



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111164109 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 11

(21) 申请号 201880062614.9
 (22) 申请日 2018.10.30
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111164109 A
 (43) 申请公布日 2020.05.15
 (30) 优先权数据
 10-2017-0142547 2017.10.30 KR
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.03.26
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2018/012960 2018.10.30
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/088634 KO 2019.05.09
 (73) 专利权人 株式会社LG化学
 地址 韩国首尔
 (72) 发明人 吴庆焕 田喜晶 金水火 安贞宪
 柳进淑 姜锡鍊

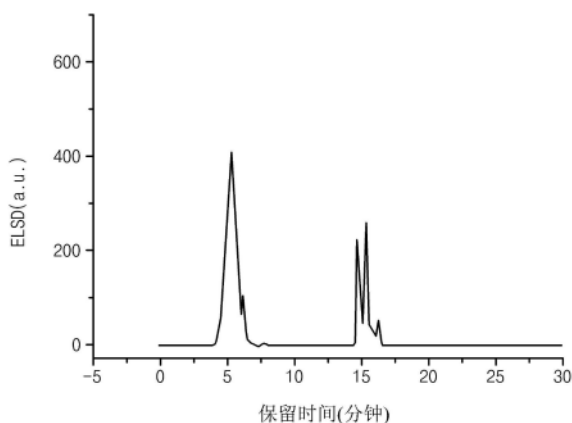
(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
 专利代理师 李静 张云志
 (51) Int.Cl.
 C08F 4/54 (2006.01)
 C08F 2/38 (2006.01)
 C08F 8/00 (2006.01)
 C08F 36/04 (2006.01)
 (56) 对比文件
 EP 0375421 A1, 1990.06.27
 US 2017073443 A1, 2017.03.16
 WO 9305083 A1, 1993.03.18
 RU 2139298 C1, 1999.10.10
 US 2017275391 A1, 2017.09.28
 JP 2001139634 A, 2001.05.22
 CN 107207654 A, 2017.09.26
 CN 101283024 A, 2008.10.08
 审查员 许晓丹
 权利要求书1页 说明书21页 附图3页

(54) 发明名称

用于使共轭二烯聚合的催化剂的制备方法、催化剂和使用其制备共轭二烯类聚合物的方法

(57) 摘要

本发明提供一种催化剂的制备方法、催化剂和使用所述催化剂制备共轭二烯类聚合物的方法,通过含有镧系稀土元素的化合物、烷化剂化合物和卤素化合物与共轭二烯类单体预形成,然后在特定温度下老化特定时间来制备催化剂,该催化剂表现出优异的催化活性和聚合反应性,并且可用于制备具有优异的改性比和改善的配混性能的共轭二烯类聚合物。



1. 一种共轭二烯类聚合物的制备方法,该制备方法包括:

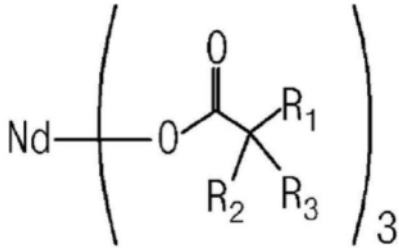
步骤1:制备催化剂,包括通过在溶剂的存在下混合含有镧系稀土元素的化合物、烷化剂化合物和卤素化合物来制备催化剂组合物(S1);向所述催化剂组合物中添加共轭二烯类单体并且预形成(S2);和在-8℃至-12℃的温度下老化17小时至20小时(S3),

步骤2:在所述催化剂的存在下使共轭二烯类单体聚合,和

添加改性剂并且进行改性反应,

其中,所述含有镧系稀土元素的化合物包括由下面式1表示的钕化合物:

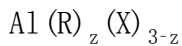
[式1]



在式1中, R_1 至 R_3 各自独立地是氢原子或者1至12个碳原子的直链或支链烷基,

其中,所述烷化剂化合物包括由下面式2表示的有机铝化合物:

[式2]



在式2中,

R 各自独立地是烃基;或在烃基中包含选自氮原子、氧原子、硼原子、硅原子、硫原子和磷原子中的至少一个杂原子的杂烃基,

X 各自独立地选自氢原子、卤素基团、羧基、烷氧基和芳氧基,

z 是1至3的整数,

其中,所述卤素化合物包括选自双原子卤素、卤间化合物、有机卤化物、非金属卤化物、金属卤化物中的任意一种,和它们的混合物,

所述双原子卤素包括氟、氯、溴或碘,所述卤间化合物包括一氯化碘、一溴化碘、三氯化碘、五氟化碘、一氟化碘、三氟化碘。

2. 根据权利要求1所述的共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,所述老化步骤在氮气(N_2)条件下进行。

3. 根据权利要求1所述的共轭二烯类聚合物的制备方法,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者2至8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。

4. 根据权利要求1所述的共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,所述混合步骤在10℃至30℃下进行。

5. 根据权利要求1所述的共轭二烯类聚合物的制备方法,其中,相对于1摩尔的所述含有镧系稀土元素的化合物,使用5摩尔至20摩尔的所述烷化剂化合物、2摩尔至6摩尔的所述卤素化合物和100摩尔至1,000摩尔的所述溶剂。

用于使共轭二烯聚合的催化剂的制备方法、催化剂和使用其 制备共轭二烯类聚合物的方法

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求基于2017年10月30日提交的韩国专利申请No.10-2017-0142547的优先权的权益,该申请的全部内容通过引用并入本说明书中。

[0003] 本发明涉及一种用于使共轭二烯聚合的催化剂的制备方法、催化剂和使用该催化剂制备共轭二烯类聚合物的方法。

背景技术

[0004] 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。作为实现这一要求的方法,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放热性能的方法。然而,无机填料在橡胶组合物中的分散不理想,并且引起降低橡胶组合物的整体物理性能如耐磨性、抗裂性和加工性能的缺点。

[0005] 为了解决这些缺点,已经开发一种使用具有能够与无机填料相互作用的官能团的有机锂改性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提高橡胶组合物中的诸如二氧化硅和炭黑的无机填料的分散性的方法。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。

[0006] 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,则可以确保低放热性能,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。

[0007] 作为另一方法,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,已经开发使用特定偶联剂或改性剂改性活化活性末端的方法。然而,在通常已知的包含镧系稀土元素化合物的催化剂中,催化剂的活性低并且其效率低,由此得到的聚合物的活性末端的活性弱,并且末端的改性比低,因此,橡胶组合物的物理性能的改善效果不显著。

[0008] (专利文献1) JP 5340556 B2 (2013.08.16)

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 设计本发明以解决常规技术的上述问题,并且本发明的一个目的是提供一种具有高催化活性的催化剂的制备方法,以通过使用所述催化剂生产具有提高的配混性能和高的改性比的共轭二烯类聚合物。

[0011] 另外,本发明的另一目的是提供一种通过上述催化剂的制备方法制备的催化剂,和使用该催化剂制备共轭二烯类聚合物的方法。

[0012] 另外,本发明的另一目的是提供一种通过上述共轭二烯类聚合物的制备方法制备并且具有提高的配混性能和高的改性比的共轭二烯类聚合物。

[0013] 技术方案

[0014] 为了解决上述任务,本发明提供一种用于使共轭二烯聚合的催化剂的制备方法,包括:通过在溶剂的存在下混合含有镧系稀土元素的化合物、烷化剂化合物、卤素化合物和共轭二烯类单体来制备催化剂组合物(S1);预形成所述催化剂组合物(S2);和将预形成的催化剂在-1°C至-15°C的温度下老化3小时至98小时(S3)。

[0015] 另外,根据本发明的另一实施方案,提供一种共轭二烯类聚合物的制备方法,包括在催化剂的存在下使共轭二烯类单体聚合的步骤,其中,所述催化剂通过在溶剂的存在下预形成包含含有镧系稀土元素的化合物、烷化剂化合物、卤素化合物和共轭二烯类单体的催化剂组合物,并且在-1°C至-15°C下老化3小时至98小时来制备。

[0016] 有益效果

[0017] 在根据本发明的用于使共轭二烯聚合的催化剂的制备方法中,通过在-1°C至-15°C的温度下进行老化处理3小时至98小时,可以制备具有高活性的催化剂,如果应用于橡胶组合物,则通过使用所述催化剂制备的聚合物的配混性能,如300%模量和由Tan δ 表示的粘弹性能可以优异,并且可以提高聚合物的改性比。

附图说明

[0018] 图1是示出本发明的实施例1的色谱图的图;

[0019] 图2是示出本发明的实施例2的色谱图的图;

[0020] 图3是示出本发明的实施例3的色谱图的图;

[0021] 图4是示出本发明的比较例1的色谱图的图;

[0022] 图5是示出本发明的参考例1的色谱图的图。

具体实施方式

[0023] 下文中,将更详细地描述本发明以便帮助理解本发明。

[0024] 应当理解的是,本说明书和权利要求书中所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概念以最好地说明发明的原则,理解为具有与它们在发明的技术思想的含义一致的含义。

[0025] 本公开中使用的术语“预形成”指用于使共轭二烯聚合的催化剂组合物中的预聚合。具体地,如果包含含有镧系稀土元素的化合物、包含铝化合物的烷化剂和卤素化合物的用于使共轭二烯聚合的催化剂组合物包含二异丁基氢化铝(下文称为DIBALH)作为所述铝化合物,则一起包含少量的单体如丁二烯来降低产生各种催化活性物质的可能性。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,并且将该工艺称为预形成。

[0026] 另外,本公开中的术语“用于使共轭二烯聚合的催化剂”是用于制备共轭二烯类聚合物的催化剂,并且是指用于制备共轭二烯类聚合物的催化剂。

[0027] 另外,本公开中使用的术语“预混合”指催化剂组合物中各个构成成分不聚合的均匀混合状态。

[0028] 另外,本公开中使用的术语“催化剂组合物”指构成成分的简单混合物、由物理或

化学吸引引起的各种复合物,或构成成分的化学反应产物。

[0029] 根据本发明的一个实施方案,提供一种用于使共轭二烯聚合的催化剂的制备方法,包括:通过混合含有镧系稀土元素的化合物、烷化剂化合物和卤素化合物来制备催化剂组合物(S1);向所述催化剂组合物中添加共轭二烯类单体并且预形成(S2);和将预形成的催化剂在-1°C至-15°C的温度下老化3小时至98小时(S3)。

[0030] 在根据本发明的一个实施方案的用于使共轭二烯聚合的催化剂的制备方法中,步骤S1中的催化剂组合物包含(a)含有镧系稀土元素的化合物、(b)烷化剂和(c)卤素化合物。

[0031] 下文中,将详细描述各个成分。

[0032] (a)含有镧系稀土元素的化合物

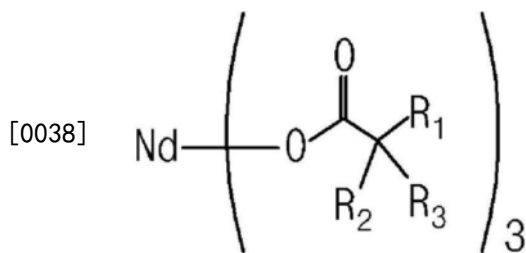
[0033] 在根据本发明的一个实施方案的用于使共轭二烯聚合的催化剂组合物中,含有镧系稀土元素的化合物通过烷化剂活化以产生用于使共轭二烯聚合的催化活性物质。

[0034] 作为所述含有镧系稀土元素的化合物,可以使用任何用于制备常规共轭二烯类聚合物的化合物,而没有具体地限制。具体地,所述含有镧系稀土元素的化合物可以是包含原子序数为57至71的稀土金属如镧、铈、钕、钐和镨中的一种或两种以上的化合物,更具体地,可以使用包含选自铈、镧和钐中的一种或两种以上的化合物。在本说明书中,“含有镧系稀土元素的化合物”可以指与“稀土金属化合物”相同的化合物。

[0035] 另外,所述含有镧系稀土元素的化合物可以是含有稀土金属的羧酸盐(例如,乙酸铈、丙烯酸铈、甲基丙烯酸铈、葡糖酸铈、柠檬酸铈、富马酸铈、乳酸铈、马来酸铈、草酸铈、2-乙基己酸铈、新癸酸铈等);有机磷酸盐(例如,二丁基磷酸铈、二戊基磷酸铈、二己基磷酸铈、二庚基磷酸铈、二辛基磷酸铈、双(1-甲基庚基)磷酸铈、双(2-乙基己基)磷酸铈、二癸基磷酸铈等);有机膦酸盐(例如,丁基膦酸铈、戊基膦酸铈、己基膦酸铈、庚基膦酸铈、辛基膦酸铈、(1-甲基庚基)膦酸铈、(2-乙基己基)膦酸铈、癸基膦酸铈、十二烷基膦酸铈、十八烷基膦酸铈等);有机次膦酸盐(例如,丁基次膦酸铈、戊基次膦酸铈、己基次膦酸铈、庚基次膦酸铈、辛基次膦酸铈、(1-甲基庚基)次膦酸铈、(2-乙基己基)次膦酸铈等);氨基甲酸盐(例如,二甲基氨基甲酸铈、二乙基氨基甲酸铈、二异丙基氨基甲酸铈、二丁基氨基甲酸铈、二苄基氨基甲酸铈等);二硫代氨基甲酸盐(例如,二甲基二硫代氨基甲酸铈、二乙基二硫代氨基甲酸铈、二异丙基二硫代氨基甲酸铈、二丁基二硫代氨基甲酸铈等);黄原酸盐(例如,甲基黄原酸铈、乙基黄原酸铈、异丙基黄原酸铈、丁基黄原酸铈、苄基黄原酸铈等);β-二酮盐(例如,乙酰丙酮铈、三氟乙酰丙酮铈、六氟乙酰丙酮铈、苯甲酰基丙酮铈等);醇盐或烯丙基氧化物(例如,甲醇铈、乙醇铈、异丙醇铈、酚铈、壬基酚铈等);卤化物或拟卤化物(例如,氟化铈、氯化铈、溴化铈、碘化铈、氰化铈、氰酸铈、硫氰酸铈、叠氮化铈等);卤氧化物(例如,氟氧化铈、氯氧化铈、溴氧化铈等);或包含一个以上的稀土金属-碳键的有机镧系稀土金属化合物(例如,Cp₃Ln、Cp₂LnR、Cp₂LnCl、CpLnCl₂、CpLn(环辛四烯)、(C₅Me₅)₂LnR、LnR₃、Ln(烯丙基)₃、Ln(烯丙基)₂Cl等,其中,Ln是稀土金属元素,R是上面定义的烃基)等,并且可以包括它们中的任意一种或两种以上的混合物。

[0036] 更具体地,所述含有镧系稀土元素的化合物可以是由下面式1表示的铈化合物:

[0037] [式1]



[0039] 在式1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。

[0040] 具体地, 在式1中, R_1 至 R_3 不可以同时为氢, 更具体地, 所述含有镧系稀土元素的化合物可以是式1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, 可以是式1的钕化合物, 其中, R_1 是直链或支链烷基, 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。

[0041] 如上所述, 如果式1的钕化合物包含羧酸盐配体, 该羧酸盐配体在 α (阿尔法) 位置包含2个以上碳原子的不同长度的烷基作为取代基, 则可以在钕中心金属周围诱导空间变化, 来阻止化合物之间缠结。因此, 抑制低聚并且向活性物质的转化率增加。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, 从而提高向催化活性物质的转化率。

[0042] 更具体地, 所述含有镧系稀土元素的化合物可以是选自Nd (2, 2-二乙基癸酸)₃、Nd (2, 2-二丙基癸酸)₃、Nd (2, 2-二丁基癸酸)₃、Nd (2, 2-二己基癸酸)₃、Nd (2, 2-二辛基癸酸)₃、Nd (2-乙基-2-丙基癸酸)₃、Nd (2-乙基-2-丁基癸酸)₃、Nd (2-乙基-2-己基癸酸)₃、Nd (2-丙基-2-丁基癸酸)₃、Nd (2-丙基-2-己基癸酸)₃、Nd (2-丙基-2-异丙基癸酸)₃、Nd (2-丁基-2-己基癸酸)₃、Nd (2-己基-2-辛基癸酸)₃、Nd (2, 2-二乙基辛酸)₃、Nd (2, 2-二丙基辛酸)₃、Nd (2, 2-二丁基辛酸)₃、Nd (2, 2-二己基辛酸)₃、Nd (2-乙基-2-丙基辛酸)₃、Nd (2-乙基-2-己基辛酸)₃、Nd (2, 2-二乙基壬酸)₃、Nd (2, 2-二丙基壬酸)₃、Nd (2, 2-二丁基壬酸)₃、Nd (2, 2-二己基壬酸)₃、Nd (2-乙基-2-丙基壬酸)₃和Nd (2-乙基-2-己基壬酸)₃中的任意一种, 或它们中的两种以上的混合物。另外, 考虑到在聚合溶剂中的优异溶解性而不担心低聚、向催化活性物质的优异转化率和由此引起的催化活性的提高效果, 所述钕化合物可以是选自Nd (2, 2-二乙基癸酸)₃、Nd (2, 2-二丙基癸酸)₃、Nd (2, 2-二丁基癸酸)₃、Nd (2, 2-二己基癸酸)₃和Nd (2, 2-二辛基癸酸)₃中的任意一种, 或它们中的两种以上的混合物。

[0043] 另外, 所述含有镧系稀土元素的化合物在室温 ($23 \pm 5^\circ\text{C}$) 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浑浊现象的程度。通过表现出这种高溶解度, 可以得到优异的催化活性。

[0044] 所述含有镧系稀土元素的化合物可以以每100g的用于聚合的共轭二烯类单体, 例如, 0.1mmol至0.5mmol, 更具体地, 0.1mmol至0.2mmol的量使用, 并且在所述范围内, 催化活性高, 达到适当的催化剂浓度, 并且不需要单独的脱盐工艺。

[0045] 所述含有镧系稀土元素的化合物可以以与路易斯碱的反应产物类型使用。由于路易斯碱, 反应产物可以得到含有镧系稀土元素的化合物在溶剂中的提高的溶解度, 并且可以得到稳定储存较长时间的效果。所述路易斯碱可以以每1摩尔的稀土元素30摩尔以下或1摩尔至10摩尔的比例使用。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。

[0046] (b) 烷化剂

[0047] 在根据本发明的一个实施方案的用于使共轭二烯聚合的催化剂组合中, 烷化剂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。可以使用用于制备常用二烯类聚合物的任意烷化剂作为所述烷化剂, 而没有具体地限制。

[0048] 具体地, 所述烷化剂可溶于非极性溶剂, 具体地, 非极性烃类溶剂中, 并且可以是包含诸如第1、2或3族中的金属的阳离子金属与碳之间的键的有机金属化合物, 或含硼化合物。更具体地, 所述烷化剂可以是选自有机铝化合物、有机镁化合物和有机锂化合物中的一种或两种以上, 或者它们中的至少两种的混合物。

[0049] 在所述烷化剂中, 所述有机铝化合物可以是, 具体地, 下面式2的化合物:

[0050] [式2]

[0051] $Al(R)_z(X)_{3-z}$

[0052] 在式2中,

[0053] R各自独立地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, 如1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、烯丙基和2至32个碳原子的炔基; 或在烃基结构中含有选自氮原子、氧原子、硼原子、硅原子、硫原子和磷原子中的至少一个杂原子代替碳的杂烃基,

[0054] X各自独立地选自氢原子、卤素基团、羧基、烷氧基和芳氧基,

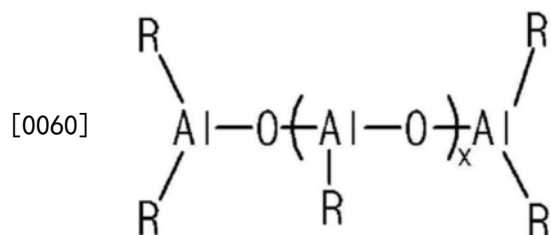
[0055] z是1至3的整数。

[0056] 更具体地, 所述有机铝化合物可以包括: 二烷基氢化铝, 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 (DIBALH)、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、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、苄基正辛基氢化铝、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; 烷基二氢化铝, 如乙基二氢化铝、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。优选地, 可以包括二异丁基氢化铝。

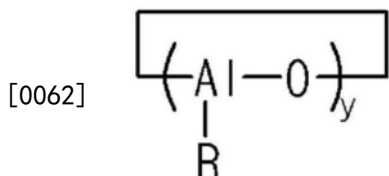
[0057] 另外, 所述有机铝化合物可以包括铝氧烷。

[0058] 所述铝氧烷可以通过使三烷基铝类化合物与水反应来制备, 并且可以具体是由下面式3a表示的直链铝氧烷或由下面式3b表示的环状铝氧烷:

[0059] [式3a]



[0061] [式3b]

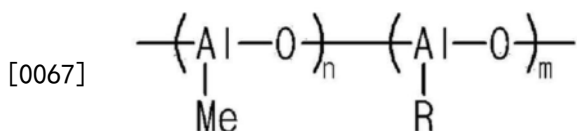


[0063] 在式3a和式3b中,R是通过碳原子与铝原子结合的一价有机基团,并且与上面定义的R相同,x和y可以各自独立地是1以上的整数,具体地,1至100的整数,更具体地,2至50的整数。

[0064] 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。

[0065] 另外,在所述铝氧烷化合物中,所述改性甲基铝氧烷通过用改性剂(R),具体地,2至20个碳原子的烃基取代甲基铝氧烷的甲基而得到,并且具体地,可以由下面式4表示的化合物:

[0066] [式4]



[0068] 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。

[0069] 更具体地,式4中的R可以是2至20个碳原子的直链或支链烷基、3至20个碳原子的环烷基、2至20个碳原子的烯基、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个碳原子的直链或支链烷基,如乙基、异丁基、己基和辛基,还更具体地,可以是异丁基。

[0070] 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50摩尔%至90摩尔%的甲基而得到。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。

[0071] 这种改性甲基铝氧烷可以通过常规方法制备,并且具体地,可以使用三甲基铝和除了三甲基铝之外的烷基铝来制备。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以上的混合物。

[0072] 同时,作为烷化剂的有机镁化合物包含至少一个镁-碳键,并且可以是可溶于非极性溶剂,具体地,非极性烃类溶剂的镁化合物。具体地,所述有机镁化合物可以由下面式5a表示的化合物:

[0073] [式5a]

[0074] $\text{Mg}(\text{R})_2$

[0075] 在式5a中,R各自独立地是一价有机基团并且与上面定义的R相同。

[0076] 更具体地,式5a的有机镁化合物可以是烷基镁化合物,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。

[0077] 另外,所述有机镁化合物可以是由下面式5b表示的化合物:

[0078] [式5b]

[0079] RMgX

[0080] 在式5b中,R是一价有机基团并且与上面定义的R相同,X选自氢原子、卤素基团、羧基、烷氧基和芳氧基。

[0081] 更具体地,式5b的有机镁化合物可以是烷基氢化镁,如甲基氢化镁、乙基氢化镁、丁基氢化镁、己基氢化镁、苯基氢化镁、苄基氢化镁;烷基卤化镁,如甲基氯化镁、乙基氯化镁、丁基氯化镁、己基氯化镁、苯基氯化镁、苄基氯化镁、甲基溴化镁、乙基溴化镁、丁基溴化镁、己基溴化镁、苯基溴化镁、苄基溴化镁;烷基羧酸镁,如甲基己酸镁、乙基己酸镁、丁基己酸镁、己基己酸镁、苯基己酸镁和苄基己酸镁;烷基醇镁,如甲基乙醇镁、乙基乙醇镁、丁基乙醇镁、己基乙醇镁、苯基乙醇镁、苄基乙醇镁;或烷基酚镁,如甲基酚镁、乙基酚镁、丁基酚镁、己基酚镁、苯基酚镁和苄基酚镁。

[0082] 另外,作为所述烷化剂,可以使用作为有机锂化合物的烷基锂 $\text{R}'\text{-Li}$ (在这种情况下, R' 是1至20个碳原子的直链或支链烷基,更具体地,1至8个碳原子的直链烷基)。更具体地,可以使用甲基锂、乙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、异丁基锂、戊基锂、异戊基锂等,并且可以使用它们中的任意一种或至少两种的混合物。

[0083] 在上述化合物中,用于本发明的烷化剂可以具体地是二异丁基氢化铝(DIBALH),它可以在聚合过程中起到分子量控制剂的作用。

[0084] 另外,考虑到可以通过使用在制备催化剂组合物的过程中使用的溶剂体系作为脂肪烃系统的单相溶剂来提高催化活性和反应性,所述烷化剂可以是改性甲基铝氧烷。

[0085] (c) 卤素化合物

[0086] 在根据本发明的一个实施方案的用于使共轭二烯聚合的催化剂组合物中,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常规二烯类聚合物中使用的任意卤化剂而没有具体限制。

[0087] 具体地,所述卤素化合物可以是双原子卤素(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以上的混合物。其中,考虑到催化活性的提高和由此引起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。

[0088] 更具体地,所述双原子卤素可以包括氟、氯、溴或碘。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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(TMSCl)、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、碘甲酸甲酯等。

[0092] 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。

[0093] 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、三氯化镱、五氯化镱、三溴化镱、三溴化铝、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、三碘化镱或二碘化镁。

[0094] 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。

[0095] 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连同所述卤化物来代替所述卤化物。

[0096] 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氟化四芳基硼酸根阴离子。此外,所述含有非配位阴离子的化合物可以包含碳鎓阳离子,如三芳基碳鎓阳离子;铵阳离子,如N,N-二烷基苯铵阳离子,或抗衡阳离子如磷阳离子,连同所述非配位阴离子。更具体地,所述含有非配位阴离子的化合物可以是三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐等。

[0097] 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。

[0098] 根据本发明的一个实施方案的溶剂可以是与构成催化剂的成分没有反应性的非极性溶剂。具体地,5至20个碳原子的直链、支链或环状脂肪烃,如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、异戊烷、异己烷、异辛烷、2,2-二甲基丁烷、环戊烷、环己烷、甲基环

戊烷和甲基环己烷;5至20个碳原子的脂肪烃的混合溶剂,如石油醚、石油精和煤油;或芳香烃类溶剂,如苯、甲苯、乙苯和二甲苯,并且可以使用它们中的任意一种或两种以上的混合物。更具体地,所述非极性溶剂可以是5至20个碳原子的直链、支链或环状脂肪烃或脂肪烃的混合溶剂,更具体地,正己烷、环己烷或它们的混合物。

[0099] 另外,反应溶剂可以根据构成催化剂组合物的物质,具体地,烷化剂的种类适当地选择。

[0100] 具体地,在使用烷基铝氧烷如甲基铝氧烷(MAO)和乙基铝氧烷作为所述烷化剂的情况下,它不易溶解于脂肪烃类溶剂中,并且可以适当地使用芳香烃类溶剂。

[0101] 另外,在使用改性甲基铝氧烷作为所述烷化剂的情况下,可以适当地使用脂肪烃类溶剂。在这种情况下,可以与主要用作聚合溶剂的脂肪烃类溶剂如己烷得到单一溶剂体系,并且可以更有利地进行聚合反应。此外,脂肪烃类溶剂可以促进催化活性,并且由于这种催化活性可以进一步提高反应性。

[0102] 催化剂组合物中的上述构成成分可以通过它们之间的相互作用形成催化活性物质。因此,根据本发明的一个实施方案的催化剂组合物可以在形成共轭二烯类聚合物的聚合过程中包含最佳组合量的所述构成成分,以便表现出更好的催化活性和优异的聚合反应性。

[0103] 具体地,相对于1摩尔的含有镧系稀土元素的化合物,所述催化剂组合物可以包含5摩尔至200摩尔的烷化剂。如果烷化剂的量小于5摩尔,则对含有镧系稀土元素的化合物的活化作用会不显著,如果所述量大于200摩尔,则在聚合物的制备过程中会不容易控制催化反应,并且过量的烷化剂会引起副反应。更具体地,考虑到加工性能的显著提高效果,相对于1摩尔的含有镧系稀土元素的化合物,所述催化剂组合物可以包含5摩尔至20摩尔,更具体地,5摩尔至15摩尔的烷化剂。

[0104] 另外,基于1摩尔的含有镧系稀土元素的化合物,所述催化剂组合物可以包含1摩尔至20摩尔,并且可以具体包含2摩尔至6摩尔的卤素化合物。如果卤素化合物的量小于1摩尔比,则催化活性物质的产生不足,并且催化活性会劣化。如果所述量大于20摩尔比,则不容易控制催化反应,并且过量的卤素化合物会引起副反应。

[0105] 另外,相对于1摩尔的含有镧系稀土元素的化合物,所述催化剂组合物还可以包含20摩尔至20,000摩尔,更具体地,100摩尔至1,000摩尔的溶剂。

[0106] 具有上述构成的催化剂组合物可以通过根据常规方法在溶剂的存在下混合含有镧系稀土元素的化合物、烷化剂化合物和卤素化合物来制备。

[0107] 在这种情况下,为了促进催化活性物质的产生,混合过程可以在0℃至40℃,具体地,10℃至30℃的温度范围内进行,并且可以一起进行热处理以满足上述温度条件。

[0108] 更具体地,所述催化剂组合物可以通过混合含有镧系稀土元素的化合物、烷化剂化合物和溶剂,首先在10℃至30℃的温度下热处理,向由此得到的混合物中添加卤素化合物,并且在10℃至30℃的温度范围内第二热处理来制备。

[0109] 在通过上述制备方法制备的催化剂组合物中,由于构成成分的相互作用而可以产生催化活性物质。

[0110] 在根据本发明的一个实施方案的用于使共轭二烯聚合的催化剂的制备方法中,步骤S2是通过向催化剂组合物中添加共轭二烯类单体进行预形成的步骤。如果进行这种预形

成,则可以提高催化活性,并且可以进一步使由此制备的共轭二烯类聚合物稳定。

[0111] 具体地,可以使用用于制备常规共轭二烯类聚合物的任意共轭二烯类单体而没有具体地限制。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-戊二烯和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以上的混合物。

[0112] 另外,相对于1eq的含有镧系稀土元素的化合物,所述共轭二烯类单体可以具体地以1eq至100eq,更具体地,10eq至30eq的量被包含。

[0113] 根据本发明的一个实施方案的步骤S3是使预形成的催化剂在-1°C至-15°C的温度下老化3小时至98小时的步骤。

[0114] 具体地,步骤S3可以在-5°C至-15°C的温度下进行,更优选地,在-8°C至-12°C的温度下进行。

[0115] 在本发明中,如果步骤S3中的老化温度高于-1°C,则老化温度太高,并且由于催化活性物质的不可逆分解现象,由此制备的催化剂的催化活性和使用制备的催化剂制备的聚合物的改性比会降低。如果老化温度低于-15°C,则老化温度太低并且催化活性物质的老化现象会延迟,并且其效率会降低,因此,考虑到制造成本会不经济,此外,使用所述催化剂由此制备的聚合物的改性比会降低。

[0116] 另外,根据本发明的一个实施方案,步骤S3可以优选进行4小时至96小时,更优选地,10小时至40小时,还更优选地,17小时至20小时。

[0117] 在本发明中,如果步骤S3中的老化时间大于98小时,则老化时间太长并且会出现不可逆的分解现象,并且即使老化时间增加,由此制备的聚合物中的改性比也不能得到进一步增加,并且如果应用于橡胶组合物,则未表现出机械性能如M-300%模量值和由Tan δ 表示的粘弹性能的任何进一步改善效果。因此,不必要的老化时间会增加,从而降低催化剂制备过程中的工艺效率。如果老化时间小于3小时,则老化时间太短,催化活性物质会不充分老化,因此,催化剂的活性降低,并且使用制备的催化剂制备的聚合物的改性比会降低。

[0118] 如上所述,在根据本发明的一个实施方案的用于改性共轭聚合物的催化剂的制备方法中,在制备本发明中的用于使共轭二烯聚合的催化剂的过程中,将预形成的催化剂在-1°C至-15°C的温度下老化3小时至98小时,并且可以制备具有高的活性和优异的聚合反应性的催化剂。因此,可以制备具有高线性度和加工性能、产生大量的催化活性物质、增加可与由此制备的聚合物中的改性剂反应的活性部分,并且具有高改性比的共轭二烯类聚合物。

[0119] 同时,根据本发明的一个实施方案,催化剂的老化可以在氮气(N₂)条件下进行。通过施加稳定的氮气,可以防止在老化工艺的过程中会出现的催化剂的劣化现象,并且可以得到对人体的无害条件。此外,考虑到环境方面,可以抑制有害物质的产生。

[0120] 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中,由于使用通过上述制备方法制备的催化剂制备共轭二烯类聚合物,因此,聚合物中可以与改性剂反应的活性部分会增加,并且改性剂的官能团可以容易地引入到聚合物链的至少一个末端中,因此,聚合物可以实现高改性比。换言之,当与具有相对低的改性比的聚合物相比时,根据本发明的改性共轭二烯类聚合物可以具有显著增加的与填料的亲和性,因此,使用其制造的

模制品,例如,轮胎的拉伸强度、耐磨性和粘弹性性能可以提高。

[0121] 根据本发明的一个实施方案,可以提供一种通过如上所述的催化剂的制备方法制备的用于使共轭二烯聚合的催化剂,并且如果制备共轭二烯类聚合物,则在20℃至90℃的温度范围内经5分钟至60分钟的聚合过程中,催化剂活性程度为800kg[聚合物]/mol[Nd]·h以上,优选地,1000kg[聚合物]/mol[Nd]·h以上,更优选地,2000kg[聚合物]/mol[Nd]·h以上。在本发明中,催化剂活性程度是由含有镧系稀土元素的化合物相对于由此制备的共轭二烯类聚合物的所得总量的加入摩尔比得到的数值。

[0122] 根据本发明的另一实施方案,本发明中提供一种使用所述催化剂制备的共轭二烯类聚合物及其制备方法。

[0123] 换言之,提供一种共轭二烯类聚合物的制备方法,包括:制备用于使共轭二烯聚合的催化剂的步骤(步骤1),包括通过混合含有镧系稀土元素的化合物、烷化剂化合物和卤素化合物来制备催化剂组合物(S1)、向所述催化剂组合物中添加共轭二烯类单体并且预形成(S2)、和在-1℃至-15℃的温度下老化3小时至98小时(S3);以及在所述催化剂的存在下使共轭二烯类单体聚合的步骤(步骤2),以及共轭二烯类聚合物。

[0124] 此处,所述共轭二烯类聚合物的制备方法还可以包括在步骤2之后添加改性剂并且进行改性反应的步骤。

[0125] 除了使用用于使共轭二烯聚合的催化剂,即,在-1℃至-15℃的温度下老化3小时至98小时的催化剂之外,根据制备共轭二烯聚合物的常规方法,通过进行共轭二烯类单体的聚合反应来制备根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物。

[0126] 在这种情况下,聚合反应可以通过自由基聚合进行,并且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,并且也可以通过间歇方法、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反应可以通过将共轭二烯类单体加入到催化剂组合物中并且在有机溶剂中反应来进行。

[0127] 具体地,如果制备通过溶液聚合来进行,则根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物可以通过将共轭二烯类单体加入到在聚合溶剂中的用于聚合的催化剂中并且反应来制备。

[0128] 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以上的混合物。更具体地,所述共轭二烯类单体可以是1,3-丁二烯。

[0129] 另外,考虑到最终制备的共轭二烯聚合物的物理性能,在聚合反应的过程中还可以使用能够与共轭二烯单体共聚合的其它单体。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以上的混合物。基于在聚合反应中使用的单体的总量,其它单体可以以20重量%以下的量使用。

[0130] 在这种情况下,使用所述共轭二烯类单体,使得用于制备共轭二烯类聚合物的非全部量溶解在非极性溶剂中,而是使得全部量的一部分溶解在聚合溶剂中并且聚合,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,两次至四次分批加入。

[0131] 另外,所述聚合溶剂可以是非极性溶剂,并且该溶剂的具体实例可以与用于制备聚合用催化剂的溶剂相同。所述聚合溶剂可以与上述用于制备聚合用催化剂的溶剂相同,或者可以彼此不同。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,10重量%至30重量%。

[0132] 另外,在聚合反应的过程中,还可以使用添加剂,包括分子量控制剂,如三甲基铝、二异丁基氢化铝和三甲基硅烷;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,可以使用通常用于使溶液聚合容易进行的添加剂,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。

[0133] 聚合反应可以在0°C至200°C,更具体地,在20°C至100°C的温度下进行。

[0134] 另外,聚合反应可以在上述温度范围内进行5分钟至3小时,具体地,10分钟至2小时,直至共轭二烯类聚合物的转化率达到100%。

[0135] 由于聚合反应的结果,制得共轭二烯类聚合物。

[0136] 所述共轭二烯类聚合物可以是镧系稀土元素催化的共轭二烯类聚合物,其包含来自包含含有镧系稀土元素的化合物(稀土金属化合物)的催化剂的活性有机金属部分,更具体地,是镧系稀土元素催化的含有1,3-丁二烯单体单元的丁二烯类聚合物,更具体地,是钆催化的含有1,3-丁二烯单体单元的丁二烯类聚合物。此外,所述共轭二烯类聚合物可以是仅由1,3-丁二烯单体构成的聚丁二烯。

[0137] 通过聚合反应制备的共轭二烯类聚合物可以溶解在聚合溶剂中,或者可以以沉淀状态得到。如果聚合物溶解在聚合溶剂中,则可以通过添加包括甲醇或乙醇的低级醇或蒸汽来得到沉淀。因此,根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物的制备方法还可以包括在聚合反应之后对制得的共轭二烯类聚合物进行沉淀和分离工艺。在这种情况下,可以通过常规方法对沉淀的共轭二烯类聚合物进行过滤、分离和干燥工艺。

[0138] 如上所述,在根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物的制备方法中,可以通过在催化剂的制备过程中在-1°C至-15°C的温度下进行老化处理3小时至98小时来制备具有高线性度和加工性能的共轭二烯类聚合物。

[0139] 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,即,具有3.4以下的多分散度(PDI),它是重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比例(Mw/Mn)。如果共轭二烯类聚合物的PDI大于3.4,并且将聚合物应用于橡胶组合物,则机械性能如耐磨性和抗冲击性会劣化。更具体地,考虑到根据多分散度的控制的聚合物的机械性能的显著改善效果,共轭二烯类聚合物的多分散度可以为2.0至3.5,更具体地,2.0至2.5。

[0140] 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,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(Mw)。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(Mn)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并且数均分子量小于100,000g/mol,则硫化产品的弹性会降低,滞后损失会增加,并且耐磨性会劣化。如果重均分子量大于1,200,000g/mol或数均分子量大于700,000g/mol,则加工性能会劣化,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,并且混合和混炼会变得困难,因此,橡胶

组合物的物理性能不会充分改善。在本发明中,重均分子量和数均分子量分别是通过凝胶渗透型色谱法(GPC)分析的聚苯乙烯转换分子量。

[0141] 更具体地,如果应用于橡胶组合物并且考虑到橡胶组合物的机械性能、弹性和加工性能的平衡改善效果,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多分散度、重均分子量和数均分子量。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)为3.4以下,重均分子量(M_w)为300,000g/mol至1,200,000g/mol,数均分子量(M_n)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)为2.0至2.5,重均分子量(M_w)为400,000g/mol至1,000,000g/mol,数均分子量(M_n)为120,000g/mol至500,000g/mol。

[0142] 另外,由于催化剂在其制备过程中经历老化工序,因此,所述共轭二烯类聚合物可以表现出高线性度。通常,随着线性度增加,支化程度会降低,并且溶液粘度会增加。具体地,如果将溶液粘度(SV)除以门尼粘度(MV)以得到数值并且将其校正值称为线性度(SV/MV),则根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物的线性度(SV/MV)可以为1至15,更具体地为3.5至13。

[0143] 另外,所述共轭二烯类聚合物在100°C下的门尼粘度(MV)可以为10至90,具体地,40至80,更具体地,40至70。此外,所述共轭二烯类聚合物的溶液粘度可以为100mPa·s至600mPa·s,具体地,120mPa·s至500mPa·s。

[0144] 在本发明中,门尼粘度可以,例如,使用由Monsanto Co.,Ltd.制造的MV2000E使用大转子以 2 ± 0.02 rpm的转子转速在100°C下测量。在这种情况下,将使用的试样在室温(23 ± 3 °C)下放置30分钟以上,收集 27 ± 3 g的试样并且放入模腔中,然后,可以通过操作压板来测量门尼粘度。此外,在本发明中,溶液粘度(SV)通过用于测量门尼粘度的相同的方法测量,但是在20°C下测量聚合物在5%的甲苯中的粘度。

[0145] 更具体地,考虑到根据控制门尼粘度和溶液粘度的显著改善效果,根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物在100°C下的门尼粘度(MV)可以为40至70,溶液粘度(SV)可以为10mPa·s至600mPa·s,线性度(SV/MV)可以为3至13。

[0146] 另外,如果通过傅立叶变换红外光谱法测量,则根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物在共轭二烯类聚合物中的顺式含量,具体地,顺式-1,4键含量可以为95%以上,更具体地,96%以上。此外,共轭二烯类聚合物中的乙烯基键含量可以为1%以下。如果聚合物中的顺式-1,4键含量如上面描述的那样高,则线性度会增加,并且如果混入橡胶组合物中,则可以提高橡胶组合物的耐磨性和抗裂性。

[0147] 另外,根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物具有假活性性能。因此,聚合物可以通过其末端的改性工艺来改性,以使用诸如与诸如炭黑和二氧化硅的无机填料具有相互作用的基团的官能团进行官能化。在这种情况下,根据本发明的一个实施方案的共轭二烯类聚合物的制备方法还可以包括使用改性剂对于作为聚合反应的结果制得的共轭二烯类聚合物的改性工艺。

[0148] 除了使用根据本发明的共轭二烯类聚合物之外,所述改性工艺可以通过常规改性方法进行。

[0149] 另外,作为所述改性剂,可以使用在与共轭二烯类聚合物反应的过程中能够通过偶合来赋予聚合物官能团或增加分子量的化合物。具体地,可以包含选自氮杂环丙烷基、酮

基、羧基、硫代羧基、碳酸酯基、羧酸酐基、金属羧酸盐、酸卤化物、尿素基、硫脲基、酰胺基、硫代酰胺基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、卤化异氰基、环氧基、硫代环氧基、亚胺基和M-Z键(其中,M选自Sn、Si、Ge和P,Z是卤素原子)中的一个或多个官能团,但是可以不包含使活化有机金属部分失活的活化质子和鎊盐。更具体地,末端改性剂可以是选自烷氧基硅烷、含亚胺的化合物、酯、羧酸酯、酯-羧酸盐金属配合物、烷基酯羧酸盐金属配合物、醛或酮、酰胺、异氰酸酯、异硫氰酸酯、亚胺和环氧化物中的任意一种,或它们中的两种以上的混合物。在一个实施方案中,所述改性剂可以包括1-(三甲基甲硅烷基)哌啶-4-羧酸乙酯或(E)-N,N-二甲基-4-((十一烷基亚氨基)甲基)苯胺。基于1eq的含有镧系稀土元素的化合物,改性剂可以以0.01eq至200eq,更具体地,以0.1eq至150eq的量使用。

[0150] 通过所述改性工艺制备的共轭二烯类聚合物在聚合物中包含,具体地,在其末端的来自改性剂的官能团。具体地,来自改性剂的官能团可以是选自氮杂环丙烷基、酮基、羧基、氰基、硫代羧基、碳酸酯基、羧酸酐基、金属羧酸盐、酸卤化物、尿素基、硫脲基、酰胺基、硫代酰胺基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、卤化异氰基、环氧基、硫代环氧基、亚胺基和M-Z键(其中,M选自Sn、Si、Ge和P,Z是卤素原子)中的任意一种或两种以上。通过包含这种来自改性剂的官能团,可以表现出相对于在制备橡胶组合物的过程中使用的诸如炭黑和二氧化硅的无机填料的良好亲和性,并且可以提高其分散性。因此,可以进一步改善橡胶组合物的物理性能。

[0151] 根据本发明的另一实施方案,提供一种共轭二烯类聚合物,其通过上述制备方法制备并且以10%至50%,更具体地,25%至35%的改性比被改性。此处,“改性比”表示来自通常用作改性剂的化合物的官能团在改性共轭二烯类聚合物中的比例,并且改性比可以使用通过测量未改性的聚合物和改性的聚合物的色谱得到的色谱图根据下面数学式1计算:

[0152] [数学式1]

$$[0153] \text{ 改性比(\%)} = \frac{\text{改性的聚合物的峰面积}}{\text{未改性的聚合物的峰面积} + \text{改性的聚合物的峰面积}} \times 100$$

[0154] 此外,改性比中使用的%可以表示峰面积的百分比。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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聚合物,所述橡胶成分可以以1重量份至900重量份的量被包含。

[0158] 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,如环氧化天然橡胶(ENR)、脱蛋白天然橡胶(DPNR)和氢化天然橡胶;以及合成橡胶,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、聚(乙烯-丙烯共聚物)、聚(苯乙烯-丁二烯共聚物)、聚(苯乙烯-异戊二烯共聚物)、聚(苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物)、聚(异戊二烯-丁二烯共聚物)、聚(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以上的混合物。

[0159] 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,该填料可以是硅类填料、炭黑或它们的组合。具体地,所述填料可以是炭黑。

[0160] 对炭黑填料没有具体地限制,但是,例如,氮吸附比表面积可以为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 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(DBP)吸油量可以为 $80\text{cc}/100\text{g}$ 至 $200\text{cc}/100\text{g}$ 。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 $20\text{m}^2/\text{g}$,则通过炭黑的增强性能会不显著。此外,如果炭黑的DBP吸油量大于 $200\text{cc}/100\text{g}$,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 $80\text{cc}/100\text{g}$,则通过炭黑的增强性能会不显著。

[0161] 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损坏特性和抗湿滑性的改善效果具有最显著的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 $100\text{m}^2/\text{g}$,则通过二氧化硅填料的增强性能会劣化,如果二氧化硅的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。

[0162] 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吸热性能。

[0163] 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任意一种或它们中的两种以上的混合物。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。

[0164] 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。

[0165] 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。当以上述范围内的量使用时,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。

[0166] 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常规橡胶工业中使用的各种添加剂,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。

[0167] 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。

[0168] 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、环烷烃类或芳香类化合物。更具体地,考虑到拉伸强度和耐磨性,可以使用芳香类加工油,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。当在上述量的范围内时,可以防止硫化橡胶的拉伸强度和低放热性能(低燃料消耗率)的劣化。

[0169] 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。

[0170] 根据本发明的一个实施方案的橡胶组合物可以使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通过混炼来得到。此外,通过模塑工艺之后的硫化工艺,可以得到具有低的放热性能和优异的耐磨性的橡胶组合物。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] 下文中,将参照实施方案具体描述本发明。然而,下面的实施方案仅用于说明本发明,并且本发明的范围不限于此。

[0174] 实施例1

[0175] 向己烷溶剂中添加羧酸钕化合物,并且向其中逐一添加二异丁基氢化铝(DIBAH)和二乙基氯化铝(DEAC),使得满足羧酸钕化合物:DIBAH:DEAC的摩尔比=1.0:12.0:2.4,接着在20°C下混合10分钟来制备催化剂组合物。向由此制备的催化剂组合物中添加相对于钕催化剂10摩尔的1,3-丁二烯,以进行预形成。将预形成的催化剂在-10°C下老化4小时,以制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0176] 实施例2

[0177] 除了将实施例1中的老化时间变为18小时之外,通过进行与实施例1中描述的相同的方法制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0178] 实施例3

[0179] 除了将实施例1中的老化时间变为96小时之外,通过进行与实施例1中描述的相同的方法制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0180] 实施例4

[0181] 除了将实施例1中的老化温度变为-5℃之外,通过进行与实施例1中描述的相同的方法制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0182] 实施例5

[0183] 除了将实施例1中的老化温度变为-15℃之外,通过进行与实施例1中描述的相同的方法制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0184] 比较例1

[0185] 向己烷溶剂中添加羧酸钕化合物,并且向其中逐一添加二异丁基氢化铝(DIBAH)和二乙基氯化铝(DEAC),使得满足羧酸钕化合物:DIBAH:DEAC的摩尔比=1.0:12.0:2.4,接着在20℃下混合10分钟来制备催化剂组合物,使用该催化剂组合物作为用于使共轭二烯聚合的催化剂。向由此制备的催化剂组合物中添加相对于钕催化剂10摩尔的1,3-丁二烯以进行预形成,从而制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0186] 比较例2

[0187] 通过将比较例1中的预形成的催化剂在-20℃下老化4小时来制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0188] 比较例3

[0189] 除了将比较例2中的老化温度变为20℃之外,通过进行与比较例2中描述的相同的方法制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0190] 比较例4

[0191] 除了将实施例1中的老化时间变为1小时之外,通过进行与实施例1中描述的相同的方法制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0192] 比较例5

[0193] 除了将实施例1中的老化时间变为168小时之外,通过进行与实施例1中描述的相同的方法制备用于使共轭二烯聚合的催化剂。

[0194] 实验例1

[0195] 使用在实施例和比较例中制备的用于使共轭二烯聚合的催化剂如下制备改性共轭二烯聚合物。

[0196] 向完全干燥的反应器中交替施加真空和氮气。向真空中的反应器中添加4.7kg(1,3-丁二烯含量=500g)的1,3-丁二烯/己烷的混合溶液,并且添加上面制备的催化剂组合物。然后,在70℃下以下面表1中所列的各个聚合时间进行聚合反应,来制备活性丁二烯聚合物。

[0197] 向活性聚合物中添加包含1-(三甲基甲硅烷基)哌啶-4-羧酸乙酯的己烷溶液作为改性剂,并且在与聚合条件相同的温度条件下反应30分钟至60分钟([改性剂]:[Nd]=1~10:1eq)。然后,加入包含聚合淬灭剂的己烷溶液以结束反应,并且添加包含抗氧化剂的己烷溶液以完成反应。

[0198] 将由此得到的聚合物放入用蒸汽加热的水中并且搅拌以除去溶剂,并且滚动干燥以除去剩余的溶剂和水,从而制备末端改性的丁二烯聚合物。

[0199] 根据老化条件评价如果使用丁二烯类聚合物的本发明的催化剂的催化活性提高和转化率提高效果。

[0200] 测量实施例1至实施例5、参考例1以及比较例1至比较例5的催化剂老化条件、聚合时间以及随后得到的转化率和催化活性,并且示于下面表1中。

[0201] 此处,在测量聚合反应之前加入的共轭二烯类单体的重量,和未反应的单体,即,反应之后回收的单体的重量之后,根据下面数学式2计算转化率(%):

[0202] [数学式2]

$$[0203] \quad (\text{转化率}) = \frac{(\text{初始单体量}) - (\text{未反应的单体量})}{(\text{初始单体量})} \times 100$$

[0204] 另外,如果使用钕元素作为含有稀土元素的化合物,则在测量催化剂中包含的稀土元素化合物,例如,钕化合物的摩尔数、聚合时间和由此制备的共轭二烯类聚合物的重量之后,根据下面数学式3计算催化活性,其中,其单位可以是kg[聚合物]/mol[Nd]·h:

[0205] [数学式3]

$$[0206] \quad (\text{催化活性}) = \frac{(\text{聚合物重量})}{(\text{催化剂中的稀土元素化合物的摩尔数}) \times (\text{聚合时间})}$$

[0207] [表1]

类别	老化条件		聚合时间(分钟)	转化率(%)	催化活性*
	老化温度(°C)	老化时间(小时)			
实施例 1	-10	4	15	100	2000
实施例 2	-10	18	15	100	2000
实施例 3	-10	96	30	100	1000
实施例 4	-5	4	20	100	1500
实施例 5	-15	4	15	100	2000
参考例 1*	-	-	60	100	500
比较例 1	-	-	60	100	500
比较例 2	-20	4	20	100	1500
比较例 3	20	4	60	100	500
比较例 4	-10	1	60	100	500
比较例 5	-10	168	90	95	317

[0209] *催化活性的单位是kg[聚合物]/mol[Nd]·h。

[0210] *参考例1对应于使用比较例1的催化剂制备的丁二烯聚合物,但是未用改性剂改性的未反应的丁二烯聚合物的所得值。

[0211] 如表1中所示,当与以偏离本发明的老化条件进行老化步骤的比较例2至比较例5相比时,发现进行根据本发明的一个实施方案的催化剂老化步骤的实施例1至实施例5表现出进一步减少的用于得到相同的转化率的聚合时间以及显著提高的催化活性。因此,可以发现,如果使用根据本发明制备的催化剂,则聚合效率可以改善至优异的程度。

[0212] 实验例2

[0213] 对于根据实验例1的使用实施例1至实施例5、参考例1和比较例1至比较例5的催化剂制备的丁二烯聚合物,通过下面方法测量各种物理性能,结果示于表2中。

[0214] 1) 微结构分析

[0215] 使用Varian VNMRs 500MHz NMR测量各个聚合物中的顺式和反式键含量(%)以及乙烯基含量(%),并且使用1,1,2,2-四氯乙烷D2 (Cambridge Isotope Co.) 作为溶剂。

[0216] 2) 重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和分子量分布(MWD)

[0217] 将各个聚合物溶解在40℃条件下的四氢呋喃(THF)中30分钟,将得到的溶液装载在凝胶渗透色谱(GPC)中并且流动。测量各个分子量(Mw、Mn)和分子量分布。在这种情况下,组合使用两个PLgel Olexis的色谱柱(商品名称,Polymer Laboratories Co.Ltd.)和一个PLgel mixed-C的色谱柱。此外,新替换的色谱柱全部为混合床型色谱柱,并且使用聚苯乙烯作为GPC标准物质。

[0218] 3) 门尼粘度(ML1+4,@100℃)(MV)

[0219] 通过使用Monsanto Co.的MV2000E使用大转子以 2 ± 0.02 rpm的转子转速条件在100℃下测量各个聚合物的门尼粘度(ML1+4,@100℃)(MV)。在这种情况下,将使用的试样在室温(23 ± 3 ℃)下放置30分钟以上,收集 27 ± 3 g的试样并且放入模腔中,然后,操作压板并且在施加扭矩的同时测量门尼粘度。

[0220] 4) 改性比

[0221] 测量使用实施例1至实施例5和比较例1至比较例5的催化剂制备的各个改性丁二烯聚合物和在参考例1中制备的未改性丁二烯聚合物的改性比。

[0222] 具体地,将各个聚合物溶解在环己烷(第一溶剂)中以制备各个试样(分别以1.0mg/ml制备),并且将试样储存在流动相储存器中。在另一流动相储存器中储存四氢呋喃(THF)。将流动相储存器分别与双头泵连接,并且首先,将流动相储存器中的溶解有聚合物的溶液通过泵和环体积为100 μ l的注射器注入到填充有二氧化硅吸附剂的柱中。在这种情况下,泵的压力为450psi,注入流速为0.7ml/min。然后,基于从注射开始5分钟,确认在来自检测器(ELSD,Waters Co.)的聚合物中没有未改性的丁二烯聚合物单元之后,通过泵将四氢呋喃注入柱中。在这种情况下,泵的压力为380psi,注入流速为0.7ml/min。根据四氢呋喃(第二溶剂)的注入确认在来自检测器的聚合物中没有改性丁二烯聚合物单元之后,完成第二溶剂的注入。然后,使用下面的数学式1由检测到的色谱图结果(图1至图5)计算改性比(%):

[0223] [数学式1]

$$[0224] \text{ 改性比(\%)} = \frac{\text{改性的聚合物的峰面积}}{\text{未改性的聚合物的峰面积} + \text{改性的聚合物的峰面积}} \times 100$$

[0225] [表2]

类别	实施例					参考 例 1	比较例					
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	
微结构分析	顺式 -1,4 键 (%)	96.7	96.8	96.7	96.6	96.7	96.9	96.5	96.8	96.7	96.8	96.7
	反式 -1,4 键 (%)	2.5	2.4	2.5	2.6	2.5	2.3	2.7	2.4	2.5	2.4	2.5
	乙烯基 (%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
[0226] GPC 结果	Mn ($\times 10^5$ g/mol)	1.83	1.90	2.12	1.81	1.92	2.15	2.11	1.88	1.92	1.96	1.85
	Mw ($\times 10^5$ g/mol)	4.54	4.66	5.26	4.45	4.80	5.78	5.74	4.61	5.43	5.35	5.33
	MWD (Mw/ Mn)	2.48	2.45	2.48	2.46	2.50	2.69	2.72	2.45	2.83	2.73	2.88
门尼粘度	45.6	46.3	47.5	43.5	46.7	48.2	49.1	44.8	42.3	45.5	48.6	
改性比 (摩尔%)	26.0	32.6	27.4	25.3	26.3	1.6	20.5	21.1	19.5	18.8	10.9	

[0227] 如表2中所示,可以发现,当与省略老化步骤的比较例1和参考例1,以及以偏离本发明的老化条件进行老化步骤的比较例2至比较例5相比时,进行根据本发明的一个实施方案的催化剂的老化步骤的实施例1至实施例5表现出显著提高的改性比。因此,如果使用根据本发明制备的催化剂制备的聚合物被改性,则可以得到优异的改性比,并且聚合物可以具有与诸如二氧化硅的填料的提高的亲和性,并且模制品可以具有改善的加工性能、粘弹性能和机械性能。

[0228] 同时,通过图1至图5中示出的色谱图可以确认,根据本发明的一个实施方案的聚合物具有优异的改性比。具体地,在如图1至图3中所示的根据本发明的实施例1至实施例3的聚合物的色谱图中,可以发现,当与如图4中所示的比较例1和如图5中所示的参考例1相比时,在注入第一溶剂与聚合物的混合溶液后形成峰的未改性聚合物洗脱部分中的峰面积减小,并且当与比较例和参考例相比时,在注入第二溶剂后形成峰的改性聚合物的洗脱部分中的峰面积增加。因此,可以确认,实施例的聚合物具有比较例更高的改性聚合物的比例。

[0229] 实验例3

[0230] 根据实验例1使用利用实施例和比较例的催化剂制备的改性丁二烯聚合物和在参考例中制备的丁二烯聚合物制备橡胶组合物和橡胶试样,然后,根据以下方法分别测量300%模量和粘弹性能,结果示于表3中。

[0231] 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添加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,使用50℃的辊得到片状的硫化混配产物。将硫化混配产物在160℃下硫化25分钟来制造橡胶试样。

[0232] 1) 300%模量

[0233] 将各个橡胶组合物在150℃下硫化t90分钟之后,根据ASTM D412测量当硫化产物伸长300%(M-300%)时的模量,并且将比较例1的测量值设定为100来指示测量值(指标值)。

[0234] 因此,可以发现,随着M-300%指标值(M-300%)增加,拉伸性能提高并且机械性能提高。

[0235] 2) 粘弹性能(Tanδ@60℃)

[0236] 作为低燃料消耗性能的重要因素的Tanδ性能测量为通过使用德国Gabo Co.的DMTS 500N在10Hz的频率、3%的预应变和3%的动态应变在60℃下的粘弹性系数(Tanδ)。在这种情况下,如果60℃下的Tanδ值降低,则滞后损失减小并且旋转阻力性能优异,即,燃料消耗率优异。

[0237] 在本发明中,通过将比较例1的测量值设定为100(指标值)来指示各个测量值的改善程度。因此,这表示,随着指标值增加,滞后损失减小并且低滚动阻力,即,燃料消耗性能得到改善。

[0238] [表3]

类别		实施例					参考例 1	比较例				
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
[0239] 拉伸性能 (指标值)	M-300%	10	10	10	10	10	95	10	99	98	98	96
		2	5	4	1	2		0	1	100	98	95
粘弹性能 (指标值)	60℃下 的 Tan δ	10	11	10	10	10	94	10	10	100	98	95
		4	0	8	5	5		0	1	100	98	95

[0240] 如表3中所示,可以发现,当与省略老化步骤的比较例1和参考例1以及以偏离本发明的老化条件进行老化步骤的比较例2至比较例5相比时,进行根据本发明的一个实施方案的催化剂的老化步骤的实施例1至实施例5表现出更高的M-300模量指标值和显著提高的作为粘弹性能的测量值的Tanδ@60℃指标值。换言之,如果将根据本发明制备的改性聚合物应用于橡胶模制品,则可以制造具有优异的机械强度如拉伸性能、提高的粘弹性能以降低滞后损失、以及优异的低滚动阻力的模制品。

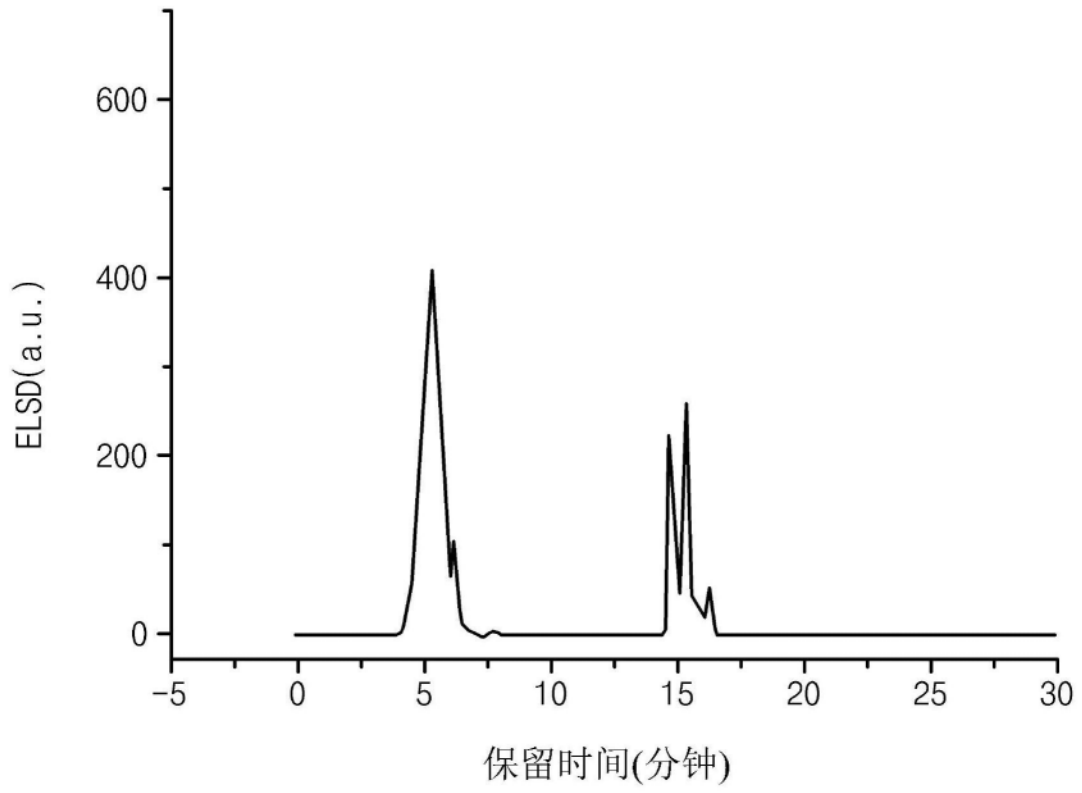


图1

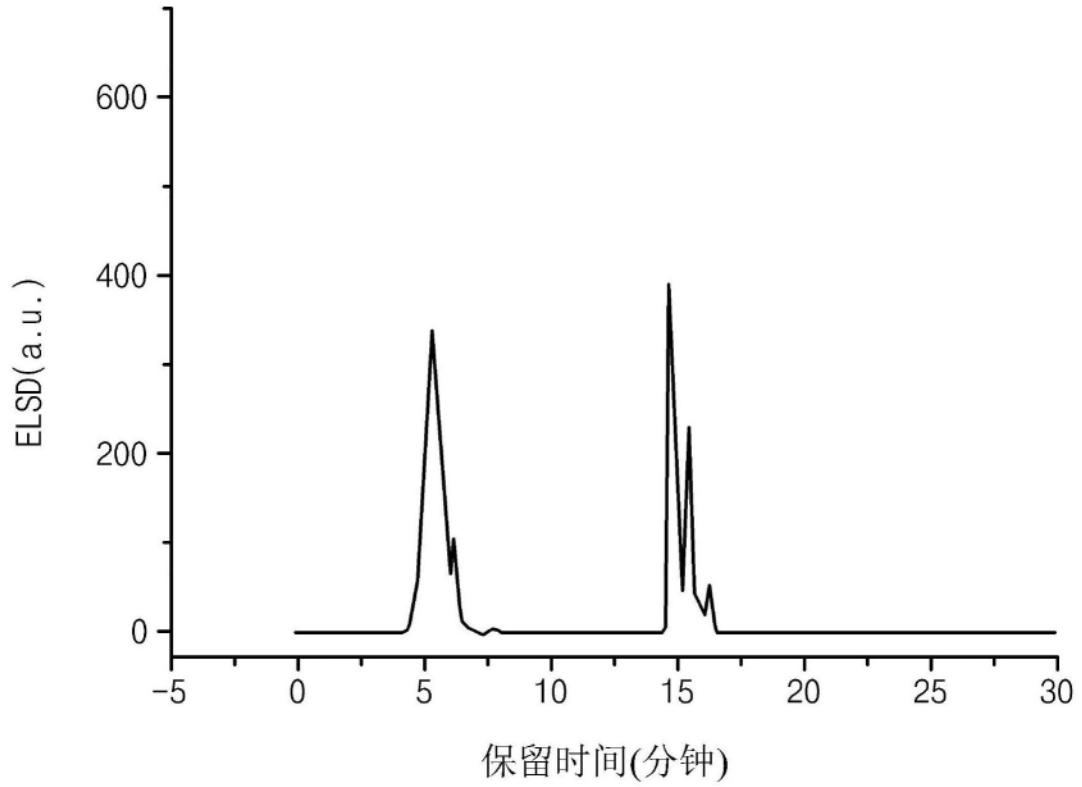


图2

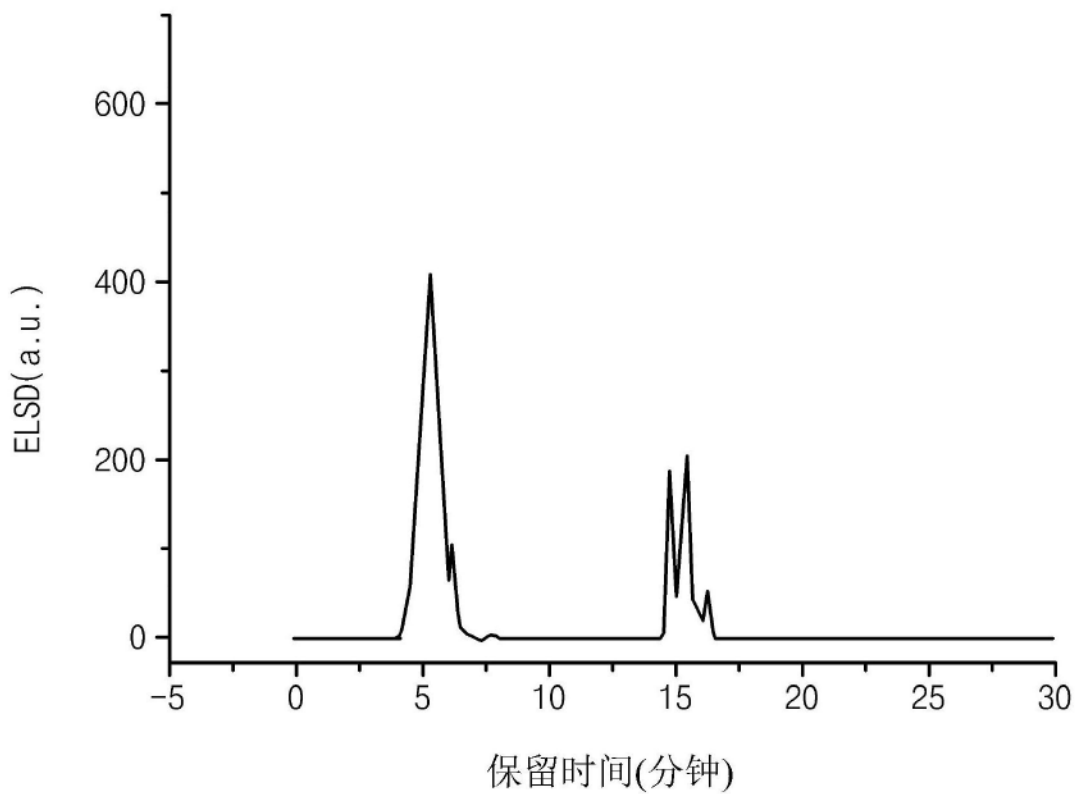


图3

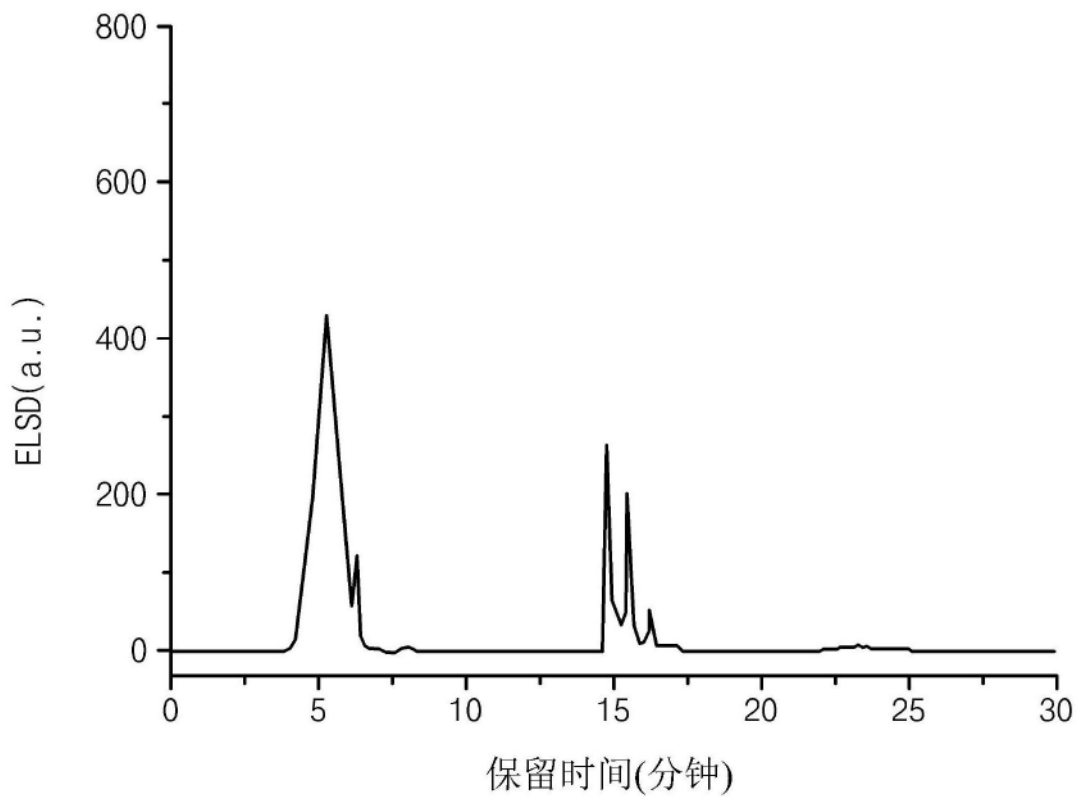


图4

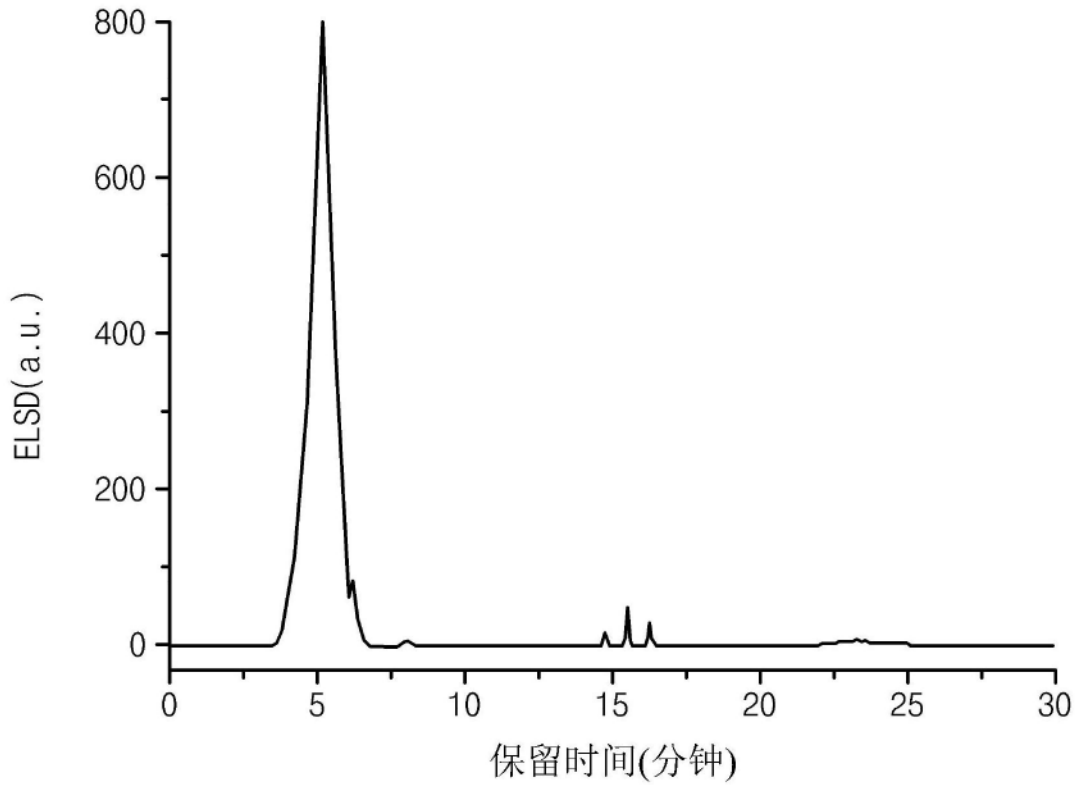


图5