I781358

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I781358 B**

(45)公告日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：108145575 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 12 月 12 日

(51)Int. Cl.： *C08F2/04 (2006.01)* *C08F2/38 (2006.01)*
C08F4/54 (2006.01) *C08F4/70 (2006.01)*
C08F136/06 (2006.01) *C08L47/00 (2006.01)*
C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2018/12/13 日本 2018-233795

(71)申請人：日商引能仕材料股份有限公司 (日本) ENEOS MATERIALS CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：中川恵太 NAKAGAWA, KEITA (JP) ；浦山和志 URAYAMA, KAZUSHI (JP) ；佐野拓哉 SANO, TAKUYA (JP) ；福本天斗 FUKUMOTO, TAKATO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 105814132A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

聚丁二烯組成物的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可獲得耐龜裂成長性優異的橡膠材料的聚丁二烯組成物及其製造方法。藉由包括在 1,2-聚丁二烯與鑭系元素系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合的步驟 Y 的方法製造聚丁二烯組成物。一種聚丁二烯組成物，含有 1,2-聚丁二烯與 1,4-聚丁二烯，且可在 1,2-聚丁二烯與鑭系元素系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合而獲得。

I781358

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚丁二烯組成物的製造方法

【中文】

本發明提供一種可獲得耐龜裂成長性優異的橡膠材料的聚丁二烯組成物及其製造方法。藉由包括在 1,2-聚丁二烯與鑭系元素系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合的步驟 Y 的方法製造聚丁二烯組成物。一種聚丁二烯組成物，含有 1,2-聚丁二烯與 1,4-聚丁二烯，且可在 1,2-聚丁二烯與鑭系元素系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合而獲得。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚丁二烯組成物的製造方法

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種聚丁二烯組成物及其製造方法。更詳細而言，是有關於一種含有 1,4-聚丁二烯與 1,2-聚丁二烯的聚丁二烯組成物及其製造方法。

[相關申請的交叉參考]

本申請案基於 2018 年 12 月 13 日提出申請的日本專利申請編號 2018-233795 號，將其記載內容引用於本申請案中。

【先前技術】

【0002】 含有 1,4-聚丁二烯的聚丁二烯組成物是使用在烴等惰性溶媒中在觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行順式-1,4 聚合的方法製造而成（例如參照專利文獻 1、專利文獻 2）。專利文獻 1、專利文獻 2 中揭示了藉由於 1,2-聚丁二烯及鈷系觸媒或鎳系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行順式-1,4 聚合，繼而對 1,3-丁二烯進行 1,2-聚合而獲得乙烯基·順式-聚丁二烯橡膠。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2008-163144 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2017-132954 號公報

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

由於近來的環境狀況、對節省資源、節能的意識的提高等，要求耐龜裂成長性更優異的橡膠材料。聚丁二烯橡膠中，亦理想的是耐龜裂成長性比先前更優異的材料。

【0005】 本揭示是鑑於所述課題而成者，目的在於提供一種可獲得耐龜裂成長性優異的橡膠材料的聚丁二烯組成物及其製造方法。

[解決課題之手段]

【0006】 為了解決所述課題，根據本揭示，可提供以下的聚丁二烯組成物及其製造方法、以及交聯體。

【0007】 [1]一種聚丁二烯組成物的製造方法，包括在 1,2-聚丁二烯與鑭系元素系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合的步驟 Y。

[2]一種聚丁二烯組成物，含有 1,2-聚丁二烯與 1,4-聚丁二烯，且可在所述 1,2-聚丁二烯與鑭系元素系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合而獲得。

[3]一種交聯體，是橡膠組成物交聯而成，所述橡膠組成物含有藉由如所述[1]所述的製造方法而獲得的聚丁二烯組成物或者如所述[2]所述的聚丁二烯組成物。

[發明的效果]

【0008】 根據本揭示的聚丁二烯組成物及其製造方法，可獲得耐龜裂成長性優異的聚丁二烯橡膠。

【實施方式】

【0009】 以下，對與本揭示的態樣相關聯的事項進行詳細說明。再者，於本說明書中，使用「～」而記載的數值範圍是包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義。

【0010】 本揭示的聚丁二烯組成物藉由包括在 1,2-聚丁二烯與鑭系元素系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合的步驟（以下稱為「步驟 Y」）的方法製造而成。根據所述方法，可獲得含有 1,4-聚丁二烯與 1,2-聚丁二烯的聚丁二烯組成物。所述聚丁二烯組成物較佳為藉由與步驟 Y 一起進而包括獲得 1,2-聚丁二烯的步驟 X 的方法製造而成。另外，本製造方法亦可視需要進而包括對 1,4-聚丁二烯進行改質的步驟 Z。以下，關於各步驟，依次對步驟 X、步驟 Y、步驟 Z 進行詳細的說明。

【0011】 ＜步驟 X（1,2 聚合步驟）＞

步驟 X 是藉由於鈷系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合而製造 1,2-聚丁二烯的步驟。所述步驟 X 包括：製備 1,3-丁二烯與有機溶媒的混合物的步驟；於鈷系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合（更詳細而言為 1,2 聚合）的步驟；以及使聚合反應停止的步驟。再者，以下將藉由步驟 X 中的聚合反應而獲得的 1,2-聚丁二烯亦稱為「1,2-聚丁二烯（A）」。再者，於本說明書中，所謂「1,2 聚合」是指於藉由 1,3-丁二烯的聚合而生成的聚丁二烯中，1,3-丁二烯的鍵結樣式為 1,2 鍵的單體單元的比例超過 50 質量%的聚合。所謂「1,2-聚丁二烯」是指 1,3-丁二烯的鍵結樣式為 1,2 鍵的單體單元的比例超過 50 質量%的聚丁二烯。

【0012】（製備步驟）

本步驟中使用的有機溶媒是以烴或鹵化烴為主成分的溶媒。作為烴的具體例，可列舉：丁烷、戊烷、己烷、庚烷等碳數 4～10 的飽和脂肪族烴；環戊烷、環己烷等碳數 6～20 的飽和脂環式烴；1-丁烯、2-丁烯等單烯烴類；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴等。作為鹵化烴的具體例，可列舉：二氯甲烷（methylene chloride）、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、氯甲苯等。該些中，作為有機溶媒，可較佳地使用烴。再者，所謂「以烴或鹵化烴為主成分」是相對於本步驟中使用的有機溶媒的總量，烴或鹵化烴超過 50 質量%，較佳為 70 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，尤佳為 95 質量%以上。

【0013】 於 1,3-丁二烯與有機溶媒的混合物中，相對於 1,3-丁二烯及有機溶媒的合計量，1,3-丁二烯的量較佳為設為 3 質量%以上，更佳為設為 5 質量%以上。另外，相對於 1,3-丁二烯及有機溶媒的合計量，1,3-丁二烯的量較佳為設為 80 質量%以下，更佳為設為 50 質量%以下，進而佳為設為 15 質量%以下。製備 1,3-丁二烯與有機溶媒的混合物時的溫度較佳為 10℃～50℃，更佳為 30℃～40℃。

【0014】（聚合步驟）

本步驟中，使用藉由所述製備步驟而獲得的 1,3-丁二烯與有機溶媒的混合物，於鈷系觸媒的存在下，於以烴或鹵化烴為主成

分的有機溶媒中對 1,3-丁二烯進行 1,2 聚合。藉此，可製造 1,2-間規聚丁二烯。

【0015】 所使用的鈷系觸媒含有鈷化合物。鈷化合物較佳為鈷鹽，具體而言，可列舉：氯化鈷、溴化鈷、碘化鈷等鹵化鈷鹽；辛酸鈷、叔碳酸鈷、環烷酸鈷等有機酸鈷鹽等。該些中，於不含鹵素原子的方面，較佳為使用有機酸鈷鹽作為鈷化合物。

【0016】 鈷化合物的使用比例較佳為設為 1,3-丁二烯相對於鈷化合物所具有的鈷原子的莫耳比（1,3-丁二烯/Co）成為 15,000 以上的量。藉由將 1,3-丁二烯/Co（莫耳比）設為 5,000 以上，可抑制 1,2-聚丁二烯（A）的分子量變得過低，就該方面而言較佳。另外，鈷化合物的使用比例較佳為設為 1,3-丁二烯/Co（莫耳比）成為 150,000 以下的量。藉由將 1,3-丁二烯/Co（莫耳比）設為 150,000 以下，可實現聚合活性的降低的抑制，就該方面而言較佳。1,3-丁二烯/Co（莫耳比）更佳為 10,000 以上。另外，1,3-丁二烯/Co（莫耳比）更佳為 100,000 以下。

【0017】 步驟 X 中使用的鈷系觸媒較佳為與鈷化合物一起進而含有膦化合物及有機鋁化合物。膦化合物較佳為具有一個碳數 3 以上的分支狀的脂肪族烴基或碳數 5 以上的脂環式烴基與兩個芳香族烴基的膦化合物。碳數 3 以上的分支狀的脂肪族烴基較佳為碳數 3～10 的分支狀烷基。碳數 5 以上的脂環式烴基較佳為碳數 5～10 的經取代或未經取代的環烷基。芳香族烴基較佳為苯基。

【0018】 作為膦化合物的較佳的具體例，可列舉：二苯基環己基

膦、二苯基異丙基膦、二苯基異丁基膦、二苯基第三丁基膦、二苯基環戊基膦、二苯基(4-甲基環己基)膦、二苯基環戊基膦、二苯基環辛基膦等。再者，作為膦化合物，可單獨使用一種或組合使用兩種以上。相對於鈷化合物 1 莫耳，膦化合物的調配比例較佳為設為 1 莫耳～5 莫耳，更佳為設為 1.5 莫耳～4 莫耳。

【0019】 作為有機鋁化合物，可列舉鋁氧烷（aluminoxane）（甲基鋁氧烷等）、以及使三烷基鋁與水接觸而成的化合物（以下記為「氫化鋁化合物」）。鋁氧烷可使用預先合成者，或者亦可為聚合體系中合成者。關於氫化鋁化合物，三烷基鋁與水的接觸方法亦可使水以蒸汽、液體及固體（冰）中的任一種狀態與三烷基鋁的惰性有機溶媒溶液接觸。另外，亦可作為在惰性有機溶媒中的溶解狀態、分散狀態或乳化狀態、或者存在於惰性氣體中的氣體狀態、霧狀態使其接觸。

【0020】 於鈷系觸媒中，有機鋁化合物的使用比例較佳為設為 1,3-丁二烯相對於有機鋁化合物所具有的鋁原子的莫耳比（1,3-丁二烯/Al）成為 500 以上的量。若 1,3-丁二烯/Al（莫耳比）為 500 以上，則反應容易充分進行。另外，有機鋁化合物的使用比例較佳為設為 1,3-丁二烯/Al 成為 4,000 以下的量。若 1,3-丁二烯/Al（莫耳比）為 4,000 以下，則存在可提高聚合活性的傾向，就該方面而言較佳。1,3-丁二烯/Al 更佳為 800 以下。另外，1,3-丁二烯/Al 更佳為 2,000 以下。

【0021】 1,2 聚合中的反應溫度通常為-20℃～80℃，較佳為 10

℃～60℃。反應時間較佳為 5 分鐘～6 小時，更佳為 10 分鐘～3 小時。聚合反應可為分批式，亦可為連續式。反應溶液中的 1,3-丁二烯濃度通常為 5 質量%～80 質量%，較佳為 8 質量%～25 質量%。另外，為了使觸媒及聚合物不失活，可採取抑制在聚合體系內混入氧、水或二氧化碳等具有失活作用的化合物的措施。

【0022】（停止步驟）

於步驟 X 中，較佳為於間規-1,2 聚合反應達到所需的反應轉化率後，於聚合體系中添加有機鋁化合物，藉此使 1,2 聚合反應停止。

【0023】 作為 1,2 聚合反應的停止時使用的有機鋁化合物，例如可列舉：三甲基鋁、三乙基鋁、三-正丙基鋁、三異丙基鋁、三-正丁基鋁、三異丁基鋁、三-第三丁基鋁、三戊基鋁、三己基鋁、三環己基鋁、三辛基鋁等烷基鋁化合物；

氫化二乙基鋁、氫化二-正丙基鋁、氫化二-正丁基鋁、氫化二異丁基鋁、氫化二己基鋁、氫化二異己基鋁、氫化二辛基鋁、氫化二異辛基鋁等氫化鋁化合物等。該些中，在使 1,2 聚合反應停止時使用的有機鋁化合物較佳為選自由氫化二異丁基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁及氫化二乙基鋁所組成的群組中的至少一種。再者，作為有機鋁化合物，可單獨使用或組合使用兩種以上。

【0024】 於 1,2 聚合反應停止時，有機鋁化合物的使用比例相對於 1,2 聚合反應中使用的鈷化合物 1 莫耳，較佳為設為 1 莫耳以上，更佳為設為 5 莫耳以上。另外，有機鋁化合物的使用比例相

對於 1,2 聚合反應中使用的鈷化合物 1 莫耳，較佳為設為 20 莫耳以下，更佳為設為 15 莫耳以下。藉由將有機鋁化合物的使用比例設為所述範圍內，1,2-聚丁二烯（A）的分子量不會變得過高，或者作為基質成分的 1,4-聚丁二烯的分子量不會變得過低而較佳。進行聚合停止反應時的溫度通常為-20℃～80℃，較佳為 10℃～60℃。1,2 聚合反應中，反應轉化率較佳為 50%以上，更佳為 55%以上，進而佳為 60%以上。

【0025】 藉由步驟 X，可製造 1,2-間規聚丁二烯作為 1,2-聚丁二烯（A）。所得的 1,2-聚丁二烯（A）的熔點較佳為 60℃以上，更佳為 100℃以上，進而佳為 130℃以上。另外，1,2-聚丁二烯（A）的熔點較佳為 150℃以下，更佳為 145℃以下，進而佳為 140℃以下。藉由將 1,2-聚丁二烯（A）的熔點設為 60℃以上，可充分確保低燃料效率性及抗濕滑性，就該方面而言較佳。另外，藉由將 1,2-聚丁二烯（A）的熔點設為 150℃以下，可充分確保橡膠組成物的加工性，就該方面而言較佳。

【0026】 1,2-聚丁二烯（A）的藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）所得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量（Mw）較佳為 50,000 以上，更佳為 70,000 以上，尤佳為 100,000 以上。另外，1,2-聚丁二烯（A）的重量平均分子量（Mw）較佳為 500,000 以下，更佳為 400,000 以下，尤佳為 300,000 以下。若 1,2-聚丁二烯（A）的重量平均分子量未滿 50,000，則存在交聯體的耐磨耗性容易降低的傾向，若超過 400,000，則存在橡膠組成

物的加工性容易降低的傾向。

【0027】 1,2-聚丁二烯（A）中的 1,2-乙烯基鍵的含有率（1,2-乙烯基鍵含量）較佳為 70%以上，更佳為 80%以上，進而佳為 90%以上，尤佳為 95%以上。尤其是，若 1,2-乙烯基鍵的含有率為 90%以上，則可使使用聚丁二烯組成物而獲得的交聯體的低燃料效率性能更良好，就該方面而言較佳。再者，1,2-乙烯基鍵含量是使用紅外分光光度計測定所得的值。

【0028】 ＜步驟 Y（順式-1,4 聚合步驟）＞

步驟 Y 中，藉由於 1,2-聚丁二烯與鑭系元素系觸媒的存在下進行 1,3-丁二烯的聚合（順式-1,4 聚合），製造作為聚丁二烯組成物的基質成分的 1,4-聚丁二烯。於本步驟中，作為 1,2-聚丁二烯，較佳為使用藉由步驟 X 製造的 1,2-聚丁二烯（A）。此時，就實現製造步驟的簡單化的方面而言，較佳為於藉由所述步驟 X 而獲得的反應混合物中添加鑭系元素系觸媒對 1,3-丁二烯進行聚合。另外，於步驟 Y 中，藉由於進行順式-1,4 聚合時添加異戊二烯，除了 1,3-丁二烯以外，亦可進行異戊二烯的聚合。再者，於本說明書中，所謂「順式-1,4 聚合」是指於藉由 1,3-丁二烯的聚合而生成的聚丁二烯中，1,3-丁二烯的鍵結樣式為順式-1,4 鍵的單體單元的比例超過 50 質量%的聚合。所謂「1,4-聚丁二烯」是指 1,3-丁二烯的鍵結樣式為 1,4 鍵（包含順式-1,4 鍵及反式-1,4 鍵）的單體單元的比例超過 50 質量%的聚丁二烯。

【0029】 步驟 Y 中使用的鑭系元素系觸媒含有鑭系元素化合

物。鑭系元素化合物為具有屬於鑭系元素的至少任一個元素的化合物。再者，鑭系元素化合物亦可為具有鑭系元素的化合物與路易斯鹼的反應生成物。鑭系元素化合物所具有的鑭系元素較佳為選自由釹、鐠、鈰、鑭、釓及釤所組成的群組中的至少一種，尤佳為釹。作為鑭系元素化合物的具體例，可列舉：鑭系元素的羧酸鹽、醇鹽、β-二酮錯合物、磷酸鹽或亞磷酸鹽等。

【0030】 作為鑭系元素的羧酸鹽的具體例，可列舉式（1）：「$(R^1\text{-}CO_2)_3M$」所表示的化合物（其中，M 為鑭系元素，R^1 為碳數 1～20 的一價烴基）。所述式（1）中，R^1 較佳為飽和或不飽和的一價鏈狀烴基，較佳為直鏈狀或分支狀的烷基或環烷基。所述式（1）中的羰基與 R^1 所具有的一級、二級或三級的碳原子鍵結。M 較佳為釹、鐠、鈰、鑭、釓或釤，更佳為釹。

作為所述式（1）所表示的化合物的具體例，可列舉：辛酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、苯甲酸、環烷酸、商品名「叔碳酸」（殼牌化學（Shell Chemicals）公司製造，羧基與三級碳原子鍵結的羧酸）等鹽。該些中，所述式（1）所表示的化合物較佳為叔碳酸、2-乙基己酸或環烷酸的鹽。

【0031】 作為鑭系元素的醇鹽的具體例，可列舉式（2）：$(R^2O)_3M$ 所表示的化合物（其中，M 為鑭系元素，R^2 為碳數 1～20 的一價烴基）。所述式（2）中，作為 R^2，可列舉：一價鏈狀烴基、脂環式烴基、芳香族烴基等。R^2 較佳為一價芳香族烴基。作為所述式（2）中的基「R^2O-」的具體例，例如可列舉：2-乙基-己基烷氧基、

油基烷氧基、硬脂基烷氧基、苯氧基、苄基烷氧基等。該些中，基「R^2O-」較佳為 2-乙基-己基烷氧基或苄基烷氧基。關於 M 的說明及較佳的例示，可應用所述式（1）的說明。

【0032】 作為鑭系元素的 β-二酮錯合物的具體例，可列舉：乙醯丙酮錯合物、苯甲醯丙酮錯合物、丙腈丙酮錯合物、戊醯丙酮錯合物、乙基乙醯丙酮錯合物等。該些中，較佳為乙醯丙酮錯合物或乙基乙醯丙酮錯合物。

【0033】 作為鑭系元素的磷酸鹽或亞磷酸鹽的具體例，可列舉：磷酸雙(2-乙基己基)、磷酸雙(1-甲基庚基)、磷酸雙(對壬基苯基)、磷酸雙(聚乙二醇-對壬基苯基)、磷酸(1-甲基庚基)(2-乙基己基)、磷酸(2-乙基己基)(對壬基苯基)、2-乙基己基膦酸單-2-乙基己基、2-乙基己基膦酸單-對壬基苯基、雙(2-乙基己基)次膦酸、雙(1-甲基庚基)次膦酸、雙(對壬基苯基)次膦酸、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)次膦酸、(2-乙基己基)(對壬基苯基)次膦酸等的鹽。該些中，作為磷酸鹽或亞磷酸鹽，較佳為磷酸雙(2-乙基己基)、磷酸雙(1-甲基庚基)、2-乙基己基膦酸單-2-乙基己基或雙(2-乙基己基)次膦酸的鹽。

【0034】 作為步驟 Y 中使用的鑭系元素化合物，該些中，較佳為羧酸鹽或磷酸鹽，更佳為羧酸鹽。該些中，進而佳為釹的磷酸鹽或釹的羧酸鹽，尤佳為釹的叔碳酸鹽或釹的 2-乙基己酸鹽等羧酸鹽。

【0035】 為了使鑭系元素化合物可溶化於溶劑中，或者為了長期穩定地貯藏，亦較佳為混合鑭系元素化合物與路易斯鹼或者使鑭

系元素化合物與路易斯鹼反應生成反應生成物。相對於鑭系元素化合物所具有的鑭系元素 1 莫耳，路易斯鹼的使用量較佳為設為 0 莫耳～30 莫耳，更佳為設為 1 莫耳～10 莫耳。作為路易斯鹼的具體例，可列舉：乙醯丙酮、四氫呋喃、吡啶、N,N-二甲基甲醯胺、噻吩、二苯醚、三乙胺、有機磷化合物、一元或二元醇等。再者，於步驟 Y 中，作為鑭系元素化合物，可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0036】 相對於步驟 Y 中使用的 1,3-丁二烯 100 g，步驟 Y 中的鑭系元素化合物的使用比例較佳為設為 0.00001 毫莫耳～1.0 毫莫耳，更佳為設為 0.0001 毫莫耳～0.5 毫莫耳。藉由將鑭系元素化合物的使用比例設為 0.00001 毫莫耳以上，可充分提高聚合活性，就該方面而言較佳。另外，藉由將鑭系元素化合物的使用比例設為 1.0 毫莫耳以下，可抑制觸媒濃度變得過高，可不設置脫灰步驟，就該方面而言較佳。

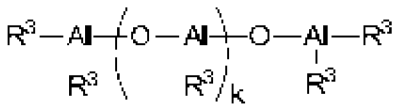
【0037】 步驟 Y 中使用的鑭系元素系觸媒較佳為與鑭系元素化合物一起進而含有有機鋁化合物與鹵素化合物。

【0038】 作為有機鋁化合物，較佳為使用選自由鋁氧烷、烷基鋁化合物及氫化鋁化合物所組成的群組中的至少一種。該些中，尤佳為將選自由烷基鋁化合物及氫化鋁化合物所組成的群組中的至少一種化合物（以下稱為「鋁化合物（L）」）與鋁氧烷組合使用。

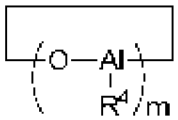
【0039】 作為本步驟中使用的鋁氧烷的較佳的具體例，可列舉下述式（3）所表示的化合物及下述式（4）所表示的化合物。再者，

亦可使用精細化學（Fine Chemicals）, 23, （9）5（1994）, 「美國化學會誌（J.Am.Chem.Soc.）」, 115, 4971（1993）、以及「美國化學會誌（J.Am.Chem.Soc.）」, 117, 6465（1995）中記載的鋁氧烷的締合體。

[化 1]



(3)



(4)

（式（3）及式（4）中，R^3 及 R^4 分別獨立地為碳數 1～20 的一價烴基，k 及 m 分別獨立地為 2 以上的整數。式（3）中的多個 R^3 可彼此相同亦可不同。在 m 為 2 以上的情況下，式（4）中的多個 R^4 可彼此相同亦可不同）

【0040】 作為所述式（3）中的 R^3 及所述式（4）中的 R^4，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、異丁基、第三丁基、己基、異己基、辛基、異辛基等。該些中，較佳為甲基、乙基、異丁基或第三丁基，尤佳為甲基。k 及 m 較佳為 4～100 的整數。

【0041】 作為鋁氧烷的具體例，可列舉：甲基鋁氧烷（以下亦稱為「MAO」）、乙基鋁氧烷、正丙基鋁氧烷、正丁基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、第三丁基鋁氧烷、己基鋁氧烷、異己基鋁氧烷等。該些中，較佳為 MAO。再者，作為鋁氧烷，可單獨使用一種或組合

使用兩種以上。

【0042】 鑭系元素系觸媒中鋁氧烷的使用比例較佳為相對於 1,4 聚合反應中使用的鑭系元素化合物 1 莫耳，鋁氧烷所具有的鋁（Al）的量設為 1 莫耳～500 莫耳的量，更佳為設為 3 莫耳～250 莫耳的量，進而佳為設為 5 莫耳～200 莫耳的量。藉由將鋁氧烷的使用比例設為所述範圍內，無需設置抑制觸媒活性的降低且去除觸媒殘渣的步驟，就該方面而言較佳。

【0043】 作為鋁化合物（L）的具體例，可列舉所述停止步驟的說明中例示的烷基鋁化合物及氫化鋁化合物。再者，作為鋁化合物（L），可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。該些中，鋁化合物（L）較佳為選自由氫化二異丁基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁及氫化二乙基鋁所組成的群組中的至少一種。於製備鑭系元素系觸媒時，鋁化合物（L）的使用比例較佳為相對於 1,4 聚合反應中使用的鑭系元素化合物 1 莫耳，將鋁化合物（L）的合計使用量設為 1 莫耳～700 莫耳，更佳為設為 3 莫耳～500 莫耳。

【0044】 作為鑭系元素系觸媒的一成分使用的鹵素化合物較佳為含氯化合物，更佳為選自由氯化矽化合物及氯化烴化合物所組成的群組中的至少一種。作為所使用的氯化矽化合物，可列舉三甲基矽烷基氯化物、三乙基矽烷基氯化物、二甲基矽烷基二氯化物等。該些中，作為氯化矽化合物，可較佳地使用三甲基矽烷基氯化物。另外，作為氯化烴化合物的具體例，可列舉：甲基氯化物、丁基氯化物、己基氯化物、辛基氯化物、氯仿、二氯甲烷、

亞苄基氯化物等。該些中，較佳為使用甲基氯化物、氯仿或二氯甲烷。

【0045】 於製備鑭系元素系觸媒時，鹵素化合物的使用比例較佳為相對於鑭系元素化合物 1 莫耳，鹵素化合物所具有的鹵素原子的莫耳比（鹵素原子/鑭系元素化合物）為 0.5～3，更佳為 1.0～2.5，進而佳為 1.2～1.8。藉由鹵素原子/鑭系元素化合物的莫耳比為 0.5 以上，可充分提高聚合觸媒活性而較佳。另外，藉由所述莫耳比為 3 以下，可避免鹵素化合物成為觸媒毒，就該方面而言較佳。

【0046】 於步驟 Y 中，1,4 聚合時的反應溫度較佳為設為-30℃～200℃，更佳為設為 0℃～150℃。聚合反應的形式並無特別限制，可使用批次式反應器進行，亦可使用多段連續式反應器等以連續式進行。於使用聚合溶媒進行 1,3-丁二烯的 1,4 聚合反應的情況下，較佳為將溶媒中的單體濃度設為 5 質量%～50 質量%，更佳為設為 7 質量%～35 質量%。再者，就製造 1,4-聚丁二烯的觀點、以及使具有活性末端的 1,4-聚丁二烯不失活的觀點而言，較佳為實施於聚合體系中不混入氧、水或二氧化碳等具有失活作用的化合物的措施。

【0047】 可藉由所述 1,4 聚合反應而獲得具有活性末端的 1,4-聚丁二烯（以下亦稱為「1,4-聚丁二烯（B）」）。所得的 1,4-聚丁二烯（B）的藉由 GPC 所得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量（Mw）較佳為 50,000 以上，更佳為 100,000 以上，尤佳為 150,000 以上。

另外，1,4-聚丁二烯（B）的重量平均分子量（Mw）較佳為 2,000,000 以下，更佳為 1,500,000 以下，尤佳為 1,000,000 以下。若 1,4-聚丁二烯（B）的重量平均分子量未滿 50,000，則存在交聯體的耐磨耗性容易降低的傾向，若超過 2,000,000，則存在橡膠組成物的加工性容易降低的傾向。

【0048】 關於 1,4-聚丁二烯（B），就製造容易性的觀點而言，重量平均分子量（Mw）與數量平均分子量（Mn）的比（Mw/Mn）較佳為 1.1 以上，更佳為 2.0 以上，進而佳為 2.1 以上。另外，1,4-聚丁二烯（B）的 Mw/Mn 較佳為 4.0 以下，更佳為 3.5 以下。若 1,4-聚丁二烯（B）的 Mw/Mn 為 4.0 以下，則可使所得的交聯體的破壞特性及低發熱性更良好，就該方面而言較佳。

【0049】 1,4-聚丁二烯（B）中的順式-1,4 結構的含有率較佳為 70%以上，更佳為 80%以上，進而佳為 89%以上，尤佳為 93%以上。尤其是，若順式-1,4 結構的含有率為 89%以上，則可使使用聚丁二烯組成物所得的交聯體的耐龜裂成長性及耐磨耗性更良好而較佳。根據步驟 Y，作為聚丁二烯組成物，可獲得作為基質成分的 1,4-聚丁二烯（B）與 1,2-間規聚丁二烯的混合物。

【0050】 於藉由步驟 Y 所得的聚丁二烯組成物中，相對於聚丁二烯組成物的總量，1,2-聚丁二烯（A）的含有比例較佳為 5 質量%以上，更佳為 7 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。另外，相對於聚丁二烯組成物的總量，1,2-聚丁二烯（A）的含有比例較佳為 30 質量%以下，更佳為 23 質量%以下，進而佳為 15 質量%以

下。於聚丁二烯組成物中，藉由 1,2-聚丁二烯（A）的含有比例為 5 質量%以上，可充分提高橡膠組成物的加工性，就該方面而言較佳。另外，藉由 1,2-聚丁二烯（A）的含有比例為 30 質量%以下，可充分提高使用橡膠組成物而獲得的交聯體的耐磨耗性，就該方面而言較佳。

【0051】 ＜步驟 Z（改質步驟）＞

於所述步驟 Y 中，可於順式-1,4 聚合反應達到所需的反應轉化率後，依據常規方法立即於聚合體系中添加抗老化劑（例如 2,4-二-第三丁基-對甲酚、4,6-雙(辛硫基甲基)-鄰甲酚等），亦可於添加抗老化劑前使用烷氧基矽烷化合物使 1,4-聚丁二烯（B）的聚合末端改質。藉由所述改質反應，1,4-聚丁二烯（B）的活性末端與烷氧基矽烷化合物反應，可獲得於聚合末端導入含矽基的 1,4-聚丁二烯。即，根據本步驟，可製造含有進行了末端改質的 1,4-聚丁二烯的聚丁二烯組成物。

【0052】 改質步驟中使用的烷氧基矽烷化合物（以下亦稱為「烷氧基矽烷化合物（S）」）較佳為具有至少一個烷氧基矽烷基且可與 1,4-聚丁二烯（B）所具有的活性末端反應的化合物。該些中，就與活性末端的反應性高的方面而言，烷氧基矽烷化合物（S）較佳為具有選自由環氧基、異氰酸酯基、羰基及氰基所組成的群組中的至少一種官能基的烷氧基矽烷化合物。再者，烷氧基矽烷化合物（S）可為部分縮合物，亦可為烷氧基矽烷化合物與部分縮合物的混合物。

【0053】 作為烷氧基矽烷化合物（S）的具體例，含有環氧基的烷氧基矽烷化合物例如可列舉：2-縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、2-縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷、(2-縮水甘油氧基乙基)甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二甲氧基矽烷等；

含有異氰酸酯基的烷氧基矽烷化合物例如可列舉：3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基甲基二乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三異丙氧基矽烷等；

含有羰基的烷氧基矽烷化合物例如可列舉：3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三異丙氧基矽烷等；

含有氰基的烷氧基矽烷化合物例如可列舉：3-氰基丙基三乙氧基矽烷、3-氰基丙基三甲氧基矽烷、3-氰基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-氰基丙基三異丙氧基矽烷等。再者，作為烷氧基矽烷化合物（S），可單獨使用一種或組合使用兩種以上。「(甲基)丙烯醯基」是指包含「丙烯醯基」及「甲基丙烯醯基」。

【0054】 於所述改質反應時，烷氧基矽烷化合物（S）的使用比例相對於所述步驟 Y 中使用的鑭系元素化合物 1 莫耳，較佳為設為 0.01 莫耳以上，更佳為設為 0.1 莫耳以上。若未滿 0.01 莫耳，

則有改質反應的進行不充分，填充劑的分散性無法充分改良之虞。另外，烷氧基矽烷化合物（S）的使用比例相對於所述步驟 Y 中使用的鑭系元素化合物 1 莫耳，較佳為設為 200 莫耳以下，更佳為設為 150 莫耳以下。即便超過 200 莫耳使用，改質反應亦飽和，所使用的部分的成本亦會增加。烷氧基矽烷化合物（S）的添加方法並無特別限制，可列舉：一次性添加的方法、分開地添加的方法、或者連續地添加的方法等。

【0055】 所述改質反應較佳為於溶液中進行。作為溶液，可直接使用藉由所述步驟 Y 而獲得的包含未反應單體的溶液。該情況下，就可實現製造步驟的簡單化的方面而言較佳。另外，改質反應的形式並無特別限制，可使用批次式反應器進行，亦可使用多段連續式反應器或線上混合機等裝置以連續式進行。所述改質反應較佳為於聚合反應結束後任意進行的脫溶媒處理、水處理、熱處理、聚合物分離所需的諸操作等之前進行。

【0056】 所述改質反應的溫度較佳為設為與 1,4-聚丁二烯的聚合溫度相同。具體而言，較佳為設為 20℃～100℃，更佳為設為 40℃～90℃。若溫度過低，則存在聚合物的黏度上升的傾向，若溫度過高，則聚合活性末端容易失活，因此欠佳。改質反應的反應時間較佳為設為 5 分鐘～5 小時，更佳為設為 15 分鐘～1 小時。於本揭示的製造方法中，於未進行改質反應的情況下，在利用步驟 Y 進行的 1,4 聚合結束後且於進行改質反應的情況下，可在改質反應後，根據需要，在脫溶步驟中添加公知的抗老化劑或反應

停止劑。

【0057】 於利用步驟 Z 進行 1,4-聚丁二烯（B）的末端改質的情況下，於改質反應後的脫溶步驟中進而添加與活性末端所導入的烷氧基矽烷化合物(S)的殘基發生縮合反應且被消耗的化合物(以下亦稱為「縮合觸媒」)。作為縮合觸媒的具體例，較佳為添加含有週期表的 4A 族、2B 族、3B 族、4B 族及 5B 族中所含的元素中的至少一種元素的縮合觸媒。藉由添加縮合觸媒，可更有效地促進烷氧基矽烷化合物（S）的殘基的縮合反應，可獲得加工性、低溫特性及耐磨耗性優異的 1,4-聚丁二烯。

【0058】 作為縮合觸媒，較佳為包含選自由鈦、錫、鋯、鉍及鋁所組成的群組中的至少一種元素。作為該些的具體例，含鈦的縮合觸媒例如可列舉四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四第三丁氧基鈦、三丁氧基硬脂酸鈦、三丙氧基乙醯乙酸乙酯鈦等，含錫的縮合觸媒例如可列舉雙(正辛酸酯)錫、雙(2-乙基己酸酯)錫、雙(月桂酸酯)錫等；含鋯的縮合觸媒例如可列舉四乙氧基鋯、四正丙氧基鋯、四第三丁氧基鋯等；含鉍的縮合觸媒例如可列舉三(2-乙基己酸酯)鉍、三(月桂酸酯)鉍等；含鋁的縮合觸媒例如可列舉三乙氧基鋁、三正丙氧基鋁、三異丙氧基鋁、二丁氧基乙醯乙酸乙酯鋁等。

【0059】 藉由自所述獲得的溶液中去除溶媒並分離聚丁二烯，可獲得本揭示的聚丁二烯組成物。為了將聚丁二烯分離，例如可藉由蒸汽汽提（steam stripping）等公知的脫溶媒方法及熱處理等乾

燥的操作來進行。

【0060】 藉由所述製造方法而獲得的聚丁二烯組成物較佳為如下組成物：於作為基質成分的 1,4-聚丁二烯中，相對於 1,4-聚丁二烯與 1,2-聚丁二烯的合計量含有 5 質量%～30 質量%熔點為 60℃～150℃的 1,2-間規聚丁二烯。該情況下，可較佳地用作用以獲得耐龜裂成長性更優異的硫化橡膠的材料。另外，於聚丁二烯組成物中所含的 1,4-聚丁二烯藉由所述步驟 Z 進行末端改質的情況下，可獲得含有在末端導入了烷氧基矽烷化合物(S)的殘基的 1,4-聚丁二烯、以及 1,2-間規聚丁二烯的聚丁二烯組成物。該情況下，所述聚丁二烯組成物作為用以獲得耐龜裂成長性優異且低燃料效率性能更優異的硫化橡膠的材料而較佳。

【0061】 於聚丁二烯組成物中，順式-1,4 鍵的含有率較佳為 55%以上，更佳為 65%以上，進而佳為 75%以上。若順式-1,4 鍵的含有率為 55%以上，則可使所得的交聯體的耐龜裂成長性及耐磨耗性更良好而較佳。另外，聚丁二烯組成物的順式-1,4 鍵的含有率較佳為 95%以下，更佳為 92%以下，進而佳為 90%以下。

【0062】 於聚丁二烯組成物中，1,2 鍵的含有率較佳為 40%以下，更佳為 30%以下，進而佳為 25%以下。另外，聚丁二烯組成物的 1,2 鍵的含有率較佳為 5%以上，更佳為 8%以上。

【0063】 聚丁二烯組成物的孟納黏度（Mooney viscosity）（ML1+4,100℃）較佳為 10 以上，更佳為 20 以上。另外，聚丁二烯組成物的孟納黏度（ML1+4,100℃）較佳為 150 以下，更佳為

100 以下。藉由孟納黏度（ML1+4,100℃）為 10 以上，可充分確保以破壞特性為首的橡膠物性。另外，藉由孟納黏度（ML1+4,100℃）為 150 以下，可使作業性良好且可與各種調配劑一起進行均勻的混煉，就該方面而言較佳。再者，本說明書中，孟納黏度（ML1+4,100℃）是依據 JIS K6300-1:2013 測定所得的值。

【0064】 就製造容易性的觀點而言，所得的聚丁二烯組成物中的重量平均分子量（Mw）與數量平均分子量（Mn）的比（Mw/Mn）較佳為 1.1 以上，更佳為 2.0 以下，進而佳為 2.1 以上。另外，聚丁二烯組成物的 Mw/Mn 較佳為 4.0 以下，更佳為 3.5 以下。藉由聚丁二烯組成物的 Mw/Mn 為 4.0 以下，可使所得的交聯體的破壞特性更良好，就該方面而言較佳。

【0065】 ＜橡膠組成物＞

所述橡膠組成物含有藉由所述製造方法而獲得的聚丁二烯組成物且視需要含有其他成分。以下，對其他成分進行說明。

【0066】 於本發明的橡膠組成物中亦可調配無機填料。作為無機填料，可列舉二氧化矽、碳黑等。作為二氧化矽，可列舉：濕式二氧化矽（含水矽酸）、乾式二氧化矽（矽酸酐）、膠體二氧化矽、沈澱二氧化矽、矽酸鈣、矽酸鋁等。較佳為濕式二氧化矽。

【0067】 作為碳黑，可列舉：GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF 等，但並不特別限定。另外，於橡膠組成物中，除二氧化矽、碳黑以外，亦可調配黏土、碳酸鈣等各種增強性填充劑作為無機填料。相對於橡膠組成物中所含的橡膠成分的整體量 100 質量份，橡膠

組成物中的無機填料的含有比例較佳為 25 質量份～130 質量份，更佳為 30 質量份～110 質量份。

【0068】 於橡膠組成物中通常含有交聯劑。作為交聯劑，可列舉硫、鹵化硫、有機過氧化物、醌二肟類、有機多元胺化合物、具有羥甲基的烷基苯酚樹脂等，通常使用硫。相對於橡膠組成物中所含的橡膠成分的合計量 100 質量份，硫的調配量較佳為 0.1 質量份～5 質量份，更佳為 0.5 質量份～3 質量份。

【0069】 於橡膠組成物中亦可調配與聚丁二烯不同的其他橡膠成分。所述其他橡膠成分的種類並無特別限定，可列舉：苯乙烯丁二烯橡膠（Styrene Butadiene Rubber，SBR）、天然橡膠（natural rubber，NR）、異戊二烯橡膠（isoprene rubber，IR）、苯乙烯異戊二烯共聚物橡膠、丁二烯異戊二烯共聚物橡膠等。就充分獲得其他橡膠成分的調配所引起的低燃料效率性能等改善效果的觀點而言，相對於橡膠組成物中所含的聚合物成分的合計量 100 質量份，其他橡膠成分的調配量較佳為 5 質量份以上，更佳為 10 質量份以上。另外，就藉由聚丁二烯組成物的調配而獲得耐龜裂成長性得到充分改善的交聯體的觀點而言，相對於橡膠組成物中所含的聚合物成分的合計量 100 質量份，其他橡膠成分的調配量較佳為 60 質量份以下，更佳為 50 質量份以下。

【0070】 於橡膠組成物中，除所述成分以外，亦可調配例如抗老化劑、鋅華、硬脂酸、軟化劑、硫化促進劑、矽烷偶合劑、增容劑、硫化助劑、製程油、加工助劑、防焦劑等於橡膠組成物中一

般所使用的各種添加劑。該些的調配比例可於不損及本揭示的效果的範圍內，根據各種成分來適宜選擇。

【0071】 ＜交聯體＞

本揭示的橡膠組成物除聚合物成分及無機填料以外，使用開放式混練機（例如輥）、密閉式混練機（例如班布瑞混練機（banbury mixer））等混練機來對視需要而調配的成分進行混練，於成形加工後進行交聯（硫化），藉此可作為交聯體而應用於各種橡膠製品。具體而言，例如可應用於輪胎胎面（tire tread）、胎面基部（under tread）、構架（carcass）、胎側、胎唇部（bead part）等輪胎用途；襯墊、墊圈（gasket）、密封條（weather strip）、O型圈等密封材；汽車、船舶、飛機、鐵道等各種車輛用的內外包裝表皮材；建築材料；產業機械用或設備用等防振橡膠類；隔板（diaphragm）、輥、散熱器軟管（radiator hose）、空氣軟管（air hose）等各種軟管及軟管套（hose cover）類；動力傳動用帶等帶類；襯里；防塵罩（dust boot）；醫療用機器材料；護舷材（fender）；電線用絕緣材料；其他工業品等用途。

【0072】 根據所述聚丁二烯組成物，可製造耐龜裂成長性優異且低燃料效率性能及剛性優異的交聯體。因此，所述聚丁二烯組成物可尤佳地用作輪胎的胎面及胎側用的材料。輪胎的製造可依據常規方法來進行。例如，利用混練機將含有橡膠成分及視需要調配的成分的橡膠組成物混合，並依據常規方法將形成為片狀者配置於規定位置並加以硫化成形，藉此形成胎面橡膠或胎側橡膠，

從而獲得充氣輪胎。

[實施例]

【0073】 以下，基於實施例進行具體說明，但本揭示並不限定於該些實施例。再者，實施例、比較例中的「份」及「%」若無特別說明，則為質量基準。以下示出聚合物的各種物性值的測定方法。

【0074】 [孟納黏度]：依據 JISK6300-1:2013，使用 L 轉子，在預熱 1 分鐘，轉子作動時間 4 分鐘、溫度 100℃的條件下測定。

[分子量分佈]：使用凝膠滲透層析儀（商品名：威斯克泰（VISCOTEK）GPCmax、馬爾文（Malvern）公司製造），使用示差折射計作為檢測器，於以下條件下測定，作為標準聚苯乙烯換算值而計算出。

管柱：商品名「GMHHR-H」（東曹（Tosoh）公司製造）兩根、管柱溫度：38℃

移動相：四氫呋喃、流速：1.0 ml/分鐘

樣品濃度：10 mg/20 ml

【0075】 [順式-1,4 鍵含量及 1,2-乙烯基鍵含量]：使用紅外分光光度計（商品名：FT/IR-4100 系列、分光（Jasco）公司製造），使用 ZnSe 稜鏡，測定波數 1000 cm^{-1}～600 cm^{-1}。

[1,2-聚丁二烯含有率]：依據以下的計算式（1）～（4），計算出 1,2-間規聚丁二烯的含有率 α。再者，計算式（1）～（4）中的略稱為以下含義。

Q1：1,3-丁二烯（間規-1,2 聚合用）投入量

Q2：1,2-聚丁二烯生成量

Q3：1,2 聚合中的未反應 1,3-丁二烯量

Q4：1,3-丁二烯（順式-1,4 聚合用）投入量

Q5：1,4-聚丁二烯生成量

Q2=Q1×（間規-1,2 聚合的反應轉化率）…（1）

Q3=Q1-Q2…（2）

Q5=（Q3+Q4）×（順式-1,4 聚合的反應轉化率）…（3）

含有率 α=（Q2÷（Q2+Q5））×100…（4）

【0076】 1.聚丁二烯橡膠的製造及評價

[實施例 1]

將環己烷 1.5 kg、1,3-丁二烯 50 g 投入經氮置換的 3 L 高壓釜中。除此以外，藉由混合含有 0.02 毫莫耳氯化鈷的二氯化物溶液、含有 0.04 毫莫耳二苯基環己基膦的二氯化物溶液、及含有 0.6 毫莫耳甲基鋁氧烷（MAO）的甲苯溶液，在 30℃下反應 60 分鐘而製備觸媒組成物 A。將所述觸媒組成物 A 投入所述高壓釜中，在 30℃下反應 1 小時（間規-1,2 聚合），獲得聚合物溶液。再者，投入的 1,3-丁二烯的反應轉化率約為 75%。然後，為了停止聚合反應，將含有 0.2 毫莫耳氫化二異丁基鋁的甲苯溶液投入所述高壓釜中，攪拌 15 分鐘。

【0077】 接著，向所得的聚合物溶液中投入 1,3-丁二烯 250 g。另外，藉由使 1,3-丁二烯 4.5 毫莫耳與含有 0.037 毫莫耳的叔碳酸釹（$Nd(ver)_3$）的環己烷溶液、含有 1.2 毫莫耳的 MAO 的甲苯溶

液、含有 2.86 毫莫耳的氫化二異丁基鋁的甲苯溶液、以及含有 0.045 毫莫耳的三甲基矽烷基氯化物（Me_3SiCl）的甲苯溶液於 30℃下反應 60 分鐘而製備觸媒組成物 B。將所述觸媒組成物 B 投入所述高壓釜中，在 70℃下反應 1 小時（順式-1,4 聚合），獲得聚合物溶液。再者，投入的 1,3-丁二烯的反應轉化率大致為 100%。

【0078】 繼而，為了測定藉由所述反應而獲得的聚丁二烯橡膠的各種物性值，從所述聚合物溶液中抽取 200 g 聚合物溶液，向抽取的聚合物溶液中添加含有 2,4-二-第三丁基-對甲酚 1.5 g 的甲苯溶液，使聚合反應停止。然後，藉由蒸汽汽提進行脫溶媒，利用 110℃的輥進行乾燥。將所得的乾燥物作為聚丁二烯橡膠 P。測定聚丁二烯橡膠 P 的各種物性值，結果 1,2-聚丁二烯含有率為 11%，1,2-聚丁二烯熔點為 137℃，1,2-聚丁二烯重量平均分子量（Mw）為 140,000，孟納黏度（ML1+4,100℃）為 57，分子量分佈（Mw/Mn）為 3.14，順式-1,4 鍵的含有率為 87.6%，1,2-乙烯基鍵的含有率為 11.1%。

【0079】 [實施例 2 及比較例 1]

實施例 1 中 1,2 聚合的聚合配方如下述表 1 所示，順式-1,4 聚合的聚合配方如下述表 2 所記載，除該方面以外，進行與實施例 1 同樣的操作，分別獲得聚丁二烯橡膠 Q、聚丁二烯橡膠 R。另外，所得的聚丁二烯橡膠 Q、聚丁二烯橡膠 R 的各物性值的測定結果如下述表 3 所示。再者，表 3 中，比較例 2 表示市售品的聚丁二烯橡膠（商品名「BR01」、JSR 公司製造）的測定結果。

【0080】 [表 1]

	環己烷[kg]	1,3-丁二烯[kg]	觸媒組成物 A						反應停止劑	
			鈷化合物		膦化合物		鋁氧烷			
			種類	調配量[mmol]	種類	調配量[mmol]	種類	調配量[mmol]	種類	調配量[mmol]
實施例 1	1.5	0.05	$CoCl_2$	0.02	PCH	0.04	MAO	0.60	AlBuH	0.2
實施例 2	1.5	0.05	$CoCl_2$	0.02	PCH	0.04	MAO	0.64	AlBuH	0.2
比較例 1	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0081】 [表 2]

	追加1,3-丁二烯[kg]	觸媒組成物 B								
		鑭系元素化合物		鋁氧烷		鋁化合物（L）		鹵素化合物		1,3-丁二烯
		種類	調配量[mmol]	種類	調配量[mmol]	種類	調配量[mmol]	種類	調配量[mmol]	調配量[mmol]
實施例 1	0.25	NdVer	0.037	MAO	1.20	AlBuH	2.86	MeSiCl	0.045	4.5
實施例 2	0.25	NdVer	0.037	MAO	1.20	AlBuH	2.86	MeSiCl	0.045	4.5
比較例 1	0.3	NdVer	0.043	MAO	1.37	-	3.09	MeSiCl	0.051	5.1
比較例 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0082】 表 1 及表 2 中的略稱為以下含義。

$CoCl_2$：氯化鈷

PCH：二苯基環己基膦

AlBuH：氫化二異丁基鋁

NdVer：叔碳酸釹

MeSiCl：三甲基矽烷基氯化物

【0083】 [表 3]

	名稱	1,2-聚丁二烯含量[%]	1,2-聚丁二烯熔點[℃]	1,2-聚丁二烯 Mw	孟納黏度 ML1+4,100℃	Mw/Mn	順式-1,4鍵[%]	1,2-乙烯基鍵[%]
實施例 1	P	11	137	140000	57	3.14	87.6	11.1
實施例 2	Q	17	137	140000	58	3.43	83.2	16.7
比較例 1	R	-	-	-	50	2.31	99.1	0.2
比較例 2	BR01	-	-	-	40	-	97.7	1.6

【0084】 [實施例 3]

為了獲得含有 1,4-聚丁二烯的改質體的聚丁二烯橡膠（以下記為「改質聚丁二烯橡膠」），對實施例 1 的剩餘的聚合物溶液進行以下處理。於溫度保持在 70℃的聚合物溶液中添加含有 1.62 毫莫耳 3-縮水甘油氧基丙基(二甲氧基)甲基矽烷（以下記為「GOPDMS」）的甲苯溶液，反應 30 分鐘，獲得反應溶液。然後，向所述反應溶液中添加含有 2,4-二-第三丁基對甲酚 1.5 g 的甲苯溶液，獲得改質聚合物溶液（產量：1.6 kg）。接著，向該改質聚合物溶液中添加利用氫氧化鈉調整為 pH10 的水溶液 5 L，在 110℃下進行 1 小時的脫溶媒與縮合反應。然後，利用 110℃的輥進行乾燥，將所得的乾燥物作為改質聚丁二烯橡膠 S。改質聚丁二烯橡膠 S 的孟納黏度的測定結果如下述表 4 所示。

【0085】 [實施例 4 及比較例 3]

實施例 3 中，除了分別使用實施例 2、比較例 1 的聚合物溶液代替使用實施例 1 的聚合物溶液的方面，以及將 GOPDMS 的使用量變更為下述表 4 所述的方面以外，進行與實施例 3 同樣的操

作，分別獲得改質聚丁二烯橡膠 T、改質聚丁二烯橡膠 U。所得的改質聚丁二烯橡膠 T、改質聚丁二烯橡膠 U 的孟納黏度的測定結果如下述表 4 所示。再者，表 4 中，比較例 4 中，使用市售品的聚丁二烯橡膠（商品名「BR01」、JSR 公司製造）。

【0086】 [表 4]

	名稱	改質反應劑		孟納黏度 ML1+4,100℃
		烷氧基硅烷化合物		
		種類	調配量[mmol]	
實施例 3	S	GOPDMS	1.62	63
實施例 4	T	GOPDMS	1.62	66
比較例 3	U	GOPDMS	1.85	65
比較例 4	BR01	-	-	45

【0087】 2.碳黑調配橡膠組成物的製備及評價

[實施例 5]

相對於含有 60%實施例 3 的改質聚丁二烯橡膠 S、40%天然橡膠的橡膠成分 100 份，調配碳黑（商品名「橡膠用碳黑（DIABLACK）N339」，三菱化學公司製造）60 份、T-DAE 製程油 10 份、硬脂酸 2 份、作為抗老化劑的 N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-對苯二胺（商品名「諾克拉克（Nocrac）6C」，大內新興化學工業公司製造）1 份、氧化鋅 3 份、作為硫化促進劑的 CZ（商品名「諾庫塞拉（Nocceler）CZ-G」，大內新興化學工業公司製造）1 份及硫 1.2 份，使用磨塑機（plastomill）進行混煉，藉此獲得碳黑調配橡膠組成物。然後，將所述碳黑調配橡膠組成物在 160℃、

12 分鐘的條件下硫化，藉此獲得碳黑調配硫化橡膠。藉由以下所示的評價方法（1）～（3）進行所得的碳黑調配硫化橡膠的諸特性的評價。將調配配方及評價結果示於下述表 5 中。

【0088】 （1）耐龜裂成長性

將所得的橡膠組成物藉由壓延加工而成型為片狀後，使用硫化壓製機在 160℃下進行規定時間硫化處理，藉此製作包含厚度為 2 mm 的交聯橡膠的片材。藉由對所得的片材實施沖裁加工，製作包含美國試驗材料學會（American Society for Testing Material，ASTM）D638 中記載的 IV 型的啞鈴的試驗片。此時，以啞鈴的長度方向成為片材的紋理方向的方式對片材實施沖裁加工，且在啞鈴的長度方向的中央位置形成向反紋理方向延伸的龜裂。

對於所得的試驗片，在伸長率為 100%、測定溫度為 23℃、轉速為 300 cpm 的條件下進行定伸長疲勞試驗，測定試驗片斷裂為止的循環數。以將比較例 6 設為 100 的指數表示，數值越大，則表示耐龜裂成長性越良好。

（2）剛性（M300）

將硫化橡膠作為測定用試樣，依據 JIS K6251:2010 進行拉伸試驗。使用啞鈴狀 3 號形作為試驗樣品，於室溫下測定 300%伸長時的拉伸應力（M300）。以將比較例 2 設為 100 的指數表示，數值越大，則表示剛性越良好。

（3）低燃料效率性（50℃ tanδ）

將硫化橡膠作為測定用試樣，使用 ARES-RDA（TA 儀器（TA

Instruments）公司製造），於剪切應變為 1.0%、角速度為 100 弧度每秒、50℃的條件下進行測定。以將比較例 2 設為 100 的指數表示，數值越大，則表示能量損失越小，低遲滯損失特性越良好。

【0089】 [實施例 6、比較例 5～比較例 8]

除了將調配配方變更為下述表 5 所示的配方的方面以外，與實施例 5 同樣地進行混煉，藉此獲得碳黑調配橡膠組成物。另外，使用所得的碳黑調配橡膠組成物，與實施例 5 同樣地製造碳黑調配硫化橡膠，進行物性評價。將該些結果示於下述表 5 中。再者，下述表 5 中，聚丁二烯的略稱為以下含義。

S：實施例 3 的改質聚丁二烯橡膠 S

T：實施例 4 的改質聚丁二烯橡膠 T

U：比較例 3 的改質聚丁二烯橡膠 U

BR01：商品名「BR01」，JSR 公司製造的丁二烯橡膠

RB840：商品名「RB840」，JSR 公司製造的 1,2-聚丁二烯

VCR412：商品名「VCR412」，宇部興產公司製造的乙烯基·順式-聚丁二烯（1,2-聚丁二烯含量 12.0 質量%）

【0090】 [表 5]

		實施例 5	實施例 6	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
調配配方		調配量（質量份）					
聚丁二烯	S	60	-	-	-	-	-
	T	-	60	-	-	-	-
	U	-	-	60	-	54	-
	BR01	-	-	-	60	-	-
	RB840	-	-	-	-	6	-
	VCR412	-	-	-	-	-	60
天然橡膠		40	40	40	40	40	40
碳黑		60	60	60	60	60	60
製程油		10	10	10	10	10	10
硬脂酸		2	2	2	2	2	2
抗老化劑		1	1	1	1	1	1
氧化鋅		3	3	3	3	3	3
硫化促進劑		1	1	1	1	1	1
硫		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評價							
耐龜裂成長性		330	278	62	100	77	71
M300		130	130	107	100	126	147
低燃料效率性		124	121	120	100	124	91

【0091】 如表 5 所示，實施例 5、實施例 6 的碳黑調配硫化橡膠在剛性、低燃料效率性及耐龜裂成長性方面，與比較例 5、比較例 6 的硫化橡膠相比，獲得了良好的評價結果。另外，與比較例 7 相比，實施例 5、實施例 6 的碳黑調配硫化橡膠的耐龜裂成長性優異，若與比較例 8 相比，則低燃料效率性及耐龜裂成長性優異。尤其是關於耐龜裂成長性，在實施例 5 中是比較例 5 的約 5.3 倍、比較例 6 的 3.3 倍、比較例 7 的約 4.3 倍、比較例 8 的約 4.6 倍，在實施例 6 中是比較例 5 的約 4.4 倍、比較例 6 的約 2.7 倍、比較例 7 的約 3.6 倍、比較例 8 的約 3.9 倍，明顯得到改善。

【0092】 根據以上情況，明確了根據本揭示的聚丁二烯橡膠組成物的製造方法，可獲得剛性優異且低燃料效率性及耐龜裂成長性優異的硫化橡膠。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種聚丁二烯組成物的製造方法，包括在 1,2-聚丁二烯與鑭系元素系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合的步驟 Y。

【請求項 2】如請求項 1 所述的聚丁二烯組成物的製造方法，進而包括在鈷系觸媒的存在下對 1,3-丁二烯進行聚合而獲得所述 1,2-聚丁二烯的步驟 X。

【請求項 3】如請求項 2 所述的聚丁二烯組成物的製造方法，其中於所述步驟 X 中，添加有機鋁化合物並停止聚合。

【請求項 4】如請求項 2 所述的聚丁二烯組成物的製造方法，其中所述步驟 Y 是於藉由所述步驟 X 而獲得的反應混合物中添加所述鑭系元素系觸媒來對 1,3-丁二烯進行聚合的步驟。

【請求項 5】如請求項 2 所述的聚丁二烯組成物的製造方法，其中所述鈷系觸媒含有鈷化合物、膦化合物及有機鋁化合物。

【請求項 6】如請求項 1 所述的聚丁二烯組成物的製造方法，其中所述 1,2-聚丁二烯為 1,2-間規聚丁二烯。

【請求項 7】如請求項 1 所述的聚丁二烯組成物的製造方法，其中所述鑭系元素系觸媒含有鑭系元素化合物、有機鋁化合物及鹵素化合物。

【請求項 8】如請求項 1 所述的聚丁二烯組成物的製造方法，其中所述步驟 Y 為獲得具有活性末端的 1,4-聚丁二烯的步驟，

進而包括使所述 1,4-聚丁二烯所具有的活性末端與烷氧基矽烷化合物反應的步驟 Z。

【請求項 9】如請求項 1 所述的聚丁二烯組成物的製造方法，其中於藉由所述步驟 Y 而獲得的聚丁二烯組成物中含有 5 質量%～30 質量%所述 1,2-聚丁二烯。