胶(NR)是有利的,因为与共轭二烯化合物-非共轭烯烃共聚物的相容性高,从而进一步改进耐候性和耐裂纹生长性。

[0214] (硫磺)

[0215] 基于100质量份橡胶组分,本发明的防振橡胶组合物包含0.6质量份以下的量的硫磺。硫磺充当橡胶组合物中的硫化剂,从而能够改进强度。

[0216] 基于100质量份橡胶组分,硫磺的含量可优选为0.6质量份以下,优选0.4质量份以下。超过0.6质量份的硫磺含量可能使耐热性劣化。就确保强度而言,基于100质量份橡胶组分,硫磺含量的下限可优选为0.2质量份。

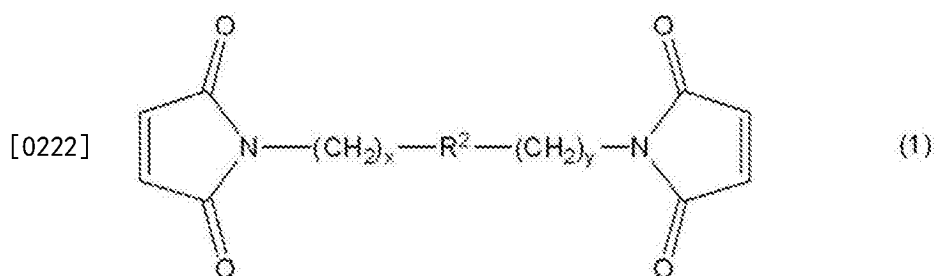
[0217] (双马来酰亚胺化合物)

[0218] 基于100质量份橡胶组分,本发明的防振橡胶组合物包含各自为1-5质量份的量的双马来酰亚胺化合物。

[0219] 双马来酰亚胺化合物充当助交联剂,当与硫磺组合使用时,能够使橡胶中的硫化反应发展,从而抑制防振橡胶的基本物理性质的劣化。

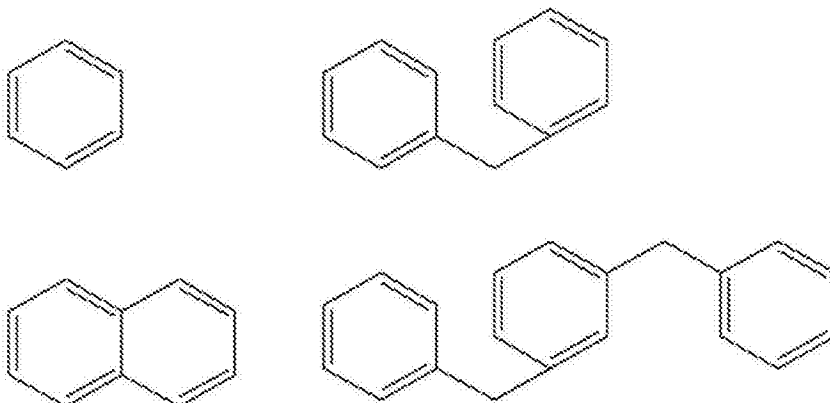
[0220] 对双马来酰亚胺化合物的实例没有特别限制,可使用任何公知的那些。根据本发明,可适合地使用由下述结构式表示的双马来酰亚胺化合物。

[0221] [式10]



[0223] 在上式中,x和y各自独立地表示0至20中任一整数,更优选0至10的整数。此外, R^2 表示具有5-18个碳原子的芳族基团或包括具有7-24个碳原子的烷基的芳族基团。具体地说,可示例具有下述构造的芳基。在以下示出的结构中,未示出两个原子的键。然而,在下述结构中,二价基团是由任意选择的两个碳原子的两个原子的键形成的。

[0224] [式11]



[0226] 由上述结构式表示的双马来酰亚胺化合物的具体实例包括:N,N'-邻亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-对亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-二苯甲烷)双马来酰亚胺、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺基苯氧基)苯基]丙烷和双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺基苯基)甲烷。在本发明中,可适合地使用N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺和N,N'-(4,4'-二苯甲烷)双马来酰亚胺。

[0227] 双马来酰亚胺化合物的上述实例可单独使用,或以其两种以上的组合使用。基于100质量份橡胶组分,其含量需要为1-5质量份。双马来酰亚胺化合物的含量低于1质量份,会导致物理性质的劣化,而所述含量超过5质量份,会增大橡胶的交联密度,这可能导致物理性质和耐久性的劣化。

[0228] (其它组分)

[0229] 本发明的防振橡胶组合物可进一步包含油。

[0230] 对油的实例没有特别限制,可使用任何公知的那些。所述油的具体实例可包括:加工油如芳族油、环烷油和石蜡油;植物油如椰子油;合成油如烷基苯油;和蓖麻油。可单独使用或以其两种以上的组合使用油的那些实例。

[0231] 此外,本发明的橡胶组合物可包含炭黑作为填料。对炭黑的实例没有特别限制,作为炭黑,可使用任何公知的那些。其具体实例可包括:SRF、GPF、FEF、FT、MT,并且在本发明中,可适合地使用FEF。可单独使用或以其两种以上的组合使用炭黑的那些实例。

[0232] 此外,就获得橡胶中的低动态与静态模量比而言,炭黑可优选具有10-70g/kg的碘吸附量和25-180ml/100g的DBT吸油量。

[0233] 在此,为了获得低动态与静态模量比的目的,基于100质量份橡胶组分,炭黑的配混量可以是10-80质量份。

[0234] 也可配混二氧化硅作为填料,为了获得低动态与静态模量比的目的,可适合地使用氮吸附比表面积(通过BET法计算)为70-230m²/g的硅胶。

[0235] 基于100质量份橡胶组分,使用的二氧化硅的配混量可优选为10-80质量份。

[0236] 根据本发明,为了促进硫化的目的,可配混硫化促进剂如氧化锌(ZnO)或脂肪酸。脂肪酸可示例为任何饱和或不饱和脂肪酸,直链或支链脂肪酸,关于碳原子数没有特别的限制。其具体实例可包括具有1-30个碳原子、优选15-30个碳原子的脂肪酸,更具体地说,环己酸(环己烷羧酸),环烷酸如具有侧链的烷基环戊烷,饱和脂肪酸如己酸、辛酸、癸酸(包括支链碳酸如新癸酸)、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸和十八烷酸(硬脂酸),不饱和脂肪酸如甲基丙烯酸、油酸、亚油酸和亚麻酸,和树脂酸如松香、妥尔油酸(tall oil acid)和松香酸。可单独包含或以其两种以上的组合包含脂肪酸的那些实例。在本发明中,可适合地使用氧化锌和硬脂酸。基于100质量份橡胶组分,硫化促进助剂的含量可优选为1-15质量份,更优选2-10质量份。

[0237] 本发明的橡胶组合物可包含防老剂。对防老剂没有特别限制,可使用任何公知的那些。其实例可包括酚类防老剂、咪唑类防老剂和胺类防老剂。基于100质量份橡胶组分,防老剂的含量通常为0.5-10质量份,优选1-5质量份。

[0238] 在获得本发明的橡胶组合物时,对上述组分的配混方法没有施加特定的限制,全部组分材料可以一次配混以进行混炼,或者可以在两个阶段或三个阶段中配混以进行混炼。

[0239] 对于混炼,可使用混炼机如辊混炼机、密闭式混合机和班伯里转子(Banbury rotor)。此外,在使橡胶组合物成形为片状或带状的情况下,可以使用公知的成型机如挤出机或挤压机。

[0240] (防振橡胶、硫化橡胶组合物)

[0241] 本发明的防振橡胶的特征在于,使用上述防振橡胶组合物或硫化的防振橡胶组合物。

[0242] 例如,可通过使本发明的防振橡胶组合物进行成型工艺,然后硫化工艺,来制造防振橡胶。硫化可在视情况选择的任何条件下进行,其在通常140℃至180℃、优选150℃至170℃的范围内的温度下进行5至120分钟。

[0243] 本发明的防振橡胶具有优异的基本物理性质、低动态与静态模量比和耐热性,同时耐候性和耐裂纹生长性优异,可应用于防振构件的用途。对防振构件的应用没有特定的

限制,其可优选用于具有显著高的性能要求的车辆,特别是用作汽车用防振构件。

[0244] 汽车用防振构件的实例可包括:发动机支架、扭转减振器、橡胶套管、隔振块、回弹保险杠(bound bumper)、辅助橡胶、构件架、稳定器套管、空气弹簧、中心支承体、包含橡胶的传动轴、防振杠杆、伴随阻尼器(companion damper)、减振橡胶、空转臂衬套、驾驶杆衬套、偶联橡胶(coupling rubber)、车身架、减声器支架、动力阻尼器和橡胶管。那些之中,防振橡胶可特别适合用于发动机支架。此外,防振橡胶可适合地用于要求具有耐候性的中心支承体。

[0245] 实施例

[0246] 在下文中,以下参考实施例详细描述本发明。然而,本发明决不局限于以下实施例。

[0247] <实施例1至11和比较例1至4>

[0248] 以表1中所示配混比混合其中的组分,并混炼,以便制备用作样品的橡胶组合物。

[0249] 以下说明表1中所示EBR的制备方法。

[0250] (乙烯-丁二烯共聚物(EBR1)的制备)

[0251] 将160mL甲苯溶液添加至400mL已充分干燥的耐压玻璃反应器,然后在0.8MPa下向其中引入乙烯。同时,在氮气气氛下的手套箱中,将28.5 μ mol双(2-苯基茚基)钐双(二甲基甲硅烷基酰胺)[(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂],34.2 μ mol二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐[Me₂NHPhB(C₆F₅)₄]和1.43mmol二异丁基氢化铝提供至玻璃容器中,溶解在8mL甲苯中,从而得到催化剂溶液。然后,从手套箱中取出催化剂溶液,并以与28.2 μ mol钐相当的量添加至单体溶液,然后在室温下进行聚合5分钟。此后,添加100mL含有15.23g(0.28mol)1,3-丁二烯的甲苯溶液,同时以0.2MPa/min的速度降低乙烯的引入压力,然后再进行聚合另外90分钟。聚合后,添加1mL含有5质量%的2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的异丙醇溶液以停止反应。然后,进一步添加大量甲醇以分离共聚物,并在70℃下真空干燥共聚物,得到共聚物(EBR1,嵌段共聚物)。如此得到的EBR1的产量为12.50g。

[0252] 通过下述方法对如此得到的EBR1进行测定和分析,以便研究微结构、乙烯含量、重均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、嵌段聚乙烯熔融温度(DSC峰值温度)和链结构。测量结果显示在表2中。

[0253] (乙烯-丁二烯共聚物(EBR2)的制备)

[0254] 将100mL甲苯溶液添加至400mL已充分干燥的耐压玻璃反应器,然后在0.8MPa下向其中引入乙烯。同时,在氮气气氛下的手套箱中,将28.5 μ mol双(2-苯基茚基)钐双(二甲基甲硅烷基酰胺)[(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂],34.2 μ mol二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐[Me₂NHPhB(C₆F₅)₄]和1.43mmol二异丁基氢化铝提供至玻璃容器中,溶解在8mL甲苯中,从而得到催化剂溶液。然后,从手套箱中取出催化剂溶液,并以与28.2 μ mol钐相当的量添加至单体溶液,然后在室温下进行聚合5分钟。此后,添加30mL含有4.57g(0.085mol)1,3-丁二烯的甲苯溶液,同时以0.2MPa/min的速度降低乙烯的引入压力,然后再进行聚合另外60分钟。接下来,重复下述操作总计三次:“将乙烯的引入压力恢复至0.8MPa,并进行聚合5分钟。此后,添加30mL含有4.57g(0.085mol)1,3-丁二烯的甲苯溶液,同时以0.2MPa/min的速度降低乙烯的引入压力,然后再进行聚合另外60分钟”。聚合后,添加1mL含有5质量%的2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的异丙醇溶液以停止反应。然后,进一步添加大量甲醇

以分离共聚物,并在70℃下真空干燥共聚物,得到共聚物(EBR2,多嵌段共聚物)。如此得到的EBR2的产量为14.00g。

[0255] 通过下述方法对如此得到的EBR2进行测定和分析,以便研究微结构、乙烯含量、重均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、嵌段聚乙烯熔融温度(DSC峰值温度)和链结构。测量结果示出在表2中。

[0256] (乙烯-丁二烯共聚物(EBR3)的制备)

[0257] 将150mL甲苯添加至2L已充分干燥的不锈钢反应器,然后在0.8MPa下向其中引入乙烯。同时,在氮气气氛下的手套箱中,将14.5 μ mol双(2-苯基茚基)钐双(二甲基甲硅烷基酰胺)[(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂]、14.1 μ mol二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐[Me₂NHPhB(C₆F₅)₄]和0.87mmol二异丁基氢化铝提供至玻璃容器中,溶解在5mL甲苯中,从而得到催化剂溶液。然后,从手套箱中取出催化剂溶液,并以与14.1 μ mol钐相当的量添加至单体溶液,然后在50℃下进行聚合5分钟。此后,添加20mL含有3.05g(0.056mol)1,3-丁二烯的甲苯溶液,同时以0.2MPa/min的速度降低乙烯的引入压力,然后再进行聚合另外15分钟。接下来,重复下述操作总计三次:“将乙烯的引入压力恢复至0.8MPa,并进行聚合5分钟。此后,添加40mL含有6.09g(0.113mol)1,3-丁二烯的甲苯溶液,同时以0.2MPa/min的速度降低乙烯的引入压力,然后再进行聚合另外30分钟”。聚合后,添加1mL含有5质量%的2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的异丙醇溶液以停止反应。然后,进一步添加大量甲醇以分离共聚物,并在70℃下真空干燥共聚物,得到共聚物(EBR3,多嵌段共聚物)。如此得到的EBR3的产量为24.50g。

[0258] 通过下述方法对如此得到的EBR3进行测定和分析,以便研究微结构、乙烯含量、重均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、嵌段聚乙烯熔融温度(DSC峰值温度)和链结构。测量结果示出在表2中。

[0259] (乙烯-丁二烯共聚物(EBR4)的制备)

[0260] 除了用双(2-苯基-1-甲基茚基)钐双(二甲基甲硅烷基酰胺)[(2-Ph-1-MeC₉H₅)₂GdN(SiHMe₂)₂]代替双(2-苯基茚基)钐双(二甲基甲硅烷基酰胺)[(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂]之外,以与EBR3的制备相同的方法得到共聚物(EBR4,多嵌段共聚物)。如此得到的EBR4的产量为28.55g。

[0261] 通过下述方法对如此得到的EBR4进行测定和分析,以便研究微结构、乙烯含量、重均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、嵌段聚乙烯熔融温度(DSC峰值温度)和链结构。测量结果示出在表2中。

[0262] 通过下述方法分析EBR1至EBR4。

[0263] (1)共聚物的微结构(1,2-乙烯基键含量、顺式-1,4键含量)

[0264] 基于¹H-NMR光谱(100℃,d-四氯乙烷标准物:6ppm),由1,2-乙烯基键成分(5.0ppm至5.1ppm)与全体的丁二烯键成分(5ppm至5.6ppm)的积分比确定共聚物中丁二烯部分的微结构(1,2-乙烯基键含量),和基于¹³C-NMR光谱(100℃,d-四氯乙烷标准物:73.8ppm),由顺式-1,4键成分(26.5ppm至27.5ppm)与全体的丁二烯键成分(26.5ppm至27.5ppm+31.5ppm至32.5ppm)的积分比确定共聚物中丁二烯部分的微结构(顺式-1,4键含量)。

[0265] (2)共聚物中乙烯衍生部分的含量

[0266] 基于¹³C-NMR光谱(100℃,d-四氯乙烷标准物:7.38ppm),由乙烯键成分(28.5ppm至

30.0ppm)与全体的丁二烯键成分(26.5ppm至27.5ppm+31.5ppm至32.5ppm)的积分比确定共聚物中乙烯衍生部分的含量(mol%)。

[0267] (3)共聚物的重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)

[0268] 通过凝胶渗透色谱[GPC:HLC-8121GPC/HT(由Tosoh Corporation制造);柱:两根GMHHR-H(S)HT(由Tosoh Corporation制造);检测器:示差折光计(RI)],使用单分散聚苯乙烯作为基准,获得各共聚物的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)。测量温度为140℃。

[0269] (4)共聚物的嵌段聚乙烯熔融温度(DSC峰值温度)

[0270] 根据JIS K7121-1987,通过差示扫描量热法(DSC)获得各共聚物的DSC曲线,由此测量嵌段聚乙烯熔融温度(DSC峰值温度)。在测量中,将通过在大量四氢呋喃中浸渍各共聚物48小时以便除去所有溶于四氢呋喃的组分,然后干燥共聚物得到的橡胶组分用作样品,以消除由杂质如均聚物和催化剂残留物产生的影响。

[0271] (5)共聚物的识别

[0272] 通过应用文献("Polymer Preprints,Japan,Vol.42,No.4,pp.1347")中公开的臭氧解-GPC测量法,分析共聚物A的序列分布。通过凝胶渗透色谱[GPC:HLC-8121GPC/HT(由Tosoh Corporation制造);柱:两根GPC HT-803(由Showa Denko K.K.制造);检测器:示差折光计(RI)],使用单分散聚苯乙烯作为基准,在140℃的测量温度下],获得各共聚物的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)。

[0273] <硫化橡胶的性质评价>

[0274] 将橡胶组合物样品在160℃下各自进行硫化10分钟,然后通过下述测试方法进行评价。

[0275] (1)橡胶物理性质(硬度(Hs)、拉伸伸长率(Eb)、拉伸强度(Tb))

[0276] 根据JIS K6253(A类)测定实施例和比较例的各样品的硬度Hs(°)。

[0277] 根据JIS K6251测定实施例和比较例的各样品的拉伸伸长率Eb(%)。

[0278] 根据JIS K6251测定实施例和比较例的各样品的拉伸强度Tb(MPa)。

[0279] 测定的值示出在表1中。

[0280] (2)耐热性(热老化试验)

[0281] 对于实施例和比较例中得到的硫化橡胶样品,根据JIS K6257使各试验片在100℃的条件下放置500小时,然后测定拉伸伸长率(Eb)和拉伸强度(Tb),以计算其变化率(%)。计算值示出在表2中。

[0282] (3)耐臭氧性(耐候性)

[0283] 将实施例和比较例中得到的硫化橡胶样品切割成各自尺寸为20mm×100mm×1.0mm的试验片,并用丙酮洗涤其表面。在洗涤后即刻,将样品放置到温度为40℃和臭氧浓度为50pphm的恒温炉中,同时施加以0%至20%的动态伸长率,然后用肉眼判断样品的裂纹状态。

[0284] 当形成的裂纹如此关键以致其可能导致橡胶断裂破坏时,耐臭氧性评价为"×",和当小裂纹全部如此微细以致它们不是致命的时,评价为"○"。评价结果示出在表1中。

[0285] (4)耐裂纹生长性(恒定应变)

[0286] 将实施例和比较例中得到的硫化橡胶样品各自制成试验片No. JIS3,并在试验片

的中心产生0.5mm的裂纹。在35℃下,在0-100%的恒定应变下,向龟裂的试验片重复地施加以疲劳,以计数样品被切断之前疲劳的施加次数,从而评价耐裂纹生长性。

[0287] 在100的分数表示比较例1得到的结果的情况下,使评价结果指数化,指数值越大意指耐裂纹生长性(恒定应变)越优异。评价结果示出在表1中。

[0288]

表 1

	实施例											比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
配混组分 (质量份)	天然橡胶*1	70	90	—	70	70	70	70	70	70	70	100	70	70	70
	EBR1	30	10	100	30	30	30	30	—	—	—	—	30	30	30
	EBR2	30	10	100	30	30	30	30	—	30	—	—	30	30	30
	EBR3	30	10	100	30	30	30	30	—	—	30	—	30	30	30
	EBR4	30	10	100	30	30	30	30	—	—	—	30	30	30	30
	炭黑 A *2	30	30	30	30	—	—	15	30	30	30	30	30	30	30
	炭黑 B *3	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	炭黑 C *4	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
	二氧化硅*5	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—
	硅烷偶联剂*6	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—
	环烷油*7	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	蜡*8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防老剂 A *9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	防老剂 B *10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
橡胶物性	硫磺	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.4	0.4
	交联剂 A-1 *11	2.0	2.0	2.0	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—	6.0
	交联剂 A-2 *12	—	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	硫化促进剂*13	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
耐热性	橡胶硬度 Hs (°)	55	52	60	55	54	57	55	54	55	56	57	51	58	53
	Eb (%)	560	600	460	570	540	550	570	600	550	540	530	610	500	600
	Tb (MPa)	26	25.5	25.3	26.4	26.6	28.0	29	24.3	26.2	25.8	25.4	23.9	28.3	27.6
	Eb 变化率 (%)	-18	-20	-11	-20	-23	-20	-19	-13	-16	-15	-15	-25	-40	-31
耐候性	Tb 变化率 (%)	-24	-27	-16	-28	-35	-30	-27	-18	-21	-19	-20	-35	-52	-42
	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
耐裂纹生长性		121	110	170	120	115	133	139	135	124	128	126	100	105	136

[0289] [表2]

[0290]

	EBR1	EBR2	EBR3	EBR4
--	------	------	------	------

链结构	嵌段	嵌段	嵌段	嵌段
Mw(×1000)	350	283	205	221
Mw/Mn	2.20	2.80	9.15	3.13
乙烯基键含量(%)	1.2	1.2	1.4	1.8
顺式-1,4键含量(%)	98	97	97	97
乙烯含量(mol%)	7	13	34	45
交替结合成分	—	—	—	—
DSC峰值温度	121	121	121	122

[0291] *1:“RSS#1”

[0292] *2:N550;FEF,碘吸附量=43g/kg,DBP吸油量=121ml/100g,由ASAHI CARBON CO.,LTD.制造

[0293] *3:N880;FT,碘吸附量=27g/kg,DBP吸油量=28ml/100g,由ASAHI CARBON CO.,LTD.制造

[0294] *4:N330;HAF,碘吸附量=82g/kg,DBP吸油量=102ml/100g,由ASAHI CARBON CO.,LTD.制造

[0295] *5:沉淀二氧化硅,由Tosoh Silica Corporation制造的“NIPSIL VN3”

[0296] *6:由Evonic Degussa Corporation制造的(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物

[0297] *7:由Idemitsu Kosan Co.,Ltd.制造的“Diana Process Oil NS-100”

[0298] *8:由Rhein Chemie Corp.制造的“Antilux 654”

[0299] *9:2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉共聚物,由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的“NOCRAC 224”

[0300] *10:N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺,由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的“NOCRAC 6C”

[0301] *11:N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺,由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的“VULNOC PM”

[0302] *12:N,N'-(4,4-二苯甲烷)双马来酰亚胺,由Daiwa Kasei Co.,Ltd.制造的“BMI-RB”

[0303] *13:N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(CBS)

[0304] 从表1中可见,全部实施例的样品在耐热性、耐候性和耐裂纹生长性的每一橡胶物理性质方面各自显示出优异的结果。另一方面,发现了,与实施例的样品相比,比较例的样品在上述评价项目的至少一项中显示出较差的结果。

[0305] 产业上的可利用性

[0306] 根据本发明,可提供一种成功地保持基本物理性质和耐热性,同时耐候性和耐裂纹生长性优异的防振橡胶组合物和交联防振橡胶组合物。使用所述防振橡胶组合物或所述交联防振橡胶组合物的防振橡胶可适合地用作用于构成扭转减振器、发动机支架和消音器吊架的材料。