



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113166315 B

(45) 授权公告日 2023.08.01

(21) 申请号 201980079128.2

(72) 发明人 朴材珩 裴孝珍 安贞宪 姜锡鍊

(22) 申请日 2019.12.20

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113166315 A

专利代理人 李静 张云志

(43) 申请公布日 2021.07.23

(51) Int.CI.

C08F 36/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 4/54 (2006.01)

10-2018-0167688 2018.12.21 KR

C08F 2/44 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/101 (2006.01)

2021.05.31

(56) 对比文件

JP 2014055264 A, 2014.03.27

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 2012201863 A, 2012.10.22

PCT/KR2019/018259 2019.12.20

CN 104395351 A, 2015.03.04

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 史巍

W02020/130741 K0 2020.06.25

权利要求书2页 说明书24页

(73) 专利权人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(54) 发明名称

改性共轭二烯类聚合物的制备方法

(57) 摘要

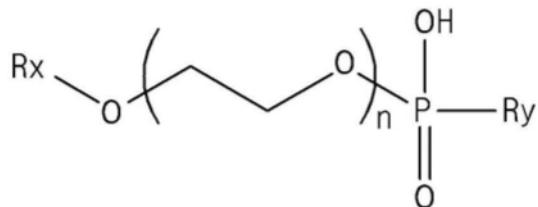
本发明提供一种改性共轭二烯类聚合物的制备方法，其特征在于，在改性过程中将具有特定结构的聚氧乙烯磷酸酯类化合物与氯化硫改性剂一起加入，通过所述制备方法可以显著提高改性再现性，可以进行稳定的过程，可以预期改性共轭二烯类聚合物的物理性能特别是门尼粘度增加率和文化度根据改性条件的变化程度，并且可以通过控制改性条件容易地控制门尼粘度增加率和文化度的变化程度。

1. 一种改性共轭二烯类聚合物的制备方法,该制备方法包括:

步骤1,在稀土金属催化剂组合物的存在下使共轭二烯类单体聚合以制备活性聚合物的步骤;和

步骤2,加入包含由下面式1表示的化合物的添加剂和氯化硫以进行改性的步骤:

[式1]



在式1中,

Rx是1至30个碳原子的脂肪族烃基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基,

Ry是羟基(-OH)、1至30个碳原子的脂肪族烃基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基,

n是1至20的整数,

其中,所述稀土金属催化剂组合物包含稀土金属化合物、第一烷化剂、第二烷化剂和卤素化合物。

2. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,在式1中,

Rx是1至30个碳原子的烷基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基,

Ry是羟基(-OH)、1至30个碳原子的烷基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基,

n是1至10的整数。

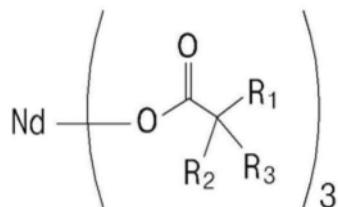
3. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,所述添加剂是包含两种或更多种由式1表示的化合物的混合物。

4. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,在步骤2)中,基于100重量份的所述共轭二烯类单体,所述添加剂以0.01重量份至0.5重量份加入。

5. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,在步骤2)中,所述氯化硫与所述添加剂以1:0.1至1:2的重量比加入。

6. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,所述稀土金属化合物包括由下面式2表示的钕化合物:

[式2]



在式2中,

R₁至R₃各自独立地是氢原子,或1至12个碳原子的直链或支链烷基。

7. 根据权利要求6所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,在式2中,R₁是6至12个碳原子的直链或支链烷基,R₂和R₃各自独立地是氢原子或2至8个碳原子的直链或支链烷基,其中,R₂和R₃不同时为氢原子。

8. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,所述稀土金属催化剂组合物还包含共轭二烯类单体。

9. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,所述第一烷化剂包括选自甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、正己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基己基铝氧烷、环己基铝氧烷、1-甲基环戊基铝氧烷、苯基铝氧烷和2,6-二甲基苯基铝氧烷中的一种或多种。

10. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,所述第二烷化剂包括选自二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二异丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丁基氢化铝、二正辛基氢化铝、二苯基氢化铝、二对甲苯基氢化铝、二苄基氢化铝、苯基乙基氢化铝、苯基正丙基氢化铝、苯基异丙基氢化铝、苯基正丁基氢化铝、苯基异丁基氢化铝、苯基正辛基氢化铝、对甲苯基乙基氢化铝、对甲苯基正丙基氢化铝、对甲苯基异丙基氢化铝、对甲苯基正丁基氢化铝、对甲苯基异丁基氢化铝、对甲苯基正辛基氢化铝、苄基乙基氢化铝、苄基正丙基氢化铝、苄基异丙基氢化铝、苄基正丁基氢化铝、苄基异丁基氢化铝和苄基正辛基氢化铝中的一种或多种。

11. 根据权利要求1所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,还包括在步骤2)之后加入抗氧化剂和脂肪酸酯的步骤。

12. 根据权利要求11所述的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,基于100重量份的所述改性共轭二烯类单体,所述脂肪酸酯以0.01重量份至1.0重量份加入。

改性共轭二烯类聚合物的制备方法

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求基于2018年12月21日提交的韩国专利申请No.10-2018-0167688的优先权的权益,该专利申请的全部内容通过引用并入本说明书中。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及一种具有优异的物理性能的改性共轭二烯类聚合物的制备方法,通过该制备方法,门尼粘度增加并且可以容易控制文化度。

背景技术

[0005] 近来,随着对节能和环境问题的日益关注,需要降低汽车的燃料消耗率。作为实现该要求的方法,已经提出在用于形成轮胎的橡胶组合物中使用诸如二氧化硅和炭黑的无机填料来降低轮胎的生热性能的方法。然而,无机填料在橡胶组合物中的分散不良,并且出现使橡胶组合物的整体物理性能包括耐磨性、抗裂性或加工性能劣化的缺陷。

[0006] 为了解决这种问题,已经开发一种用能够与无机填料相互作用的官能团来改性使用有机锂通过阴离子聚合得到的共轭二烯类聚合物的聚合活性部分的方法,作为增加诸如二氧化硅和炭黑的无机填料在橡胶组合物中的分散性的方法。具体地,已经提出用锡类化合物改性共轭二烯类聚合物的聚合活性末端的方法、引入氨基的方法、或用烷氧基硅烷衍生物改性的方法。

[0007] 然而,如果使用通过上述方法改性的改性共轭二烯类聚合物制备橡胶组合物,可以确保低生热性能,但是橡胶组合物的物理性能如耐磨性和加工性能的改善效果不足。

[0008] 作为另一方法,已经开发一种在使用包含镧系稀土元素化合物的催化剂通过配位聚合得到的活性聚合物中,使用特定偶联剂或改性剂来改性活性末端以改善加工性能和物理性能的方法。

[0009] 例如,美国专利No.5,557,784公开了一种通过在非极性溶剂中使用由甲酸钕化合物、烷基铝化合物和含卤素化合物的组合组成的催化剂制备1,4-顺式聚丁二烯之后加入氯化硫,并且使用反应淬灭剂和抗氧化剂结束反应来引入支链结构的方法。

[0010] 如果如上所述加入氯化硫作为改性剂,可以引入支链结构,因此,聚合物的线性度会降低,门尼粘度会提高。

[0011] 然而,如果如常规技术中那样通过应用氯化硫等作为改性剂来控制聚合物的文化度,改性反应速率会受到催化剂体系的影响,使得改性剂的反应速率由于包含镧系稀土元素化合物的催化剂体系中的铝组分等而增加,并且难以控制整体改性反应速率,最终制备的改性共轭二烯类聚合物的文化度、门尼粘度增加率等变得难以控制,并且难以进行稳定的改性过程。

[0012] 因此,需要对改性共轭二烯类聚合物的制备方法进行研究,该制备方法将最终制备的改性共轭二烯类聚合物的物理性能和加工性改善至优异的程度,表现出聚合物的物理性能根据改性条件的恒定变化程度和优异的改性再现性,并且通过控制改性条件容易地控

制物理性能的变化。

[0013] [现有技术文献]

[0014] [专利文献]

[0015] (专利文献1)美国专利No.5,557,784

发明内容

[0016] 技术问题

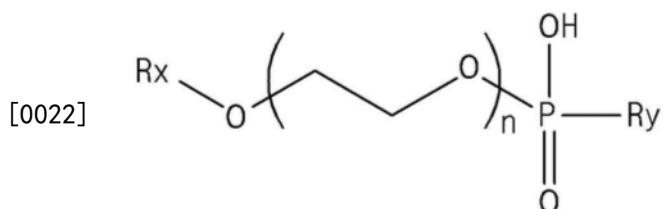
[0017] 设计本发明以解决常规技术的上述问题,并且一个目的是提供一种通过在改性步骤中将具有特定结构的化合物与氯化硫一起加入,来制备具有优异的改性再现性的改性共轭二烯类聚合物的方法。

[0018] 此外,本发明的另一目的是提供一种改性共轭二烯类聚合物的制备方法,通过该制备方法制备具有窄的分子量分布的共轭二烯类聚合物,以得到优异的物理性能,并且在改性前后表现出门尼粘度的稳定增加,以实现优异的混配性能如拉伸强度和粘弹性能,同时,显著改善加工性能。

[0019] 技术方案

[0020] 为了解决上述任务,本发明提供一种改性共轭二烯类聚合物的制备方法,包括:在稀土金属催化剂组合物的存在下使共轭二烯类单体聚合以制备活性聚合物的步骤(步骤1);和加入包含由下面式1表示的化合物的添加剂和氯化硫以进行改性的步骤(步骤2):

[0021] [式1]



[0023] 在式1中,

[0024] Rx可以是1至30个碳原子的脂肪族烃基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基,

[0025] Ry可以是羟基(-OH)、1至30个碳原子的脂肪族烃基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基,

[0026] n可以是1至20的整数。

[0027] 有益效果

[0028] 在根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物的制备方法中,通过在改性步骤中与氯化硫一起加入具有特定结构的化合物,可以显著改善改性再现性并且可以进行稳定的工艺,可以预期改性共轭二烯类聚合物的物理性能,特别是门尼粘度增加率和文化度根据改性条件的变化程度,并且可以通过控制改性条件容易地控制门尼粘度增加率和文化度的变化程度。

[0029] 另外,在根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物的制备方法中,可以容易地控制聚合物的物理性能根据改性的变化,从而制备确保优异程度的混配性能如拉伸性能和粘弹性能,并且表现出显著改善的加工性能的改性共轭二烯类聚合物。

具体实施方式

[0030] 下文中,将更详细地描述本发明以帮助理解本发明。

[0031] 应当理解的是,本说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应理解为在常用的字典中所定义的含义。还应当理解的是,这些词语或术语应当基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以最好地说明发明的原则,理解为具有与它们在本发明的技术思想中的含义一致的含义。

[0032] [术语]

[0033] 本公开中使用的术语“预形成”指在用于聚合共轭二烯的催化剂组合物中的预聚合。具体地,如果包含稀土金属化合物、含有铝化合物的烷化剂和卤素化合物的用于聚合共轭二烯的催化剂组合物包含氢化铝类化合物如二异丁基氢化铝(以下称为DIBAH)作为所述铝化合物,少量一起包含诸如丁二烯的单体,以降低产生多种催化剂活性物质的可能性。因此,在用于制备共轭二烯类聚合物的聚合反应之前,在用于制备共轭二烯类聚合物的催化剂组合物中进行丁二烯的预聚合,该过程称为预形成。

[0034] 另外,本公开中使用的术语“预混合”指各个组成成分在催化剂组合物中均匀混合而没有聚合的状态。

[0035] 另外,本公开中使用的术语“催化剂组合物”指组成成分的简单混合物、由物理或化学吸引产生的各种复合物、或组成成分的化学反应产物。

[0036] 另外,本公开中使用的术语“脂肪族烃基”表示包括除了芳香烃之外的烃的取代基,并且包括饱和烃基、不饱和烃基、线性烃基和环状烃基。

[0037] 本公开中使用的术语“烷基”可以指一价脂肪族饱和烃,并且可以包括诸如甲基、乙基、丙基和丁基的直链烷基以及诸如异丙基、仲丁基、叔丁基和新戊基的支链烷基。

[0038] 另外,本公开中使用的术语“烷基芳基”可以指烷基取代在一价芳香烃处的芳香族烃取代基。

[0039] 另外,本公开中使用的术语“芳基烷基”可以指作为芳香烃的芳基取代在烷基处的取代基。

[0040] [测量方法]

[0041] 在本发明中,“应力/松弛(-S/R)值”表示对相同的应变量响应而表现出的应力变化,并且使用大转子以 $2\pm0.02\text{ rpm}$ 的转子转速在 100°C 下使用MV2000E(Monsanto Co.)测量。将聚合物在室温($23\pm5^\circ\text{C}$)下放置30分钟以上,收集 $27\pm3\text{g}$ 的聚合物并放入模腔中,然后,操作压板,并在施加扭矩的同时测量门尼粘度。 $-S/R$ 值通过测量在释放扭矩的过程中表现出的门尼粘度变化的梯度值并且表示为绝对值而得到。

[0042] 在本发明中,“门尼粘度(MV)”是判断聚合物的加工性能的量度,如果门尼粘度低至适当水平,则可以判断流动性良好并且加工性能优异。单位由门尼单位(MU)表示,在 100°C 下得到ML(1+4)值,其中,M表示门尼,L表示板尺寸,1表示预热时间为1分钟,4表示从转子运行开始4分钟后的读数。

[0043] 具体地,将聚合物在室温($23\pm5^\circ\text{C}$)下放置30分钟以上之后,收集 $27\pm3\text{g}$ 的聚合物并放入模腔中,然后通过使用MV2000E(Monsanto Co.)并且使用大转子以 $2\pm0.02\text{ rpm}$ 的转子转速在 100°C 下操作压板,在施加扭矩的同时测量。

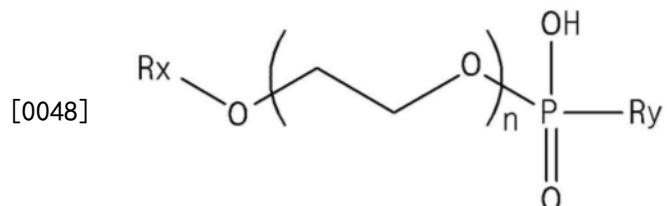
[0044] 在本发明中,“t-80(分钟)”表示从测量门尼粘度(初始门尼粘度)之后即刻至门尼

粘度与初始门尼粘度相比变为20%的时间点的时间(分钟)的测量值。

[0045] 在本发明中，“分子量分布(PDI;MWD,Mw/Mn)”表示聚合物的分子量分布的程度，并且由聚合物的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比例(Mw/Mn)计算。将聚合物在40℃条件下在四氢呋喃(THF)中溶解30分钟之后使用凝胶渗透色谱法(GPC)测量重均分子量和数均分子量。在这种情况下，组合使用两个PLgel Olexis柱和一个PLgel mixed-C(Polymer Laboratories Co.的商品名)柱，并且新替换的柱均为混合床型柱，使用聚苯乙烯作为GPC物质。

[0046] 根据本发明的一个实施方案，提供一种改性共轭二烯类聚合物的制备方法，包括：在稀土金属催化剂组合物的存在下使共轭二烯类单体聚合以制备活性聚合物的步骤(步骤1)；和加入包含由下面式1表示的化合物的添加剂和氯化硫以进行改性的步骤(步骤2)：

[0047] [式1]



[0049] 在式1中，

[0050] Rx可以是1至30个碳原子的脂肪族烃基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基，

[0051] Ry可以是羟基(-OH)、1至30个碳原子的脂肪族烃基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基，

[0052] n可以是1至20的整数。

[0053] 具体地，在式1中，Rx可以是1至30个碳原子的烷基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基，更具体地，是5至15个碳原子的烷基或10至20个碳原子的烷基芳基，更具体地，是8至12个碳原子的烷基或壬基苯基。另外，Ry可以是羟基(-OH)、1至30个碳原子的烷基、7至30个碳原子的烷基芳基或7至30个碳原子的芳基烷基，更具体地，是羟基(-OH)、5至15个碳原子的烷基或10至20个碳原子的烷基芳基，更具体地，是羟基(-OH)、8至12个碳原子的烷基或壬基苯基。另外，n可以是1至10的整数，更具体地，是1至5的整数、1至3的整数、或1至2的整数。

[0054] 另外，根据本发明的一个实施方案的由式1表示的化合物可以是聚氧乙烯磷酸酯类化合物，例如，聚氧乙烯烷基(芳基)磷酸酯类化合物。

[0055] 另外，包含由式1表示的化合物的添加剂可以是包含两种或更多种满足式1的不同化合物的混合物。

[0056] 例如，包含由式1表示的化合物的添加剂可以是包含两种或更多种不同种类的式1的化合物的混合物，其中，Rx是壬基苯基或8至12个碳原子的烷基，Ry是羟基、壬基苯基或8至12个碳原子的烷基，n是1至2的整数，并且在这种情况下，全部添加剂中包含的8至12个碳原子的烷基与壬基苯基的摩尔比可以为70:30至90:10。此外，8至12个碳原子的烷基可以更具体地是12个碳原子的烷基。作为市售实例，包含由式1表示的化合物的添加剂可以包括HPSS-81(I1 Chil Chemical Co.)。

[0057] 根据本发明的一个实施方案,可以通过在改性步骤中加入除了氯化硫改性剂之外的包含由式1表示的化合物的添加剂来控制改性剂的改性反应性,因此,可以防止由于快速改性而会表现出的胶凝现象,并且可以显著改善改性再现性。通过控制改性条件包括改性剂和包含式1的化合物的添加剂的加入量,可以容易地控制改性共轭二烯类聚合物的物理性能,特别是由门尼粘度增加率表示的文化度的变化率。具体地,如果应用根据本发明的稀土金属催化剂体系,则由于催化剂组合物中的铝化合物,氯化硫改性剂的反应速率迅速增加,因此难以保持稳定的反应性。如果不能保持稳定的反应性,则难以确保反应再现性,并且特别地,不能控制通过改性剂引入支链结构的程度,因此,聚合物中的文化度会显著增加,或由于快速改性引起的胶凝现象会经常出现。在这种情况下,如果根据本发明的一个实施方案将包含由式1表示的化合物的添加剂与改性剂一起加入,则由于添加剂中由式1表示的化合物,催化剂组合物中的铝化合物会形成盐,由此,可以控制反应速率,并且可以通过控制条件如改性剂和包含式1化合物的添加剂的加入量来控制反应速率的控制程度。因此,可以容易地控制改性反应性,可以改善改性再现性,并且可以防止在聚合物中形成凝胶。

[0058] 根据本发明的一个实施方案的步骤1)是在稀土金属催化剂组合物的存在下使共轭二烯类单体聚合以制备活性聚合物的步骤,其中,所述活性聚合物可以表示与有机金属结合的活性聚合物。

[0059] 根据本发明的一个实施方案的聚合可以通过自由基聚合进行,可以通过诸如本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合的各种聚合方法进行,并且可以通过间歇方法、连续方法和半连续方法进行。在一个具体的实施方案中,用于制备共轭二烯类聚合物的聚合可以通过将共轭二烯类单体加入到催化剂组合物中并在有机溶剂中反应来进行。

[0060] 具体地,如果通过溶液聚合进行制备,根据本发明的一个实施方案的共轭二烯聚合物的制备可以通过将共轭二烯类单体加入到催化剂组合物中并在聚合溶剂中反应来进行。

[0061] 作为所述共轭二烯类单体,可以使用用于制备常规共轭二烯类聚合物的任意一种,而没有具体地限制。所述共轭二烯类单体可以具体是1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯等,并且可以使用它们中的任意一种或两种或更多种的混合物。更具体地,所述共轭二烯类单体可以是1,3-丁二烯。

[0062] 另外,考虑到最终制备的共轭二烯聚合物的物理性能,还可以使用能够与所述共轭二烯单体共聚的其它单体。所述其它单体可以具体包括:芳香族乙烯基单体,如苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、3-乙烯基甲苯、乙基乙烯基苯、二乙烯基苯、4-环己基苯乙烯和2,4,6-三甲基苯乙烯,并且可以使用它们中的任意一种或两种或更多种的混合物。基于聚合反应中使用的单体的总重量,所述其它单体的用量可以为20重量%以下。

[0063] 在这种情况下,共轭二烯类单体以如下方式使用,不是将用于制备二烯类聚合物的全部量溶解在非极性溶剂中,而是将全部量的一部分溶解在聚合溶剂中并聚合,然后根据聚合转化率以一次或多次,具体地,两次或更多次,更具体地,两次至四次分批注入。

[0064] 另外,聚合过程中包含的溶剂可以是烃类溶剂,并且烃类溶剂可以是非极性溶剂。具体地,烃类溶剂可以使用选自以下中的一种或多种:脂肪族烃类溶剂,如戊烷、己烷、异戊烷、庚烷、辛烷和异辛烷;脂环烃类溶剂,如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷和乙基

环己烷；和芳香烃类溶剂，如苯、甲苯、乙苯和二甲苯。作为烃类溶剂的具体实例，可以使用脂肪族烃类溶剂如己烷。对聚合溶剂中使用的单体的浓度没有具体地限制，但是可以为3重量%至80重量%，更具体地，为10重量%至30重量%。

[0065] 另外，在聚合过程中，还可以使用添加剂，包括：分子量控制剂，如三甲基铝、氢化二异丁基铝和三甲基硅烷；用于结束聚合反应的反应淬灭剂，如聚乙二醇磷酸酯；和抗氧化剂，如2,6-二叔丁基对甲酚。此外，可以选择性地使用通常用于便于溶液聚合的添加剂，具体地，诸如螯合剂、分散剂、pH控制剂、脱氧剂和氧气清除剂的添加剂。

[0066] 聚合反应可以在0°C至100°C，更具体地，在20°C至100°C的温度下进行。

[0067] 另外，聚合反应可以在上述温度范围内进行5分钟至1小时，具体地，15分钟至1小时。

[0068] 根据本发明的一个实施方案的稀土金属催化剂组合物可以包含：(a) 稀土金属化合物；(b) 第一烷化剂；(c) 第二烷化剂；和(d) 卤素化合物，并且还可以包含共轭二烯类单体。

[0069] 具体地，稀土金属化合物、第一烷化剂、第二烷化剂、卤素化合物和共轭二烯类单体的摩尔比可以为1:(1至200):(1至80):(1至5):(0至100)。更具体地，稀土金属化合物、第一烷化剂、第二烷化剂、卤素化合物和共轭二烯类单体的摩尔比可以为1:(1至150):(1至50):(2至4):(5至30)。

[0070] 特别地，所述催化剂组合物可以通过将稀土金属化合物、第一烷化剂、第二烷化剂、卤素化合物和选择性的共轭二烯类单体注入到烃类溶剂中，然后混合来制备。

[0071] 在这种情况下，为了促进催化剂活性物质的产生，混合过程可以在-20°C至30°C，具体地，在-10°C至10°C的温度范围内进行，在这种情况下，可以同时进行热处理以满足上述温度条件。

[0072] 更具体地，所述催化剂组合物可以通过以下方式制备：混合稀土金属化合物、第一烷化剂和第二烷化剂以及溶剂，在-20°C至30°C的温度下第一热处理，向由此得到的混合物中加入卤素化合物，并在-20°C至30°C的温度范围内第二热处理。

[0073] 在通过上述制备方法制备的催化剂组合物中，由于组成成分的相互作用，会产生催化剂活性物质。由此制备的催化剂组合物还可以在低温条件下经历老化过程。

[0074] 在这种情况下，所述烃类溶剂可以是与催化剂组合物的组成成分没有反应性的非极性溶剂。具体地，所述烃类溶剂可以使用选自以下的一种或多种：脂肪族烃类溶剂，如戊烷、己烷、异戊烷、庚烷、辛烷和异辛烷；脂环烃类溶剂，如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷和乙基环己烷；和芳香烃类溶剂，如苯、甲苯、乙苯和二甲苯。作为烃类溶剂的具体实例，可以使用诸如己烷的脂肪族烃类溶剂。

[0075] 另外，通过将聚合反应中使用的部分共轭二烯类单体与催化剂组合物预混合，然后以预形成催化剂组合物的形式使用，可以提高催化剂活性，并且进一步地，可以实现由此制备的共轭二烯类聚合物的稳定效果。

[0076] 具体地，所述共轭二烯类单体可以使用通常用于聚合共轭二烯类聚合物的任意一种而没有具体地限制。具体地，所述共轭二烯类单体可以包括：1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯或2,4-己二烯，并且可以使用它们中的任意一种

或它们中的两种或更多种的混合物。

[0077] 将通过各个组分详细说明根据本发明的一个实施方案的催化剂组合物。

[0078] (a) 稀土金属化合物

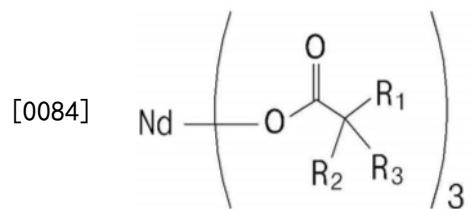
[0079] 根据本发明的一个实施方案的稀土金属化合物被第一烷化剂和第二烷化剂活化，并且形成用于聚合共轭二烯的催化剂活性物质。

[0080] 作为所述稀土金属化合物，可以使用通常用于制备共轭二烯类聚合物的任意一种，而没有具体地限制。具体地，所述稀土金属化合物可以是包含一种或两种或更多种的原子序数为57至71的稀土金属如镧、钕、铈、钆和镨的化合物，更具体地，可以使用包含选自钕、镧和钆中的一种或两种或更多种的化合物。

[0081] 另外，所述稀土金属化合物可以是：包含稀土金属的羧酸盐（例如，乙酸钕、丙烯酸钕、甲基丙烯酸钕、乙酸钕、葡萄糖酸钕、柠檬酸钕、富马酸钕、乳酸钕、马来酸钕、草酸钕、2-乙基己酸钕、新癸酸钕等）；有机磷酸盐（例如，二丁基磷酸钕、二戊基磷酸钕、二己基磷酸钕、二庚基磷酸钕、二辛基磷酸钕、双（1-甲基庚基）磷酸钕、双（2-乙基己基）磷酸钕、二癸基磷酸钕等）；有机膦酸盐（例如，丁基膦酸钕、戊基膦酸钕、己基膦酸钕、庚基膦酸钕、辛基膦酸钕、（1-甲基庚基）膦酸钕、（2-乙基己基）膦酸钕、癸基膦酸钕、十二烷基膦酸钕、十八烷基膦酸钕等）；有机次膦酸盐（例如，丁基次膦酸钕、戊基次膦酸钕、己基次膦酸钕、庚基次膦酸钕、辛基次膦酸钕、（1-甲基庚基）次膦酸钕、（2-乙基己基）次膦酸钕等）；氨基甲酸盐（例如，二甲基氨基甲酸钕、二乙基氨基甲酸钕、二异丙基氨基甲酸钕、二丁基氨基甲酸钕、二苄基氨基甲酸钕等）；二硫代氨基甲酸盐（例如，二甲基二硫代氨基甲酸钕、二乙基二硫代氨基甲酸钕、二异丙基二硫代氨基甲酸钕、二丁基二硫代氨基甲酸钕等）；黄原酸盐（例如，甲基黄原酸钕、乙基黄原酸钕、异丙基黄原酸钕、丁基黄原酸钕、苄基黄原酸钕等）； β -二酮酸盐（例如，乙酰丙酮钕、三氟乙酰丙酮钕、六氟乙酰丙酮钕、苯甲酰丙酮钕等）；醇盐或烯丙基氧化物（例如，甲醇钕、乙醇钕、异丙醇钕、苯酚钕、壬基苯酚钕等）；卤化物或拟卤化物（氟化钕、氯化钕、溴化钕、碘化钕、氰化钕、氰酸钕、硫氰酸钕、叠氮化钕等）；卤氧化物（例如，氟氧化钕、氯氧化钕、溴氧化钕等）；或包含一个或多个稀土金属-碳键的有机镧系稀土金属化合物（例如， Cp_3Ln 、 Cp_2LnR' 、 Cp_2LnCl 、 $CpLnCl_2$ 、 $CpLn$ （环辛四烯）、 $(C_5Me_5)_2LnR'$ 、 $Ln(R')_3$ 、 $Ln(烯丙基)_3$ 、 $Ln(烯丙基)_2Cl$ 等，其中，Ln是稀土金属元素，R'是通过碳原子与金属元素结合的一价有机基团，并且可以是烃基）等，并且可以包括它们中的任意一种或两种或更多种的混合物。

[0082] 更具体地，所述稀土金属化合物可以是由下面式2表示的钕化合物：

[0083] [式2]



[0085] 在式2中， R_1 至 R_3 各自独立地是氢原子，或1至12个碳原子的直链或支链烷基。

[0086] 更具体地，所述稀土金属化合物可以是式2的钕化合物，其中， R_1 是6至12个碳原子的直链或支链烷基， R_2 和 R_3 各自独立地是氢原子，或2至6个碳原子的直链或支链烷基，但是

R_2 和 R_3 不同时为氢原子,更具体地,是式1的钕化合物,其中, R_1 是6至8个碳原子的直链或支链烷基, R_2 和 R_3 各自独立地是2至6个碳原子的直链或支链烷基。

[0087] 如上所述,如果式2的钕化合物包含羧酸盐配体,该羧酸盐配体在 α 位置包含具有2个或更多个碳原子的不同长度的烷基作为取代基,则在钕中心金属周围可以诱导空间变化以阻断化合物之间的缠结。因此,低聚被抑制,并且向活性物质的转化率高。这种钕化合物在聚合溶剂中具有高溶解性,并且难以转化为催化剂活性物质的位于中心部分的钕的比例降低,从而提高向催化剂活性物质的转化率。

[0088] 更具体地,所述稀土金属化合物可以是选自 $Nd(2,2\text{-二乙基癸酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二丙基癸酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二丁基癸酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二己基癸酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二辛基癸酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-乙基-2-丙基癸酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-乙基-2-丁基癸酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-乙基-2-己基癸酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-丙基-2-丁基癸酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-丙基-2-己基癸酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-丙基-2-异丙基癸酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-丁基-2-己基癸酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-己基-2-辛基癸酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二乙基辛酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二丙基辛酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二丁基辛酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二己基辛酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-乙基-2-丙基辛酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-乙基-2-己基辛酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二乙基壬酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二丙基壬酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二丁基壬酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二己基壬酸})_3$ 、 $Nd(2\text{-乙基-2-丙基壬酸})_3$ 和 $Nd(2\text{-乙基-2-己基壬酸})_3$ 中的任意一种,或它们中的两种或更多种的混合物。此外,考虑到在聚合溶剂中优异的溶解性而无需担心低聚、向催化剂活性物质的优异的转化率和随后的催化剂活性的改善效果,所述钕化合物可以是选自 $Nd(2,2\text{-二乙基癸酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二丙基癸酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二丁基癸酸})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-二己基癸酸})_3$ 和 $Nd(2,2\text{-二辛基癸酸})_3$ 中的任意一种,或它们中的两种或更多种的混合物。

[0089] 另外,所述稀土金属化合物在室温($23\pm5^\circ\text{C}$)下的溶解度可以为每6g的非极性溶剂约4g以上。在本发明中,钕化合物的溶解度是指澄清溶解而不产生混浊现象的程度。通过表现出这种高溶解度,可以表现出优异的催化剂活性。

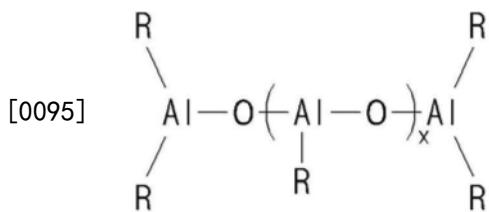
[0090] 所述稀土金属化合物可以以,例如,每100g的用于聚合的共轭二烯类单体0.01mmol至0.5mmol,更具体地,0.05mmol至0.2mmol的量使用,在所述范围内,催化剂活性高,得到适当的催化剂浓度,并且不需要单独的去矿化工艺。

[0091] 所述稀土金属化合物可以与路易斯碱的反应产物的形式使用。由于路易斯碱,反应产物可以得到稀土金属化合物在溶剂中的提高的溶解度,并且可以得到长时间稳定储存的效果。路易斯碱可以以每1mol的稀土元素30mol以下或1mol至10mol的比例使用。所述路易斯碱可以是,例如,乙酰丙酮、四氢呋喃、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺、噻吩、二苯醚、三乙胺、有机磷化合物或者一元或二元醇。

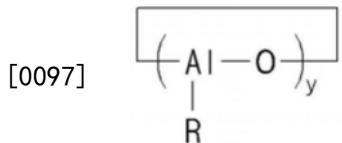
[0092] (b) 第一烷化剂

[0093] 根据本发明的一个实施方案的第一烷化剂可以是铝氧烷,并且铝氧烷可以通过使三烃基铝类化合物与水反应来制备。具体地,铝氧烷可以是由下面式3a表示的线性铝氧烷或由下面式3b表示的环状铝氧烷:

[0094] [式3a]



[0096] [式3b]

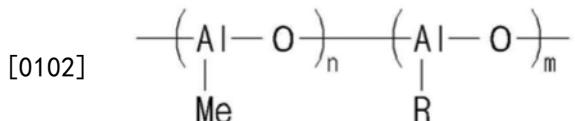


[0098] 在式3a和式3b中, R可以是通过碳原子与铝原子结合的一价有机基团, 并且可以是烃基, x和y可以各自独立地是1以上的整数, 具体地, 1至100的整数, 更具体地, 2至50的整数。

[0099] 更具体地, 所述铝氧烷可以是甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、正己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基己基铝氧烷、环己基铝氧烷、1-甲基环戊基铝氧烷、苯基铝氧烷或2,6-二甲基苯基铝氧烷, 并且可以使用它们中的任意一种或至少两种的混合物。

[0100] 另外, 所述改性甲基铝氧烷可以通过用改性剂(R), 具体地, 用2至20个碳原子的烃基取代甲基铝氧烷的甲基而得到, 并且可以具体是由下面式4表示的化合物:

[0101] [式4]



[0103] 在式4中, R与上面定义的相同, 并且m和n可以是2以上的整数。此外, 在式4中, Me表示甲基。

[0104] 具体地, 式4中的R可以是2至20个碳原子的烷基、3至20个碳原子的环烷基、2至20个碳原子的链烯基、3至20个碳原子的环烯基、6至20个碳原子的芳基、7至20个碳原子的芳基烷基、7至20个碳原子的烷基芳基、烯丙基或2至20个碳原子的炔基, 更具体地, 可以是2至10个碳原子的烷基, 如乙基、异丁基、己基和辛基, 还更具体地, 可以是异丁基。

[0105] 更具体地, 所述改性甲基铝氧烷可以通过用烃基取代甲基铝氧烷的约50mol%至90mol%的甲基来得到。如果在改性甲基铝氧烷中取代的烃基的量在上述范围内, 则可以促进烷化, 并且可以提高催化活性。

[0106] 这种改性甲基铝氧烷可以通过常规方法制备, 具体地, 可以使用三甲基铝和除了三甲基铝之外的烷基铝制备。在这种情况下, 所述烷基铝可以是三异丁基铝、三乙基铝、三己基铝或三辛基铝, 并且可以使用它们中的任意一种或两种或更多种的混合物。

[0107] 另外, 根据本发明的一个实施方案, 可以将制备的改性共轭二烯类聚合物形成为具有窄的分子量分布, 因此, 考虑到聚合物的物理性能的改善, 第一烷化剂可以是甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷。

[0108] (c) 第二烷化剂

[0109] 根据本发明的一个实施方案的第二烷化剂可以是烃基二氢化铝,具体地,第二烷化剂可以是选自以下中的一种或多种:二烃基氢化铝,如二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二异丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丁基氢化铝(DIBAH)、二正辛基氢化铝、二苯基氢化铝、二对甲苯基氢化铝、二苄基氢化铝、苯基乙基氢化铝、苯基正丙基氢化铝、苯基异丙基氢化铝、苯基正丁基氢化铝、苯基异丁基氢化铝、苯基正辛基氢化铝、对甲苯基乙基氢化铝、对甲苯基正丙基氢化铝、对甲苯基异丙基氢化铝、对甲苯基正丁基氢化铝、对甲苯基正辛基氢化铝、苄基乙基氢化铝、苄基正丙基氢化铝、苄基异丙基氢化铝、苄基正丁基氢化铝、苄基异丁基氢化铝和苄基正辛基氢化铝;乙基二氢化铝、正丙基二氢化铝、异丙基二氢化铝、正丁基二氢化铝、异丁基二氢化铝和正辛基二氢化铝等。

[0110] 同时,在根据本发明的一个实施方案的催化剂组合物中,烷化剂可以是能够将烃基转移至另一金属的有机金属化合物,并且起到助催化剂的作用。

[0111] 另外,在制备共轭二烯类聚合物的过程中,根据需要,除了第一烷化剂和第二烷化剂之外,根据本发明的一个实施方案的催化剂组合物还可以包含通常用作烷化剂的常规烷化剂。这种烷化剂可以包括:烷基铝,如三甲基铝、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、三环己基铝和三辛基铝;和烷基镁化合物,如二乙基镁、二正丙基镁、二异丙基镁、二丁基镁、二己基镁、二苯基镁和二苄基镁。此外,有机锂化合物可以包括烷基锂化合物如正丁基锂。

[0112] (d) 卤素化合物

[0113] 在根据本发明的一个实施方案的用于聚合共轭二烯的催化剂组合物中,对卤素化合物的种类没有具体地限制,但是可以使用在制备二烯类聚合物中通常使用的任意卤化剂而没有具体地限制。

[0114] 具体地,所述卤素化合物可以是二原子卤素(单质)、卤间化合物、卤化氢、有机卤化物、非金属卤化物、金属卤化物或有机金属卤化物等,并且可以使用它们中的任意一种或两种或更多种的混合物。其中,考虑到催化活性的提高和随后的反应性的提高效果,所述卤素化合物可以是选自有机卤化物、金属卤化物和有机金属卤化物中的任意一种,或它们中的至少两种的混合物。

[0115] 更具体地,所述二原子卤素可以包括氟、氯、溴或碘。

[0116] 另外,所述卤间化合物可以具体包括一氯化碘、一溴化碘、三氯化碘、五氟化碘、一氟化碘、三氟化碘等。

[0117] 另外,所述卤化氢可以具体包括氟化氢、氯化氢、溴化氢或碘化氢。

[0118] 另外,所述有机卤化物可以具体包括:叔丁基氯(t-BuCl)、叔丁基溴、烯丙基氯、烯丙基溴、苄基氯、苄基溴、氯二苯基甲烷、溴二苯基甲烷、三苯甲基氯、三苯甲基溴、苯亚甲基氯、苯亚甲基溴、甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、三甲基氯硅烷(TMScI)、苯甲酰氯、苯甲酰溴、丙酰氯、丙酰溴、氯甲酸甲酯、溴甲酸甲酯、碘甲烷、二碘甲烷、三碘甲烷(也称为“碘仿”)、四碘甲烷、1-碘丙烷、2-碘丙烷、1,3-二碘丙烷、叔丁基碘、2,2-二甲基-1-碘丙烷(也称为“新戊基碘”)、烯丙基碘、碘苯、苄基碘、二苯甲基碘、三苯甲基碘、苯亚甲基碘(也称为“亚苄基碘”)、三甲基甲硅烷基碘、三乙基甲硅烷基碘、三苯基甲硅烷基碘、二甲基二碘硅烷、二乙基二碘硅烷、二苯基二碘硅烷、甲基三碘硅烷、乙基三碘硅烷、苯基三碘硅烷、苯甲酰碘、丙酰碘、甲基甲酸碘(methyl iodoformate)等。

[0119] 另外,所述非金属卤化物可以具体包括:三氯化磷、三溴化磷、五氯化磷、三氯氧磷、三溴氧磷、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氟化硅、四氯化硅(SiCl_4)、四溴化硅、三氯化砷、三溴化砷、四氯化硒、四溴化硒、四氯化碲、四溴化碲、四碘化硅、三碘化砷、四碘化碲、三碘化硼、三碘化磷、三碘氧磷或四碘化硒。

[0120] 另外,所述金属卤化物可以具体包括:四氯化锡、四溴化锡、三氯化铝、三溴化铝、三氯化锑、五氯化锑、三溴化锑、三氟化铝、三氯化镓、三溴化镓、三氟化镓、三氯化铟、三溴化铟、三氟化铟、四氯化钛、四溴化钛、二氯化锌、二溴化锌、二氟化锌、三碘化铝、三碘化镓、三碘化铟、四碘化钛、二碘化锌、四碘化锗、四碘化锡、二碘化锡、三碘化锑或二碘化镁。

[0121] 另外,所述有机金属卤化物可以具体包括:二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二甲基溴化铝、二乙基溴化铝、二甲基氟化铝、二乙基氟化铝、甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、甲基二溴化铝、乙基二溴化铝、甲基二氟化铝、乙基二氟化铝、倍半甲基氯化铝、倍半乙基氯化铝(EASC)、倍半异丁基氯化铝、甲基氯化镁、甲基溴化镁、乙基氯化镁、乙基溴化镁、正丁基氯化镁、正丁基溴化镁、苯基氯化镁、苯基溴化镁、苄基氯化镁、三甲基氯化锡、三甲基溴化锡、三乙基氯化锡、三乙基溴化锡、二叔丁基二氯化锡、二叔丁基二溴化锡、二正丁基二氯化锡、二正丁基二溴化锡、三正丁基氯化锡、三正丁基溴化锡、甲基碘化镁、二甲基碘化铝、二乙基碘化铝、二正丁基碘化铝、二异丁基碘化铝、二正辛基碘化铝、甲基二碘化铝、乙基二碘化铝、正丁基二碘化铝、异丁基二碘化铝、倍半甲基碘化铝、倍半乙基碘化铝、倍半异丁基碘化铝、乙基碘化镁、正丁基碘化镁、异丁基碘化镁、苯基碘化镁、苄基碘化镁、三甲基碘化锡、三乙基碘化锡、三正丁基碘化锡、二正丁基二碘化锡、二叔丁基二碘化锡等。

[0122] 另外,根据本发明的一个实施方案的用于制备共轭二烯聚合物的催化剂组合物可以包含含有非配位阴离子的化合物或非配位阴离子前体化合物代替上述卤素化合物,或与上述卤素化合物一起。

[0123] 具体地,在所述含有非配位阴离子的化合物中,非配位阴离子可以是由于空间位阻而不与催化剂体系的活性中心形成配位键并且具有空间大体积的阴离子,并且可以是四芳基硼酸根阴离子或四芳基氟硼酸根阴离子。此外,所述含有非配位阴离子的化合物连同所述非配位阴离子可以包含抗衡阳离子,如:碳鎓阳离子,如三芳基碳鎓阳离子;铵阳离子,如N,N-二烷基苯铵阳离子;和𬭸阳离子。更具体地,所述含有非配位阴离子的化合物可以是四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸三苯基碳鎓、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸N,N-二甲基苯铵等。

[0124] 另外,作为所述非配位阴离子前体,可以使用三芳基硼化合物(BR_3 ,其中,R是强吸电子芳基,如五氟苯基和3,5-双(三氟甲基)苯基)作为能够在反应条件下形成非配位阴离子的化合物。

[0125] 另外,根据本发明的一个实施方案,在聚合反应之后,还可以使用添加剂,例如抗氧化剂,如2,6-二叔丁基对甲酚。此外,可以选择性地使用通常用于便于溶液聚合的添加剂,具体地,诸如螯合剂、分散剂、pH控制剂、脱氧剂和氧气清除剂的添加剂。

[0126] 另外,在聚合反应中,优选地,为了不使催化剂组合物和聚合物失活,可以避免在聚合反应体系中混合具有失活功能的化合物如氧气、水和碳酸气体。

[0127] 作为这种聚合反应的结果,可以制得活性聚合物,该活性聚合物包含由包含稀土金属化合物的催化剂组合物活化的有机金属部分,更具体地,包含1,3-丁二烯单体单元的

钕催化共轭二烯类聚合物，并且由此制备的共轭二烯类聚合物可以具有拟活性性能。

[0128] 根据本发明的一个实施方案，可以在步骤1)之后加入聚合淬灭剂以结束聚合，并且聚合淬灭剂可以使用在聚合共轭二烯类聚合物的过程中使用的任意聚合淬灭剂而没有限制，具体地，可以使用磷酸酯类聚合淬灭剂。更具体地，可以使用与由式1表示的化合物相同的化合物。

[0129] 在本发明中，基于100重量份的共轭二烯类单体，在步骤1)之后加入的聚合淬灭剂的量可以为0.01重量份至0.4重量份。

[0130] 根据本发明的一个实施方案的步骤2)是用于改性聚合的活性聚合物的步骤，并且可以是通过加入包含由式1表示的化合物和氯化硫的添加剂进行改性的步骤。

[0131] 根据本发明的一个实施方案，步骤2)可以通过在步骤1)之后加入聚合淬灭剂来淬灭聚合，之后加入包含由式1表示的化合物和氯化硫的组合物来进行。

[0132] 另外，根据本发明的一个实施方案，如果加入其中Ry取代基是脂肪族烃基、烷基芳基或芳基烷基的由式1表示的化合物，则可以一起包含其中Ry是羟基的由式1表示的化合物。

[0133] 此处，改性可以通过溶液反应或固相反应进行，具体地，通过溶液反应进行。在另一实施方案中，改性反应可以使用间歇式反应器或者使用诸如多步连续反应器和直列式混合器(inline mixer)的装置进行。

[0134] 在另一实施方案中，改性反应可以在与常规聚合反应相同的温度和压力条件下进行，具体地，在20°C至100°C的温度下进行。在所述范围内，聚合物的粘度不会增加，并且聚合物的活化末端不会失活。

[0135] 根据本发明的一个实施方案的氯化硫可以用作用于改性活性聚合物的改性剂，并且可以使用氯化硫化合物，如一氯化硫(S_2Cl_2)、二氯化硫(SCl_2)和四氯化碳(SCl_4)，而没有限制，但是优选地，考虑到容易将支链结构引入到共轭二烯类聚合物中和逐步增加门尼粘度，本发明的氯化硫可以是一氯化硫(S_2Cl_2)。

[0136] 在本发明中，可以通过使用氯化硫作为改性剂将支链结构引入到聚合物中来逐步提高门尼粘度。因此，可以改善诸如加工性能的混配性能，并且同时，通过将包含由式1表示的化合物的添加剂与氯化硫一起加入，可以控制催化剂组合物中剩余的铝组分与改性剂之间的反应性，并且可以控制改性反应性。因此，可以进行稳定的改性反应，并且可以提高改性再现性。由于改性再现性优异，因此，可以预期物理性能，特别是门尼粘度增加率根据改性条件的变化程度，并且通过控制改性条件，可以容易地控制聚合物的物理性能的变化。

[0137] 另外，在本发明中，基于100重量份的共轭二烯类单体，可以在步骤2)中以0.01重量份至0.5重量份加入包含由式1表示的化合物的添加剂，并且考虑到通过容易地控制改性反应性而进一步提高改性再现性，可以优选加入0.01重量份至0.3重量份，更优选地，0.01重量份至0.2重量份。

[0138] 另外，根据本发明的一个实施方案，在步骤2)中，氯化硫和包含由式1表示的化合物的添加剂可以以1:0.1至1:2的重量比加入，并且考虑到通过改性确保优异的物理性能的改善效果以及在不降低改性反应效率的情况下显著提高改性再现性，可以优选以1:0.1至1:1的重量比加入。

[0139] 另外，根据本发明的一个实施方案，在步骤2)之后还可以包括加入抗氧化剂和脂

肪酸酯的步骤。这可以对应于用于稳定和回收最终制备的改性共轭二烯类聚合物的后处理工艺步骤。

[0140] 在本发明中,通过一起加入脂肪酸酯和抗氧化剂,可以提高抗氧化剂的分散性,并且可以进一步增强抗氧化剂的加入效果。

[0141] 根据本发明的一个实施方案的抗氧化剂可以使用在改性共轭二烯类聚合物的聚合过程中使用的任意抗氧化剂而没有限制,并且可以使用酚类抗氧化剂、磷类抗氧化剂和硫类抗氧化剂。作为酚类抗氧化剂,可以使用Irganox 1010(季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯),由BASF公司制造)、Irganox 1076(十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯,由BASF公司制造)、Irganox 1330(3,3',3",5,5',5"-六-叔丁基-a,a',a"-均三甲苯-2,4,6-三基)三-对甲酚,由BASF公司制造)、Irganox 3114(1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,由BASF公司制造)、Irganox 3790(1,3,5-三((4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲苯基)甲基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,由BASF公司制造)、Irganox 1035(硫代二亚乙基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯),由BASF公司制造)、Irganox 1135(苯丙酸,3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基,C7-C9支链烷基酯,由BASF公司制造)、Irganox 1520(4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚,由BASF公司制造)、Irganox 3125(由BASF公司制造)、Irganox 565(2,4-双(正辛基硫代)-6-(4-羟基3',5'-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪,由BASF公司制造)、Adecastave A0-80(3,9-双(2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷,由ADEKA公司制造)、Sumilizer BHT(Sumitomo Chemical公司制造)、Sumilizer GA-80(由Sumitomo Chemical公司制造)、Sumilizer GS(由Sumitomo Chemical公司制造)、Cyanox 1790(由Cytec公司制造)、维生素E(由Eisai公司制造)等。作为磷类抗氧化剂,可以使用Irgafos 168(三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,由BASF公司制造)、Irgafos 12(三(2-((2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂膦-6-基)氧基)乙基)胺,由BASF公司制造)、Irgafos 38(双(2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基)乙基酯磷酸,由BASF公司制造)、Adecastave 329K(由ADEKA公司制造)、Adecastave PEP36(由ADEKA公司制造)、Adecastave PEP-8(由ADEKA公司制造)、Sandstab P-EPQ(由Clariant公司制造)、Weston 618(由GE公司制造)、Weston 619G(由GE公司制造)、Ultranox 626(由GE公司制造)、Sumilizer GP(6-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基)-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂膦(由Sumitomo Chemical公司制造)等。作为硫类抗氧化剂,例如,可以使用二烷基硫代二丙酸酯化合物,如二月桂基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基和二硬脂基;多元醇的 β -烷基巯基丙酸酯化合物,如四[亚甲基(3-十二烷基硫代)丙酸酯]甲烷等。此外,为了提高改性共轭二烯类聚合物的抗氧化效果并且提高聚合物的稳定性,可以优选使用Irganox 1520(4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚)。

[0142] 另外,可以使用在聚合过程中使用的任意脂肪酸酯作为所述脂肪酸酯而没有限制,具体地,可以使用环氧化脂肪酸酯、饱和脂肪酸酯和不饱和脂肪酸酯中的一种或多种,并且优选地,可以使用环氧化脂肪酸酯中的大豆油。

[0143] 另外,根据本发明的一个实施方案,基于100重量份的改性共轭二烯类单体,脂肪酸酯的含量可以为0.01重量份至1.0重量份,并且考虑到进一步增加抗氧化剂的分散性,优选地,可以加入0.01重量份至0.5重量份,更优选地,0.1重量份至0.4重量份。

[0144] 根据本发明的一个实施方案，提供一种通过所述制备方法制备的改性共轭二烯类聚合物。本发明的改性共轭二烯类聚合物引入支链结构，并且改性之后的门尼粘度可以增加，-S/R值可以降低，并且分子量分布可以增加。此外，可以根据改性过程中改性剂和由式1表示的化合物的加入量和加入比例，将上述物理性能的变化率控制在一定范围内。

[0145] 另外，根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物可以具有窄的分子量分布，该分子量分布(PDI：多分散性)为3.0以下，并且是重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比例(M_w/M_n)。如果共轭二烯类聚合物的PDI大于3.0，并且将该聚合物应用于橡胶组合物中，则诸如耐磨性和抗冲击性的机械性能会劣化。更具体地，考虑到根据控制多分散性显著改善聚合物的机械性能的效果，所述共轭二烯类聚合物的分子量分布可以为2.0至3.0。

[0146] 另外，根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物可以满足上述分子量分布条件，并且同时可以具有300,000g/mol至1,200,000g/mol，具体地为400,000g/mol至1,000,000g/mol的重均分子量(M_w)。此外，根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物的数均分子量(M_n)可以为100,000g/mol至700,000g/mol，具体地为120,000g/mol至500,000g/mol。如果共轭二烯类聚合物的重均分子量小于300,000g/mol或其数均分子量小于100,000g/mol，则硫化产物的模量会劣化，滞后损失会增加，并且耐磨性会劣化。此外，如果重均分子量大于1,200,000g/mol或数均分子量大于700,000g/mol，则加工性能会下降，包含所述共轭二烯类聚合物的橡胶组合物的可使用性会劣化，混合和捏合会变得困难，并且橡胶组合物的物理性能的改善会变得困难。在本发明中，重均分子量和数均分子量通过凝胶渗透型色谱法(GPC)分析的聚苯乙烯换算的分子量。

[0147] 更具体地，如果应用于橡胶组合物中，考虑到橡胶组合物的机械性能、模量和加工性能的良好平衡的改善效果，根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物可以优选同时满足重均分子量和数均分子量以及多分散性。具体地，所述共轭二烯类聚合物的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比例(M_w/M_n)可以为3.0以下，重均分子量(M_w)可以为300,000g/mol至1,200,000g/mol，数均分子量(M_n)可以为100,000g/mol至700,000g/mol，更具体地，重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比例(M_w/M_n)可以为2.0至3.0，重均分子量(M_w)可以为400,000g/mol至1,000,000g/mol，数均分子量(M_n)可以120,000g/mol至500,000g/mol。

[0148] 另外，所述改性共轭二烯类聚合物改性之前的聚合物在100℃下的门尼粘度(MV)可以为10至90，具体地，为30至80，更具体地，为40至70。此外，改性之后的聚合物在100℃下的门尼粘度(MV)可以为20至120，具体地，为50至120，更具体地，为60至110。

[0149] 在本发明中，门尼粘度可以使用大转子在 $2\pm0.02\text{ rpm}$ 的转子速度下在100℃下利用门尼粘度计，例如，Monsanto Co., 的MV2000E测量。在这种情况下，将使用的试样在室温($23\pm5^\circ\text{C}$)下放置30分钟以上，并且收集 $27\pm3\text{ g}$ 的试样并放入模腔中，然后，可以通过操作压板测量门尼粘度。

[0150] 由通过如上所述的改性过程引起的门尼粘度的增加可以确认，支链结构引入到改性共轭二烯类聚合物中。在这种情况下，如果改性之后的聚合物的门尼粘度满足上述范围，则可以表现出进一步改善加工性能的效果。

[0151] 相对于改性之前的聚合物的门尼粘度，根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物改性之后的聚合物的门尼粘度增加率(%)为50%至200%，并且考虑到防止拉

伸性能和粘弹性能劣化以及显著改善加工性能,优选地,为70%至150%,更优选地,为90%至130%。此处,门尼粘度增加率可以通过下面数学式1计算:

门尼粘度增加率(%)

$$\text{[0152]} \quad = \frac{\text{(改性之后的聚合物在 } 100^{\circ}\text{C}\text{下的门尼粘度} - \text{改性之前的聚合物在 } 100^{\circ}\text{C}\text{下的门尼粘度)}}{\text{改性之前的聚合物在 } 100^{\circ}\text{C}\text{下的门尼粘度}} \times 100$$

[0153] 在上述范围内的门尼粘度的增加可以表现出加工性能的改善,并且如果满足上述范围,则机械性能如拉伸性能和粘弹性能可以保持在优异的程度,并且同时,可以改善加工性能。此外,在上述范围内的门尼粘度的增加还可以有助于加工性能的改善,并且可以防止由于门尼粘度的过度增加引起加工性能劣化的缺陷。

[0154] 相对于改性之前的聚合物的门尼粘度,根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物改性之后的聚合物的门尼粘度增加率(%)标准偏差可以表现为15%以下,优选地,12%以下,更优选地,10%以下。在这种情况下,计算标准偏差所需要的源数据是对于通过在相同条件下重复数次而制备的改性共轭二烯类聚合物。

[0155] 通过表现出在上述范围内的门尼粘度增加率和标准偏差,可以确认,如果遵循本发明的制备方法,则本发明的改性共轭二烯类聚合物在相同条件下在改性之前和改性之后表现出均匀的门尼粘度增加程度。此外,可以在如上所述的稳定范围内实现门尼粘度增加,并且可以实现在相同改性条件下物理性能的均匀变化。根据可以容易地再现的改性共轭二烯类聚合物的形成,可容易地控制改性共轭二烯类聚合物的物理性能。

[0156] 另外,所述改性共轭二烯类聚合物的应力/松弛(-S/R)值可以为1.00以下、0.90以下、0.80以下或0.75以下,并且下限没有限制,但是优选地,为0.10以上、0.40以上、0.50以上或0.60以上。通过-S/R值,可以预期聚合物的线性度。例如,小的-S/R值表示聚合物的线性度低,相反,大的数值表示聚合物的线性度高。如果线性度太低并且如果应用于橡胶组合物中,则混配性能降低,并且拉伸性能和粘弹性能会降低,如果线性度太高,则加工性能会降低。因此,为了平衡地得到优异的加工性能和混配性能,要求聚合物的线性度保持在适当程度,并且由于根据本发明的一个实施方案的改性共轭二烯类聚合物具有上述-S/R值,因此可以表现出高的加工性能,并且同时,诸如拉伸性能和粘弹性能的混配性能可以优异。

[0157] 另外,根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物可以是丁二烯均聚物如聚丁二烯,或丁二烯共聚物如丁二烯-异戊二烯共聚物。

[0158] 作为具体实例,所述共轭二烯类聚合物可以包含80重量%至100重量%的来自1,3-丁二烯单体的重复单元,并且选择性地,包含20重量%以下的来自可与1,3-丁二烯共聚的其它共轭二烯类单体的重复单元,在所述范围内,可以得到不降低聚合物中的1,4-顺式键含量的效果。在这种情况下,作为1,3-丁二烯单体,可以使用1,3-丁二烯或其衍生物,包括1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯或2-乙基-1,3-丁二烯,并且作为可与1,3-丁二烯共聚的其它共轭二烯类单体,可以使用2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯或2,4-己二烯,并且可以使用它们中的任意一种或两种或更多种的混合物。

[0159] 另外,本发明提供一种包含所述共轭二烯类聚合物的橡胶组合物,和由该橡胶组

合物制造的模制品。

[0160] 根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物可以包含0.1重量%至100重量%，具体地，10重量%至100重量%，更具体地，20重量%至90重量%的所述改性共轭二烯类聚合物。如果共轭二烯类聚合物的量小于0.1重量%，则使用所述橡胶组合物制造的模制品，例如，轮胎的耐磨性和抗裂性的改善效果会不显著。

[0161] 另外，除了所述改性共轭二烯类聚合物之外，根据需要，所述橡胶组合物还可以包含其它橡胶成分，并且在这种情况下，相对于橡胶组合物的总重量，所述橡胶成分的含量可以为90重量%以下。具体地，相对于100重量份的改性共轭二烯类共聚物，所述橡胶成分的含量可以为1重量份至900重量份。

[0162] 所述橡胶成分可以是天然橡胶或合成橡胶，例如，所述橡胶成分可以是天然橡胶(NR)，包括顺式-1,4-聚异戊二烯；通过改性或纯化常规天然橡胶得到的改性天然橡胶，如环氧天然橡胶(ENR)、脱蛋白天然橡胶(DPNR)和氢化天然橡胶；和合成橡胶，如苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、聚丁二烯(BR)、聚异戊二烯(IR)、丁基橡胶(IIR)、乙烯-丙烯共聚物、聚异丁烯-异戊二烯共聚物、氯丁橡胶、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物、异戊二烯-丁二烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物、聚硫橡胶、丙烯酸橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、表氯醇橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶，并且可以使用它们中的任意一种或两种或更多种的混合物。

[0163] 另外，相对于100重量份的共轭二烯类聚合物，所述橡胶组合物可以包含0.1重量份至150重量份的填料，并且该填料可以是二氧化硅类填料、炭黑或它们的组合。具体地，所述填料可以是炭黑。

[0164] 对炭黑类填料没有具体地限制，但是氮吸附比表面积可以为，例如， $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ (基于N2SA, JIS K 6217-2:2001测量)。此外，炭黑的邻苯二甲酸二丁酯吸油量(DBP)可以为80cc/100g至200cc/100g。如果炭黑的氮吸附比表面积大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ ，则橡胶组合物的加工性能会劣化，如果炭黑的氮吸附比表面积小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，则炭黑的增强性能会不显著。此外，如果炭黑的DBP吸油量大于200cc/100g，则橡胶组合物的加工性能会劣化，如果炭黑的DBP吸油量小于80cc/100g，则炭黑的增强性能会不显著。

[0165] 另外，对二氧化硅没有具体地限制，但是可以包括，例如，湿二氧化硅(水合硅酸盐)、干二氧化硅(无水硅酸盐)、硅酸钙、硅酸铝或胶体二氧化硅。具体地，所述二氧化硅可以是具有损坏特性与湿附着力的改善效果的最显著兼容效果的湿二氧化硅。此外，二氧化硅的氮吸附比表面积(每克的氮表面积，N2SA)可以为 $120\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$ ，并且十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)吸附比表面积可以为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。如果二氧化硅的氮吸附比表面积小于 $120\text{m}^2/\text{g}$ ，则由于二氧化硅的增强性能会劣化，如果二氧化硅的氮吸附比表面积大于 $180\text{m}^2/\text{g}$ ，则橡胶组合物的加工性能会劣化。此外，如果二氧化硅的CTAB吸附比表面积小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ，则二氧化硅填料的增强性能会劣化，如果CTAB吸附比表面积大于 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，则橡胶组合物的加工性能会劣化。

[0166] 同时，如果使用二氧化硅作为填料，则可以一起使用硅烷偶联剂来改善增强和低生热性能。

[0167] 所述硅烷偶联剂可以具体包括：双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三乙氧基

甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨甲酰基四硫化物、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨甲酰基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨甲酰基四硫化物或二甲氧基甲基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物，并且可以使用它们中的一种或它们中的两种或更多种的混合物。更具体地，考虑到增强性能的改善效果，所述硅烷偶联剂可以是双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物或3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物。

[0168] 另外，根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物可以是硫可交联的，因此还可以包含硫化剂。

[0169] 所述硫化剂可以具体是硫粉，并且相对于100重量份的橡胶成分，可以以0.1重量份至10重量份的量被包含。在上述用量的范围内，可以确保硫化橡胶组合物所需要的弹性和强度，同时，可以得到低燃料消耗率。

[0170] 另外，除了上述成分之外，根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物还可以包含在橡胶工业中通常使用的各种添加剂，具体地，硫化促进剂、加工油、增塑剂、抗老化剂、防焦剂、锌白、硬脂酸、热固性树脂、热塑性树脂等。

[0171] 对所述硫化促进剂没有具体地限制，并且可以具体包括噻唑类化合物，如2-巯基苯并噻唑(M)、二苯并噻唑基二硫化物(DM)和N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(CZ)；或胍类化合物，如二苯胍(DPG)。相对于100重量份的橡胶成分，硫化促进剂可以以0.1重量份至5重量份的量被包含。

[0172] 另外，所述加工油在橡胶组合物中充当软化剂，并且可以具体包括石蜡类、环烷烃类或芳香族化合物。更具体地，考虑到拉伸强度和耐磨性，可以使用芳香族加工油，考虑到滞后损失和低温性能，可以使用环烷烃类或石蜡类加工油。相对于100重量份的橡胶成分，加工油可以以100重量份以下的量被包含。在上述量的范围内，可以防止硫化橡胶的拉伸强度和低生热性能(低燃料消耗率)的劣化。

[0173] 另外，所述抗老化剂可以具体包括N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉，或者二苯胺与丙酮在高温下的缩合物。相对于100重量份的橡胶成分，抗老化剂可以以0.1重量份至6重量份的量使用。

[0174] 根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物可以利用混炼装置如班伯里密炼机、辊和密闭式混合机根据混合配方进行混炼来得到。此外，通过模塑加工之后的硫化工艺，可以得到具有低生热性能和优异的耐磨性的橡胶组合物。

[0175] 因此，所述橡胶组合物可以用于制造轮胎的各个构件，如轮胎胎面、胎面基部、胎侧、胎体涂覆橡胶、带束层涂覆橡胶、胎边芯、胎圈包布和胎圈涂覆橡胶，或者用于制造各种工业中的橡胶产品，如防震橡胶、传送带和软管。

[0176] 使用所述橡胶组合物制造的模制品可以包括轮胎或轮胎胎面。

[0177] 下文中,将参照实施例更详细地说明本发明。然而,下面的实施例仅用于例示本发明,并且本发明的范围不限于此。

[0178] 实施例1至实施例4

[0179] 在氩气条件下,向10L的反应器中注入4.173kg的己烷和500g的1,3-丁二烯,并将温度升高至70°C。向其中加入通过使0.40mmol的索尔维钕(neodymium versatate,NdV)、16.0mmol的二异丁基氢化铝(DIBAH)、0.96mmol的二乙基氯化铝、8.0mmol的1,3-丁二烯的己烷溶液和40.0mmol的甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液反应而制备的催化剂组合物,加入量为 $0.06 \pm 0.03\text{mmol NdV}/100\text{g}$ 的BD,并进行聚合直至1,3-丁二烯向聚丁二烯的转化率为约100%。之后,注入含有对应于式1的化合物的聚乙二醇磷酸酯类添加剂(由I1 CHII Chemical公司制造,商品名:HPSS-81)以结束聚合。1,3-丁二烯的聚合反应结束之后,向聚合溶液中加入含有1.0g的氯化硫和0.25g的HPSS-81(由I1 CHIL Chemical公司制造)的己烷溶液,然后在70°C下进行反应30分钟。然后,加入含有1.0g的Irganox 1520(由BASF公司制造)和1.0g的环氧大豆油的己烷溶液。将由此得到的聚合物放入用蒸汽加热的热水中,搅拌除去溶剂,并且热辊干燥以除去剩余的溶剂和水,制备改性共轭二烯聚合物。

[0180] 实施例5至实施例8

[0181] 除了在实施例1中在1,3-丁二烯的聚合反应结束之后加入含有1.0g的氯化硫和0.5g的HPSS-81(由I1 Chil Chemical公司制造)的己烷溶液之外,通过进行与实施例1中描述的相同的方法制备改性共轭二烯聚合物。

[0182] 比较例1至比较例4

[0183] 在氩气条件下,向10L的反应器中注入4.173kg的己烷和500g的1,3-丁二烯,并将温度升高至70°C。向其中加入通过使0.40mmol的索尔维钕(NdV)、16.0mmol的二异丁基氢化铝(DIBAH)、0.96mmol的二乙基氯化铝和8.0mmol的1,3-丁二烯的己烷溶液反应而制备的催化剂组合物,并进行聚合直至1,3-丁二烯向聚丁二烯的转化率为约100%。之后,注入包含对应于式1的化合物的聚乙二醇磷酸酯类添加剂(由I1 CHII Chemical公司制造,商品名:HPSS-81)以结束聚合。1,3-丁二烯的聚合反应结束之后,向聚合溶液中加入含有1.0g的氯化硫的己烷溶液,然后在70°C下进行反应30分钟。然后,加入含有1.0g的Irganox 1520(由BASF公司制造)和1.0g的环氧大豆油的己烷溶液。将由此得到的聚合物放入用蒸汽加热的热水中,搅拌除去溶剂,并且热辊干燥以除去剩余的溶剂和水,制备改性共轭二烯聚合物。

[0184] 比较例5至比较例8

[0185] 除了在比较例1中在1,3-丁二烯的聚合反应结束之后加入含有1.0g的氯化硫和0.5g的棕榈酸的己烷溶液之外,通过进行与比较例1中描述的相同的方法制备改性共轭二烯聚合物。

[0186] 比较例9至比较例12

[0187] 除了在实施例1中在1,3-丁二烯的聚合反应结束之后加入含有1.0g的氯化硫的己烷溶液之外,通过进行与实施例1中描述的相同的方法制备改性共轭二烯聚合物。

[0188] 比较例13至比较例16

[0189] 除了在实施例1中在1,3-丁二烯的聚合反应结束之后加入含有1.0g的氯化硫和0.5g的棕榈酸的己烷溶液之外,通过进行与实施例1中描述的相同的方法制备改性共轭二

烯聚合物。

[0190] 实验例1

[0191] 对于在实施例和比较例中制备的各个聚合物,通过以下方法测量数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)、最大峰值分子量(Mp)、分子量分布(PDI)、门尼粘度(MV)和-S/R值。

[0192] 1) 重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、最大峰值分子量(Mp)和分子量分布(PDI)

[0193] 将各个聚合物溶解在40℃条件下的四氢呋喃(THF)中30分钟,使用凝胶渗透色谱法(GPC)测量重均分子量和数均分子量,并且由重均分子量与数均分子量的比例计算分子量分布。在这种情况下,组合使用两个PLgel 0lexis柱和一个PLgel mixed-C柱(商品名,Polymer Laboratories公司)。此外,新替换的柱均为混合床型柱,并且使用聚苯乙烯作为GPC标准物质。

[0194] 2) 门尼粘度(MV,ML1+4,@100℃)(MU)、应力/松弛(-S/R)值、t80值

[0195] 门尼粘度(ML1+4,@100℃)(MU)通过利用Monsanto公司的MV2000E使用大转子在2±0.02rpm的转子转速的条件下在100℃下对各个聚合物进行测量。在这种情况下,将使用的试样在室温(23±5℃)下放置30分钟以上,并且收集27±3g的试样并放入模腔中,然后,操作压板,并且在施加扭矩的同时测量门尼粘度。此外,通过测量在释放扭矩时表现出的门尼粘度变化的梯度值来得到-S/R值(绝对值)。

[0196] 另外,t-80表示从测量门尼粘度(初始门尼粘度)之后即刻至门尼粘度与初始门尼粘度相比变为20%的时间点的时间(分钟)的测量值。

[0197] 同时,如下得到用于测量改性之前和改性之后的聚合物的门尼粘度、-S/R和t80值的试样。在聚合转化率达到100%时的时间点注入1g的聚合淬灭剂,然后搅拌10分钟。然后,从反应器中取出500g的其中溶解有约50g的聚合物的聚合物混合物,然后与200ml的蒸馏水和0.1g的IR1520的混合溶液充分混合,并用辊磨机处理。

[0198] [表1]

类别		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
	氯化硫的注入量(phm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	聚氧乙烯磷酸酯类添加剂的注入量*(phm)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1
[0199]	Mn ($\times 10^5$ g/mol)	2.62	2.68	2.80	2.70	2.79	2.76	2.61	2.79
	Mw($\times 10^5$ g/mol)	6.90	6.95	7.01	6.96	7.04	7.00	6.88	7.11
	Mp ($\times 10^5$ g/mol)	5.78	5.91	5.78	5.71	5.60	5.90	5.64	5.83
	PDI (Mw/Mn)	2.63	2.59	2.51	2.58	2.52	2.54	2.64	2.55

[0200]	门尼粘度(MV)	46.1	40.8	47.3	43.9	45.2	46.0	45.4	47.2
	-S/R	1.09	1.10	0.99	1.00	0.97	1.11	1.04	1.12
	00	18	59	84	92	23	64	71	
	t80 (分钟)	1.59	1.55	1.92	1.70	1.79	1.67	1.72	1.88
	Mn ($\times 10^5$ g/mol)	2.90	2.89	2.81	2.91	2.87	2.93	2.94	2.88
	Mw($\times 10^5$ g/mol)	8.19	8.11	8.20	8.01	8.04	8.15	8.24	8.02
	Mp ($\times 10^5$ g/mol)	5.80	5.67	5.70	5.77	5.71	5.81	5.79	5.80
	PDI (Mw/Mn)	2.82	2.81	2.92	2.76	2.80	2.78	2.80	2.78
	门尼粘度(MV)	91.5	87.9	89.3	91.4	79.2	81.4	81.8	80.9
	-S/R	0.36	0.40	0.39	0.38	0.39	0.45	0.40	0.43
	36	24	98	71	61	55	85	97	
	t80 (分钟)	10.8 8	11.2 4	9.55	12.9 9	8.42	9.20	9.08	7.97

[0201] *聚氧乙烯磷酸酯的注入量表示在改性步骤中与氯化硫一起注入的注入量。

[0202] *phm表示基于100重量份的全部单体的重量份。

[0203] [表2]

类别	比较例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
氯化硫的注入量(phm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
棕榈酸的注入量(phm)	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	
[0204]	Mn ($\times 10^5$ g/mol)	2.58	2.62	2.62	2.60	2.55	2.60	2.61	2.59
	Mw($\times 10^5$ g/mol)	7.05	7.23	7.19	7.13	7.10	7.24	7.17	7.19
	Mp ($\times 10^5$ g/mol)	5.11	5.21	5.13	5.21	5.26	5.31	5.21	5.19
	PDI (Mw/Mn)	2.73	2.76	2.75	2.74	2.78	2.78	2.75	2.78
	门尼粘度(MV)	44.1	48.4	46.2	47.6	41.2	43.3	44.5	45.0
	-S/R	0.69 41	0.62 43	0.68 26	0.64 55	0.75 44	0.69 66	0.71 24	0.70 89
	t80 (分钟)	2.17	2.59	2.43	2.81	2.01	1.98	2.22	2.31
	Mn ($\times 10^5$ g/mol)	2.71	2.72	2.68	2.74	2.64	2.81	2.78	2.77
	Mw($\times 10^5$ g/mol)	8.33	8.45	8.31	8.44	8.31	8.50	8.41	8.37
	Mp ($\times 10^5$ g/mol)	5.40	5.41	5.33	5.35	5.13	5.14	5.22	5.23
改性之后	PDI (Mw/Mn)	3.07	3.11	3.10	3.08	3.15	3.02	3.03	3.02
	门尼粘度(MV)	118. 3	80.9	127. 2	92.7	73.5	84.4	70.8	93.0

[0205]	-S/R	0.34 22	0.42 18	0.30 32	0.46 38	0.41 96	0.49 75	0.54 51	0.44 88
	t80 (分钟)	23.2 4	6.98 8	42.4 1	12.8 1	6.72 9.82	8.21 15.9		6

[0206] [表3]

类别	比较例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
氯化硫的注入量(phm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
棕榈酸的注入量(phm)	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1
改性之前	Mn ($\times 10^5$ g/mol)	2.64	2.54	2.69	2.70	2.81	2.74	2.67
	Mw($\times 10^5$ g/mol)	6.65	6.51	6.64	6.70	7.42	7.40	7.32
	Mp ($\times 10^5$ g/mol)	5.38	5.31	5.24	5.41	5.88	5.79	5.67
	PDI (Mw/Mn)	2.52	2.56	2.47	2.48	2.64	2.70	2.74
	门尼粘度(MV)	47.0	43.2	44.7	42.6	42.1	40.9	43.8
	-S/R	1.10 18	1.19 82	1.10 37	1.07 77	0.98 47	1.18 01	1.04 78
	t80 (分钟)	1.84	1.54	1.42	1.75	1.77	1.97	2.02
改性之后	Mn ($\times 10^5$ g/mol)	2.85	2.73	2.90	2.88	2.90	2.89	2.79
	Mw($\times 10^5$ g/mol)	8.10	7.99	8.14	8.09	9.25	8.90	8.87
	Mp ($\times 10^5$ g/mol)	5.75	5.53	5.71	5.80	5.91	5.81	5.64
	PDI (Mw/Mn)	2.84	2.93	2.81	2.81	3.19	3.08	3.18
	门尼粘度(MV)	88.9	109. 2	79.1	114. 2	91.2	80.1	75.4
	-S/R	0.54 45	0.31 20	0.57 14	0.32 88	0.47 81	0.48 55	0.50 74
	t80 (分钟)	12.9 7	16.0 7	10.1 9	19.8 2	10.7 1	9.08 9.08	8.99 11.9

[0208] 如表1中所示,可以确认,根据本发明的一个实施方案的通过在改性过程中将聚氧乙烯磷酸酯类添加剂与氯化硫一起加入而制备的实施例1至实施例8的改性共轭二烯类聚合物表现出优异的改性再现性。

[0209] 具体地,可以确认,其中改性共轭二烯类聚合物在相同条件下制备的实施例1至实施例4表现出相对于改性之前的门尼粘度在相等范围内的改性之后的门尼粘度增加,并且可以确认,其中聚氧乙烯磷酸酯类添加剂的加入量改变的实施例5至实施例8也表现出相对于改性之前的门尼粘度在相等范围内的改性之后的门尼粘度增加。如上所述,在相同条件下,物理性能的变化率保持在一定范围内,可以确认,改性再现性优异。

[0210] 不同地,如表2和表3中所示,在加入氯化硫时未加入聚氧乙烯磷酸酯类添加剂的比较例1至比较例16,不能实现改性再现性。

[0211] 具体地,尽管在比较例1至比较例4、比较例5至比较例8、比较例9至比较例12和比

较例13至比较例16中分别在相同的条件下重复制备,但是门尼粘度增加不恒定并且表现出大的差异。

[0212] 实验例2

[0213] 使用在实施例中制备的改性共轭二烯聚合物和在比较例中制备的改性共轭二烯聚合物制备橡胶组合物和橡胶试样,并通过以下方法测量加工性能。结果示于下面表4至表6中。

[0214] 具体地,通过将100重量份的各个聚合物与70重量份的炭黑、22.5重量份的加工油、2重量份的抗老化剂(TMDQ)、3重量份的锌白(ZnO)和2重量份的硬脂酸混合来制备各个橡胶组合物。然后,向各个橡胶组合物中加入2重量份的硫、2重量份的硫化促进剂(CZ)和0.5重量份的硫化促进剂(DPG),并且在50℃下以50rpm轻轻混合1.5分钟。然后,通过使用50℃的辊,得到具有片状的硫化混配产物。将由此得到的硫化混配产物在160℃下硫化25分钟以制造橡胶试样。

[0215] 1) 加工性能

[0216] 通过使用上述硫化混配产物测量门尼粘度(FMB,最终母料)并通过门尼粘度差(ΔMV)确认,来得到加工性能。此处,门尼粘度差表示表1中所示的各个聚合物在改性之后的门尼粘度与混配材料的门尼粘度之间的差($\Delta MV, FMB-RP$),并且门尼粘度差越小,表示加工性能越优异。

[0217] 具体地,门尼粘度(ML1+4,@100℃)(MU)使用由此制备的各个硫化混配产物测量。门尼粘度通过利用Monsanto公司的MV2000E使用大转子在 2 ± 0.02 rpm的转子转速的条件下在100℃下对各个聚合物进行测量。在这种情况下,将使用的试样在室温(23 ± 5 ℃)下放置30分钟以上,并且收集 27 ± 3 g的试样并放入模腔中,然后,操作压板,并且在施加扭矩的同时测量门尼粘度(FMB)。

[0218] 2) 拉伸强度、300%模量和伸长率(%)

[0219] 将各个橡胶组合物在150℃下硫化90分钟之后,根据ASTM D412测量硫化产物的拉伸强度、伸长300%时的300%模量(M-300%)和断裂时的伸长率。

[0220] 3) 粘弹性能($\tan\delta@50^\circ\text{C}$)

[0221] 通过使用德国Gabo公司的DMTS 500N在10Hz的频率、3%的预应变和3%的动态应变下以50℃的粘弹系数($\tan\delta$)来测量 $\tan\delta$ 性能。

[0222] 在本发明中,通过将比较例4的测量值设定为100,将各个测量值的改善程度进行指标化(指标值)。在这种情况下,这表示随着50℃下的粘弹性系数指标值的增加,滞后损失变小,并且表现出优异的低滚动阻力,即,低燃料消耗率。

[0223] 4) 填料分散性($\Delta G'$)

[0224] 对于各个硫化混配产物,测量28%应变下的动态模量 G' 与40%应变下的动态模量 G' 之间的差。

[0225] 在本发明中,对于各个测量值,通过将比较例4的测量值设定为100,对各个测量值的改善程度进行指标化(指标值)。在这种情况下,指标值增加表示硫化混配产物中的炭黑(填料)的分散性变得优异。

[0226] [表4]

类别		实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
[0227]	加工性能	门尼粘度(FMB) 7	108. 2	107. 4	107. 1	110. 1	93.4	98.2	96.9	94.4
		门尼粘度差	17.2	19.3	18.1	18.7	14.2	16.8	18.1	13.5
[0228]	拉伸性能	M-300% (kgf/cm ²)	94	96	95	94	97	99	98	97
		拉伸强度 (kgf/cm ²)	181	182	179	178	184	183	181	184

[0228]		伸长率(%)	492	504	493	498	511	501	498	508
	粘弹性能	50℃下的 Tanδ (指标)	100	101	97	98	102	101	101	100
	填料分散性	ΔG' (指标)	110	109	110	112	112	111	110	111

[0229] [表5]

类别		比较例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
[0230]	加工性能	门尼粘度(FMB) 7	130. 7	110. 4	142. 7	100. 0	100. 4	110. 8	94.2	120.3
		门尼粘度差	12.4	29.5	15.5	7.3	26.9	26.4	23.8	27.3
[0230]	拉伸性能	M-300% (kgf/cm ²)	87	91	94	92	79	94	91	94
		拉伸强度 (kgf/cm ²)	168	177	154	161	149	162	169	171
[0230]	粘弹性能	伸长率(%)	450	468	432	429	415	495	480	475
		50℃下的 Tanδ (指标)	97	98	99	100	100	94	97	98
[0230]	填料分散性	ΔG' (指标)	106	104	105	100	108	107	111	105

[0231] [表6]

类别		比较例							
		9	10	11	12	13	14	15	16
[0232]	加工性能	门尼粘度(FMB) 4	110. 4	140. 2	91.4	120. 5	130. 4	110. 2	90.7
		门尼粘度差	21.5	31.0	12.3	6.3	39.2	30.1	15.3
[0232]	拉伸性能	M-300% (kgf/cm ²)	88	90	92	89	94	92	96
		拉伸强度 (kgf/cm ²)	175	164	148	159	172	171	164
		伸长率(%)	485	490	507	442	462	473	491
[0232]	粘弹性能	50℃下的 Tanδ (指标)	99	98	99	98	97	101	98
	填料分散性	ΔG' (指标)	103	101	106	107	106	111	106
[0232]	加工性能	门尼粘度差	21.5	31.0	12.3	6.3	39.2	30.1	15.3
		门尼粘度(FMB) 4	110. 4	140. 2	91.4	120. 5	130. 4	110. 2	90.7

[0233] 如表4至表6中所示,可以确认,在相同条件下制备的实施例1至实施例4的混配性能,以及在相同条件下制备的实施例8至实施例12的混配性能表现出同等范围的混配性能。相反,可以确认,尽管比较例1至比较例4、比较例5至比较例8、比较例9至比较例12和比较例13至比较例16分别在相同的条件下制备,但是混配性能表现出大的差异。特别地,对于可以被认为是加工性能的指标的门尼粘度差,可以确认,实施例和比较例的物理性能的均匀性表现出明显的差异。

[0234] 另外,可以确认,如果在相同条件下制备,当与混配性能不可控制的比较例1至比较例16相比时,表现出相等范围的混配性能的实施例1至实施例8显示出优异的整体物理性能,包括拉伸性能、粘弹性能和填料分散性以及加工性能。