



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073791 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480009020. 3

(22) 申请日 2014. 02. 14

(30) 优先权数据

2013-026804 2013. 02. 14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 08. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/000757 2014. 02. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/125830 JA 2014. 08. 21

(71) 申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 会田昭二郎 玉木悟

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08F 4/54(2006. 01)

C08F 4/626(2006. 01)

C08F 36/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

异戊二烯聚合催化剂组合物、合成聚异戊二烯的制造方法及合成聚异戊二烯

(57) 摘要

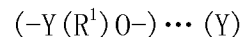
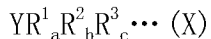
提供一种能够有效合成高分子量的聚异戊二烯的聚合催化剂组合物。异戊二烯聚合催化剂组合物的特征在于包括：具有稀土元素-氧键或稀土元素-硫键的稀土元素化合物（组分(a)）；离子性化合物（组分(b)）；和选自由式(X)表示的化合物和包括式(Y)表示的重复单元的化合物组成的组的至少一种化合物（组分(c)）（式(X)： $\text{YR}_a^1\text{R}_b^2\text{R}_c^3$ 。式(Y)： $(-\text{Y}(\text{R}^1)\text{O}-)$ 。式中，Y为选自周期表第1族、第2族、第12族和第13族元素中的金属， R^1 和 R^2 各自是碳数为1-10的烷基或氢原子， R^3 是碳数为1-10的烷基。 R^1 、 R^2 和 R^3 可以彼此相同或不同。当Y为选自周期表第1族元素中的金属时，a为1，b和c为0。当Y为选自周期表第2族和第12族元素中的金属时，a和b为1，c为0。当Y为选自周期表第13族元素中的金属时，a、b和c为1。）。。

1. 一种异戊二烯聚合催化剂组合物,其特征在于包括:

组分(a):具有稀土元素-氧键或稀土元素-硫键的稀土元素化合物;

组分(b):离子性化合物;和

组分(c):选自由下列通式(X)表示的化合物和具有下列通式(Y)表示的重复单元的化合物组成的组的至少一种化合物:



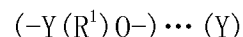
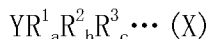
其中,Y为选自周期表第1族、第2族、第12族和第13族的金属, R^1 和 R^2 是碳数为1至10的烃基或氢原子, R^3 是碳数为1至10的烃基,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同,且在Y为选自周期表第1族的金属的情况下, $a=1$ 、 $b=0$ 、和 $c=0$,在Y为选自周期表第2族和第12族的金属的情况下, $a=1$ 、 $b=1$ 、和 $c=0$,以及在Y为选自周期表第13族的金属的情况下, $a=1$ 、 $b=1$ 、和 $c=1$ 。

2. 一种合成聚异戊二烯的制造方法,其特征在于,在异戊二烯聚合催化剂组合物的存在下聚合异戊二烯单体,所述异戊二烯聚合催化剂组合物包括:

组分(a):具有稀土元素-氧键或稀土元素-硫键的稀土元素化合物;

组分(b):离子性化合物;和

组分(c):选自由下列通式(X)表示的化合物和具有下列通式(Y)表示的重复单元的化合物组成的组的至少一种化合物:



其中,Y为选自周期表第1族、第2族、第12族和第13族的金属, R^1 和 R^2 是碳数为1至10的烃基或氢原子, R^3 是碳数为1至10的烃基,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同,且在Y为选自周期表第1族的金属的情况下, $a=1$ 、 $b=0$ 、和 $c=0$,在Y为选自周期表第2族和第12族的金属的情况下, $a=1$ 、 $b=1$ 、和 $c=0$,以及在Y为选自周期表第13族的金属的情况下, $a=1$ 、 $b=1$ 、和 $c=1$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的异戊二烯聚合催化剂组合物,其中所述聚合催化剂组合物进一步包括组分(D):能够作为阴离子性配体的化合物。

4. 根据权利要求3所述的合成聚异戊二烯的制造方法,其中所述组分(D)具有OH基、NH基、和SH基的至少之一。

5. 根据权利要求2至4任一项所述的合成聚异戊二烯的制造方法,其中所述异戊二烯单体、所述组分(a)和所述组分(c)的摩尔比为:

(异戊二烯单体)/(组分(a))为5000以上;

(组分(c))/(组分(a))为10以上;和

(异戊二烯单体)/(组分(c))为5000以下。

6. 一种合成聚异戊二烯,其是通过根据权利要求2至5任一项所述的制造方法制造的,所述合成聚异戊二烯的顺式-1,4键含量为95%以上。

7. 一种合成聚异戊二烯,其是通过根据权利要求2至6任一项所述的制造方法制造的,所述合成聚异戊二烯的数均分子量为400,000以上。

异戊二烯聚合催化剂组合物、合成聚异戊二烯的制造方法 及合成聚异戊二烯

技术领域

[0001] 本公开内容涉及异戊二烯聚合催化剂组合物、合成聚异戊二烯的制造方法,和由该方法制造的合成聚异戊二烯。

背景技术

[0002] 近年来,在节能和节约资源的社会需求下,对耐久性轮胎的需要已导致耐断裂性、耐磨耗性和耐裂纹生长性优异的橡胶材料的需要。已知天然橡胶为这些性质优异的橡胶。然而,考虑到天然橡胶的高价,必须开发耐久性跟天然橡胶一样的合成橡胶。

[0003] 为了使合成聚异戊二烯的性质更接近于天然橡胶而改进耐久性,已常规地努力通过使合成聚异戊二烯高顺式化来改进伸长结晶性 (elongational crystallinity) (例如,参见专利文献 1 至 3)。尽管以此方式改进了合成聚异戊二烯的耐久性,仍存在高度严苛条件下合成聚异戊二烯比天然橡胶的耐久性低的问题。

[0004] 已发现,与由其它单体组成的聚合物相比,对于具有异戊二烯骨架的聚合物而言,难以有效地制造高分子量的聚合物。这可能是高度严苛条件下耐久性较低的原因。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 :JP 2004-27179 A

[0008] 专利文献 2 :WO 2006-078021 A1 的小册子刊物

[0009] 专利文献 3 :JP 3813926 B2

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 可以有助于提供能够有效合成高分子量的聚异戊二烯的聚合催化剂组合物。也可以有助于提供借此能够有效获得高分子量的合成聚异戊二烯的合成聚异戊二烯的制造方法、以及合成聚异戊二烯。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 因此,我们提供了以下内容。

[0014] 一种异戊二烯聚合催化剂组合物,其包括:

[0015] 组分 (a):具有稀土元素-氧键或稀土元素-硫键的稀土元素化合物;

[0016] 组分 (b):离子性化合物;和

[0017] 组分 (c):选自由下列通式 (X) 表示的化合物和具有下列通式 (Y) 表示的重复单元的化合物组成的组的至少一种化合物:

[0018] $YR^1_aR^2_bR^3_c$ (X)

[0019] $(-Y(R^1)O-)$ (Y)

[0020] 其中, Y 为选自周期表第 1 族、第 2 族、第 12 族和第 13 族的金属, R^1 和 R^2 是碳数

为 1 至 10 的烷基或氢原子, R^3 是碳数为 1 至 10 的烷基, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同, 且在 Y 为选自周期表第 1 族的金属的情况下, $a = 1$ 、 $b = 0$ 、和 $c = 0$, 在 Y 为选自周期表第 2 族和第 12 族的金属的情况下, $a = 1$ 、 $b = 1$ 、和 $c = 0$, 以及在 Y 为选自周期表第 13 族的金属的情况下, $a = 1$ 、 $b = 1$ 、和 $c = 1$ 。

[0021] 使用该聚合催化剂组合物能够有效合成高分子量的聚异戊二烯。

[0022] 在本说明书中, 术语“稀土元素化合物”意指含有由周期表中的原子序数为 57 至 71 的任意元素组成的镧系元素、钪或钇的化合物。

[0023] 在本说明书中, 术语“合成聚异戊二烯”意指通过聚合 (合成) 作为单体的异戊二烯所生成的异戊二烯均聚物, 并包括聚合物链部分改性的聚合物。

[0024] 合成聚异戊二烯的制造方法包括在包括组分 (a)、(b) 和 (c) 的聚合催化剂组合物的存在下聚合异戊二烯单体。高分子量的聚异戊二烯能够通过该制造方法有效合成。

[0025] 发明的效果

[0026] 因此, 可提供能够有效合成高分子量的聚异戊二烯的异戊二烯聚合催化剂组合物。还可提供借此能够有效获得高分子量的合成聚异戊二烯的合成聚异戊二烯的制造方法, 以及合成聚异戊二烯。

具体实施方式

[0027] (合成聚异戊二烯)

[0028] 使用所公开的聚合催化剂组合物制造的聚合物为合成聚异戊二烯。

[0029] - 顺式 -1, 4 键含量

[0030] 合成聚异戊二烯的顺式 -1, 4 键含量不特别限定, 并可根据目的适当选择。顺式 -1, 4 键含量优选 95% 以上, 更优选 97% 以上, 甚至更优选 98% 以上。

[0031] 当顺式 -1, 4 键含量为 95% 以上时, 聚合物链的取向良好, 且可获得充分的伸长结晶性。当顺式 1, 4 键含量为 98% 以上时, 可获得足够的伸长结晶性以实现更高的耐久性。

[0032] - 反式 -1, 4 键含量

[0033] 合成聚异戊二烯的反式 -1, 4 键含量不特别限定, 并可根据目的适当选择。反式 -1, 4 键含量优选低于 5%, 更优选低于 3%, 甚至更优选低于 1%。

[0034] 当反式 -1, 4 键含量低于 5% 时, 不大可能抑制伸长结晶性。

[0035] -3, 4- 乙烯基键含量

[0036] 合成聚异戊二烯的 3, 4- 乙烯基键含量不特别限定, 并可根据目的适当选择。3, 4- 乙烯基键含量优选 5% 以下, 更优选 3% 以下, 甚至更优选 1% 以下。

[0037] 当 3, 4- 乙烯基键含量为 5% 以下时, 不大可能抑制伸长结晶性。

[0038] - 重均分子量 (M_w)

[0039] 聚异戊二烯的重均分子量 (M_w) 优选 1, 000, 000 以上, 且更优选 1, 500, 000 以上。

[0040] - 数均分子量 (M_n)

[0041] 聚异戊二烯的数均分子量 (M_n) 优选 400, 000 以上, 且更优选 500, 000 以上。通过使用具有如此数均分子量的合成聚异戊二烯, 可制造甚至在高度严苛条件下也显示良好耐久性的橡胶组合物。

[0042] - 残余催化剂含量

[0043] 聚异戊二烯的残余催化剂含量优选 600ppm 以下,更优选 200ppm 以下。当残余催化剂含量为 600ppm 以下时,高度严苛条件下的耐久性良好。这里,残余催化剂含量具体是指残留在聚异戊二烯中的稀土元素化合物的测量值。

[0044] (合成聚异戊二烯的制造方法)

[0045] 下文详细描述上述合成聚异戊二烯的制造方法。注意,下文详细描述的制造方法仅为实例。

[0046] 合成聚异戊二烯的制造方法至少包括聚合步骤,并且还包括偶联步骤、清洁步骤、和根据需要适当选择的其它步骤。

[0047] - 聚合步骤

[0048] 聚合步骤为聚合异戊二烯单体的步骤。

[0049] 在聚合步骤中,除了使用所公开的聚合催化剂组合物以外,可以以与使用配位离子聚合催化剂的典型的聚合物制造方法相同的方式聚合作为单体的异戊二烯。稍后将详细描述本文使用的聚合催化剂或聚合催化剂组合物。

[0050] 可使用任何聚合方法,例如溶液聚合法、悬浮聚合法、液相本体聚合法、乳液聚合法、气相聚合法、或固相聚合法。在聚合反应中使用溶剂的情况下,可使用在聚合反应中不活跃的任何溶剂。此类溶剂的实例包括正己烷、甲苯、环己烷、及其混合物。考虑到环境负荷和成本等方面,特别优选使用环己烷、正己烷、或其混合物。环己烷由于其诸如比甲苯低的沸点和低毒性等优点而进一步优选使用。

[0051] 当聚合步骤中使用聚合催化剂组合物时,例如,(1) 可将聚合催化剂组合物的组分单独供于包括异戊二烯作为单体的聚合反应体系,从而在反应体系中形成聚合催化剂组合物,或(2) 可将预先制备的聚合催化剂组合物供于聚合反应体系。

[0052] 在聚合步骤中,可使用聚合终止剂如甲醇、乙醇或异丙醇使聚合停止。

[0053] 在聚合步骤中,异戊二烯的聚合反应优选在惰性气体的气氛下进行。惰性气体优选为氮气或氩气。聚合反应的聚合温度没有特别限定。聚合温度优选在例如 -100℃ 至 200℃ 的范围内,且可大致为环境温度。注意,如果聚合温度升高,聚合反应的顺式 -1,4 选择性可能降低。聚合反应的压力优选在 0.1MPa 至 10.0MPa 的范围内,从而将足够的异戊二烯引入聚合反应体系。聚合反应的反应时间没有特别限定。反应时间优选在例如 1 秒至 10 天的范围内,尽管反应时间可根据如催化剂类型和聚合温度等条件而适当选择。

[0054] 一 聚合催化剂组合物

[0055] 下面描述聚合催化剂组合物。

[0056] 聚合催化剂组合物的催化活性优选 30kg/mol · h 以上,更优选 1000kg/mol · h 以上。当催化活性为 30kg/mol · h 以上时,可有效合成聚异戊二烯。这里提及的催化活性的值表示每单位摩尔催化剂和单位时间制造聚异戊二烯的能力。

[0057] 聚合催化剂组合物至少包括:

[0058] 组分 (a):具有稀土元素 - 氧键或稀土元素 - 硫键的稀土元素化合物;

[0059] 组分 (b):离子性化合物;和

[0060] 组分 (c):选自由下列通式 (X) 表示的化合物和具有下列通式 (Y) 表示的重复单元的化合物组成的组的至少一种化合物:

[0061] $YR_a^1R_b^2R_c^3\cdots$ (X)

[0062] $(-Y(R^1)O-)\cdots(Y)$

[0063] (其中, Y 为选自周期表第 1 族、第 2 族、第 12 族和第 13 族的金属, R^1 和 R^2 是碳数为 1 至 10 的烃基或氢原子, R^3 是碳数为 1 至 10 的烃基, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同, 且在 Y 为选自周期表第 1 族的金属的情况下, $a = 1$ 、 $b = 0$ 、和 $c = 0$, 在 Y 为选自周期表第 2 族和第 12 族的金属的情况下, $a = 1$ 、 $b = 1$ 、和 $c = 0$, 以及在 Y 为选自周期表第 13 族的金属的情况下, $a = 1$ 、 $b = 1$ 、和 $c = 1$)。

[0064] 组分 (a) 还包括稀土元素化合物和路易斯碱的反应产物。

[0065] 组分 (b) 包括由非配位性阴离子和阳离子组成的离子性化合物。

[0066] 聚合催化剂组合物可进一步包括卤素化合物。卤素化合物包括选自路易斯酸、金属卤化物与路易斯碱的配位化合物、和包括活性卤素的有机化合物的至少之一。

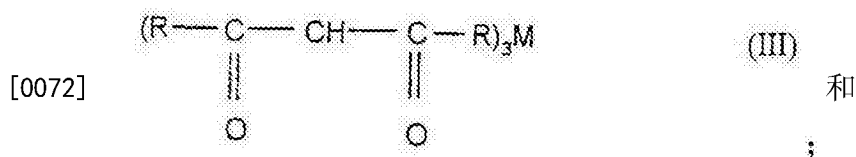
[0067] 聚合催化剂组合物还可包括能够为阴离子性配体的化合物 (组分 (d))。

[0068] 只要组分 (a) 具有稀土元素-氧键或稀土元素-硫键则没有特别限定。作为具有稀土元素-氧键的化合物, 优选使用下列化合物 (I) 至 (IV) 的至少之一。在式 (I) 至 (IV) 中, R 基团可相同或不同, 且表示 C1-C10 的烷基, M 为稀土元素, X 为氯、溴或碘, 且 y 为 1 至 6。具体而言, 该化合物为:

[0069] 由 $(RO)_3M\cdots$ (I) 表示的稀土醇盐 (rare earth alcoholate);

[0070] 由 $(R-CO_2)_3M\cdots$ (II) 表示的稀土羧酸盐;

[0071] 由下式表示的二酮和稀土的配位化合物



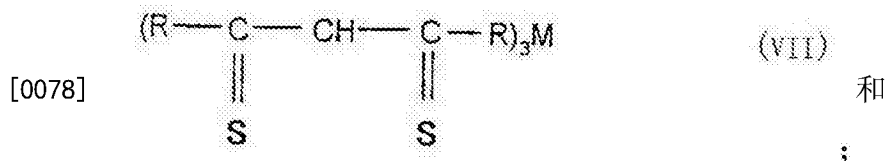
[0073] 具有由 $MX_3 \cdot y$ 氧供体 $\cdots$ (IV) 表示的氧供体化合物的对稀土卤化物的加成化合物。

[0074] 作为具有稀土元素-硫键的化合物, 优选使用下列化合物的至少之一:

[0075] 由 $(RS)_3M\cdots$ (V) 表示的稀土烷基硫醇盐 (rare earth alkylthiolate);

[0076] 由 $(R-CS_2)_3M\cdots$ (VI) 表示的化合物;

[0077] 由下式表示的化合物



[0079] 具有由 $MX_3 \cdot y$ 硫供体 $\cdots$ (VIII) 表示的硫供体化合物的对稀土卤化物的加成化合物。

[0080] 组分 (a) 优选不具有如下提及的稀土元素-碳键, 因此优选由 (V) 或 (VI) 表示的化合物。

[0081] 在聚合反应体系中, 包括在聚合催化剂组合物中的组分 (a) 的摩尔量优选为随后添加的异戊二烯单体的 1/5000 以下, 更优选 1/10000 以下。具体而言, 浓度优选在 0.1mol/l 至 0.0001mol/l 的范围内。通过设定这样的摩尔比, 不仅改进顺式-1,4 键含量, 而且还改进催化活性, 借此可以显著减少合成聚异戊二烯中的残余催化剂含量。将此类聚异戊二烯共混入橡胶组合物中改进了耐久性。

[0082] 用于聚合催化剂组合物的组分 (a) 为稀土元素化合物或者稀土元素化合物与路易斯碱的反应产物。稀土元素化合物或者稀土元素化合物与路易斯碱的反应产物优选不具有稀土元素-碳键。在稀土元素化合物或反应产物不具有稀土元素-碳键的情况下,该化合物稳定且容易操作。这里,“稀土元素化合物”为含有由周期表中的原子序数为 57 至 71 的任意元素组成的镧系元素、铈或钇的化合物。

[0083] 镧系元素的具体实例包括镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、铉、铊、铋和镱。组分 (a) 可为单独一种,或两种以上的组合。

[0084] 用于聚合催化剂组合物的组分 (a) 中,与稀土元素化合物反应的路易斯碱的实例包括四氢呋喃、二乙醚、二甲基苯胺、三甲基膦、氯化锂、中性的烯烃类、和中性的二烯烃类。

[0085] 用于聚合催化剂组合物的组分 (b) 为离子性化合物。

[0086] 离子性化合物例如由非配位性阴离子和阳离子组成的离子性化合物并可通过与作为组分 (a) 的稀土元素化合物或者其与路易斯碱的反应产物反应来生成阳离子性过渡金属化合物。非配位性阴离子可为四价硼阴离子。实例包括四苯基硼酸根、四(单氟苯基)硼酸根、四(二氟苯基)硼酸根、四(三氟苯基)硼酸根、四(四氟苯基)硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四(四氟甲基苯基)硼酸根、四(甲基苯基)硼酸根、四(二甲苯基)硼酸根、(三苯基,五氟苯基)硼酸根、[三(五氟苯基),苯基]硼酸根、和十三氢化物-7,8-二碳杂十一硼酸根(tridecahydride-7,8-dicarbaundecaborate)。优选实例为四(五氟苯基)硼酸根。阳离子的实例包括碳鎓阳离子(carbonium cation)、氧鎓阳离子(oxonium cation)、铵阳离子、磷阳离子、环庚三烯基阳离子和具有过渡金属的二茂铁阳离子。碳鎓阳离子的具体实例包括三取代的碳鎓阳离子如三苯基碳鎓阳离子或三(取代苯基)碳鎓阳离子。三(取代苯基)碳鎓阳离子的具体实例包括三(甲基苯基)碳鎓阳离子和三(二甲苯基)碳鎓阳离子。铵阳离子的具体实例包括:三烷基铵阳离子如三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丙基铵阳离子或三丁基铵阳离子(例如,三(正丁基)铵阳离子);N,N-二烷基苯胺阳离子如N,N-二甲基苯胺阳离子、N,N-二乙基苯胺阳离子或N,N-2,4,6-三甲基苯胺阳离子;以及二烷基铵阳离子如二异丙基铵阳离子或二环己基铵阳离子。磷阳离子的具体实例包括三芳基磷阳离子如三苯基磷阳离子、三(甲基苯基)磷阳离子或三(二甲苯基)磷阳离子。因此,离子性化合物优选将分别选自上述的非配位阴离子和阳离子组合的化合物。具体而言,优选N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐或三苯基碳四(五氟苯基)硼酸盐等。离子性化合物可为单独一种,或两种以上的组合。聚合催化剂组合物中离子性化合物的含量相对于组分(a)优选为以摩尔计的0.1至10倍,更优选以摩尔计的约1倍。

[0087] 卤素化合物包括选自路易斯酸、金属卤化物与路易斯碱的配位化合物、以及包括活性卤素的有机化合物的至少之一。例如,卤素化合物与作为组分(a)的稀土元素化合物或者其与路易斯碱的反应产物反应,从而生成阳离子性过渡金属化合物、卤化过渡金属化合物、或含有电荷不足(charge-deficient)的过渡金属中心的化合物。在使用卤素化合物的情况下,聚合催化剂组合物中卤素化合物的总含量相对于组分(a)优选为以摩尔计的1至5倍。

[0088] 路易斯酸可为含硼卤素化合物如 $B(C_6F_5)_3$ 、含铝卤素化合物如 $Al(C_6F_5)_3$ 、或含属于周期表中的第3族、第4族、第5族、第6族、或第8族的元素的卤素化合物。优选卤化铝

或有机金属卤化物。卤素元素优选氯或溴。路易斯酸的具体实例包括甲基二溴化铝、甲基二氯化铝、乙基二溴化铝、乙基二氯化铝、丁基二溴化铝、丁基二氯化铝、二甲基溴化铝、二甲基氯化铝、二乙基溴化铝、二乙基氯化铝、二丁基溴化铝、二丁基氯化铝、倍半甲基溴化铝 (methylaluminum sesquibromide)、倍半甲基氯化铝、倍半乙基溴化铝、倍半乙基氯化铝、二丁基二氯化锡、三溴化铝、三氯化铋、五氯化铋、三氯化磷、五氯化磷、四氯化锡、四氯化钛、和六氯化钨。这些中,特别优选二乙基氯化铝、倍半乙基氯化铝、乙基二氯化铝、二乙基溴化铝、倍半乙基溴化铝和乙基二溴化铝。

[0089] 金属卤化物与路易斯碱的配位化合物中的金属卤化物的实例包括氯化铍、溴化铍、碘化铍、氯化镁、溴化镁、碘化镁、氯化钙、溴化钙、碘化钙、氯化钡、溴化钡、碘化钡、氯化锌、溴化锌、碘化锌、氯化镉、溴化镉、碘化镉、氯化汞、溴化汞、碘化汞、氯化锰、溴化锰、碘化锰、氯化铈、溴化铈、碘化铈、氯化铜、碘化铜、氯化银、溴化银、碘化银、氯化金、碘化金和溴化金。这些中,优选氯化镁、氯化钙、氯化钡、氯化锰、氯化锌和氯化铜,特别优选氯化镁、氯化锰、氯化锌和氯化铜。

[0090] 金属卤化物与路易斯碱的配位化合物中的路易斯碱优选磷化合物、羰基化合物、氮化合物、醚化合物或醇等。具体实例包括磷酸三丁酯、磷酸三-2-乙基己酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯 (tricresyl phosphate)、三乙基膦、三丁基膦、三苯基膦、二乙基膦基乙烷、二苯基膦基乙烷、乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、丙腈丙酮、戊酰基丙酮、乙基乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸苯酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二苯酯、乙酸、辛酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、苯甲酸、环烷酸、叔碳酸 (versatic acid)、三乙胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、二苯醚、2-乙基己醇、油醇、十八烷醇、苯酚、苯甲醇、1-癸醇和月桂醇。这些中,优选磷酸三-2-乙基己酯、磷酸三甲苯酯、乙酰丙酮、2-乙基己酸、叔碳酸、2-乙基己醇、1-癸醇和月桂醇。

[0091] 路易斯碱以每摩尔金属卤化物为 0.01mol 至 30mol、优选 0.5mol 至 10mol 的比例反应。与路易斯碱的反应产物的使用减少了残留在聚合物中的金属。

[0092] 包括活性卤化物的有机化合物为苺基氯等。

[0093] 用于聚合催化剂组合物中的组分 (c) 为选自由下列通式 (X) 表示的化合物和具有下列通式 (Y) 表示的重复单元的化合物组成的组的至少一种有机金属化合物：

[0094] $YR^1_a R^2_b R^3_c \cdots (X)$

[0095] $(-Y(R^1)O-) \cdots (Y)$

[0096] (其中,Y为选自周期表第1族、第2族、第12族和第13族的金属, R^1 和 R^2 是碳数为1至10的烃基或氢原子, R^3 是碳数为1至10的烃基,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同,且在Y为选自周期表第1族的金属的情况下, $a=1$ 、 $b=0$ 、和 $c=0$,在Y为选自周期表第2族和第12族的金属的情况下, $a=1$ 、 $b=1$ 、和 $c=0$,以及在Y为选自周期表第13族的金属的情况下, $a=1$ 、 $b=1$ 、和 $c=1$)。

[0097] 由通式 (X) 表示的化合物优选由下列通式 (Xa) 表示的有机铝化合物：

[0098] $AlR^1 R^2 R^3 \cdots (Xa)$

[0099] (其中 R^1 和 R^2 是碳数为1至10的烃基或氢原子, R^3 是碳数为1至10的烃基,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同)。具有通式 (Xa) 的有机铝化合物的实例包括：三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己

基铝、三环己基铝、和三辛基铝；二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丁基氢化铝、二己基氢化铝、二异己基氢化铝、二辛基氢化铝、和二异辛基氢化铝；和乙基二氢化铝、正丙基二氢化铝、和异丁基二氢化铝。这些中，优选三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氢化铝和二异丁基氢化铝。上述作为组分 (c) 的有机铝化合物可为单独一种，或两种以上的组合。聚合催化剂组合中组分 (c) 的含量相对于组分 (a) 优选为以摩尔计的 10 倍以上、更优选 20 至 1000 倍。组分 (c) 的含量优选为随后添加的异戊二烯单体的摩尔量的 1/5000 以上，更优选 1/3000 至 1/10。通过设定这样的摩尔比，不仅改进顺式 -1,4 键含量，而且还改进催化活性，借此可以显著减少合成聚异戊二烯中的残余催化剂含量。将此类聚异戊二烯共混入橡胶组合物中改进了耐久性。

[0100] 由通式 (Y) 表示的化合物优选具有由通式 $(-Al(R')O-)$ 表示的重复单元的链状铝氧烷或环状铝氧烷（其中， R' 是碳数为 1 至 10 的烃基，烃基的一部分可被卤素原子和 / 或烷氧基取代，且重复单元的聚合度优选 5 以上，更优选 10 以上）。 R' 的具体实例包括甲基、乙基、丙基和异丁基。这些中，优选甲基。用作铝氧烷的原料的有机铝化合物的实例包括三烷基铝如三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝、及其混合物。特别优选三甲基铝。例如，适当使用利用三甲基铝和三丁基铝的混合物作为原料得到的铝氧烷。聚合催化剂组合中铝氧烷的含量优选设定为，使组分 (a) 中的稀土元素 M 与铝氧烷中的铝元素 Al 之间的 Al/M 元素比为约 10 至 1000。

[0101] 能够为阴离子性配体的化合物

[0102] 能够为阴离子性配体的化合物（组分 (d)）没有特别限定，只要其与组分 (a) 的氧原子或硫原子可交换即可，但其优选具有任意的 OH 基、NH 基、和 SH 基。

[0103] 具有 OH 基的化合物为，例如脂族醇或芳族醇。具体实例包括二丁基羟基甲苯、烷基化苯酚、4,4'-硫代双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-亚丁基双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双-(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二-t-4-乙基苯酚、1,1,3-三-(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、正十八烷基-3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸酯、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂酯、和硫代二丙酸二肉豆蔻酯，但所述化合物不限于这些。

[0104] 受阻酚系化合物的具体实例包括三甘醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、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、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2-硫代-二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、3,5-叔丁基-4-羟基苄基磷酸-二乙酯(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate-diethylester)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-异氰脲酸酯、辛基化二苯胺、和 2,4-双[(辛基硫代)甲基]-邻甲酚。

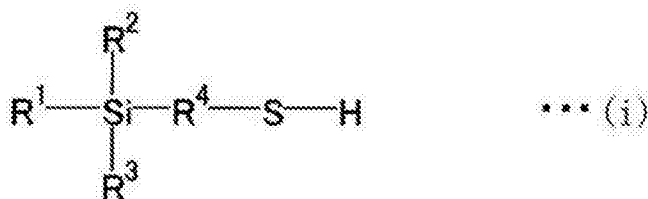
[0105] 肼系化合物的实例包括 N,N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]肼。

[0106] 具有 NH 基的化合物为例如烷基胺或芳基胺的伯胺或仲胺。具体实例包括二甲胺、二乙胺、吡咯、乙醇胺、二乙醇胺、二环己胺、N,N'-二苄基乙二胺

(N, N'-dibenzylethylenediamine)、和双(2-二苯基膦基苯基)胺。

[0107] 具有 SH 基的化合物为例如脂族硫醇、芳族硫醇、或任意的由下列通式 (i) 和 (ii) 表示的化合物。

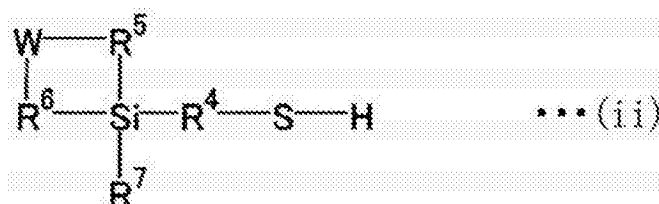
[0108]



[0109] (其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地由 $-\text{O}-\text{C}_{\text{jH}_{2\text{j}+1}}$ 、 $-(\text{O}-\text{C}_{\text{kH}_{2\text{k}}})_{\text{a}}-\text{O}-\text{C}_{\text{mH}_{2\text{m}+1}}$ 、或 $-\text{C}_{\text{nH}_{2\text{n}+1}}$ 表示, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一为 $-(\text{O}-\text{C}_{\text{kH}_{2\text{k}}})_{\text{a}}-\text{O}-\text{C}_{\text{mH}_{2\text{m}+1}}$, j 、 m 和 n 各自独立地为 0 至 12, k 和 a 各自独立地为 1 至 12, R^4 是碳数为 1 至 12 的直链、支化、或环状的饱和或不饱和的亚烷基、亚环烷基 (cycloalkylene group)、亚环烷基烷基 (cycloalkylalkylene group)、亚环烯基烷基 (cycloalkenylalkylene group)、亚烯基 (alkenylene group)、亚环烯基 (cycloalkenylene group)、亚环烷基烯基 (cycloalkylalkenylene group)、亚环烯基烯基 (cycloalkenylalkenylene group)、亚芳基或亚芳烷基 (aralkylene group))。

[0110] 由通式 (i) 表示的化合物的具体实例包括 3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、(巯基甲基)二甲基乙氧基硅烷、和巯基甲基三甲氧基硅烷。

[0111]



[0112] (其中, W 为 $-\text{NR}^8-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$ (其中, R^8 和 R^9 为 $-\text{C}_{\text{pH}_{2\text{p}+1}}$, R^{10} 为 $-\text{C}_{\text{qH}_{2\text{q}+1}}$, 且 p 和 q 各自独立地为 0 至 20), R^5 和 R^6 各自独立地为 $-\text{M}-\text{C}_{\text{rH}_{2\text{r}}}-$ (其中, M 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2-$, 且 r 为 1 至 20), R^7 为 $-\text{O}-\text{C}_{\text{jH}_{2\text{j}+1}}$ 、 $-(\text{O}-\text{C}_{\text{kH}_{2\text{k}}})_{\text{a}}-\text{O}-\text{C}_{\text{mH}_{2\text{m}+1}}$ 、或 $-\text{C}_{\text{nH}_{2\text{n}+1}}$, j 、 m 和 n 各自独立地为 0 至 12, k 和 a 各自独立地为 1 至 12, R^4 与式 (i) 中的 R^4 相同)。

[0113] 由通式 (ii) 表示的化合物的具体实例包括 3-巯基丙基(乙氧基)-1,3-二氧杂-6-甲基氮杂-2-硅杂环辛烷(3-mercaptopropyl(ethoxy)-1,3-dioxa-6-methylaza-2-silacyclooctane)、3-巯基丙基(乙氧基)-1,3-二氧杂-6-丁基氮杂-2-硅杂环辛烷、和 3-巯基丙基(乙氧基)-1,3-二氧杂-6-十二烷基氮杂-2-硅杂环辛烷。

[0114] 组分 (d) 优选由下列通式 (iii) 表示的阴离子性三齿配体 (tridentate ligand) 前驱体:

[0115] $\text{E}^1-\text{T}^1-\text{X}-\text{T}^2-\text{E}^2 \dots (iii)$

[0116] (其中, X 为包括选自第 15 族原子的配位原子的阴离子性供电子基团, E^1 和 E^2 各自独立地为包括选自第 15 族和第 16 族原子的配位原子的中性供电子基团, T^1 和 T^2 为用于将 X 与 E^1 和 E^2 交联的交联基团)。

[0117] 组分 (d) 的添加量相对于 1mol 稀土元素化合物 (组分 (a)) 优选 0.01mol 至

10mol,更优选 0.1mol 至 1.2mol。当添加量为 0.1mol 以上时,催化活性足够高,使得可有效合成聚异戊二烯。尽管添加量优选等于稀土元素化合物 (1.0mol),但组分 (d) 可过量添加。然而,超过 1.2mol 的添加量由于显著的试剂损失而并不优选。

[0118] 在通式 (iii) 中,中性供电子基团 E^1 和 E^2 各自为包括选自第 15 族和第 16 族的配位原子的基团。 E^1 和 E^2 可为相同基团或不同基团。配位原子的实例包括氮 N、磷 P、氧 O 和硫 S。配位原子优选 P。

[0119] 在包括于 E^1 和 E^2 中的配位原子为 P 的情况下,中性供电子基团 E^1 和 E^2 的实例包括:1) 二芳基膦基如二苯基膦基或二甲苯基膦基;2) 二烷基膦基如二甲基膦基或二乙基膦基;和 3) 烷基芳基膦基如甲基苯基膦基。优选实例为二芳基膦基。

[0120] 在包括于 E^1 和 E^2 中的配位原子为 N 的情况下,中性供电子基团 E^1 和 E^2 的实例包括:1) 二烷基氨基如二甲基氨基、二乙基氨基、或双(三甲基甲硅烷基)氨基;2) 二芳基氨基如二苯基氨基;和 3) 烷基芳基氨基如甲基苯基。

[0121] 在包括于 E^1 和 E^2 中的配位原子为 O 的情况下,中性供电子基团 E^1 和 E^2 的实例包括:1) 烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、或丁氧基;和 2) 芳氧基如苯氧基或 2,6-二甲基苯氧基。

[0122] 在包括于 E^1 和 E^2 中的配位原子为 S 的情况下,中性供电子基团 E^1 和 E^2 的实例包括:1) 烷基硫基 (alkylthio group) 如甲基硫基、乙基硫基、丙基硫基、或丁基硫基;2) 芳基硫基如苯基硫基或甲苯基硫基。

[0123] 阴离子性供电子基团 X 为包括选自第 15 族的配位原子的基团。配位原子优选磷 P 或氮 N,更优选 N。

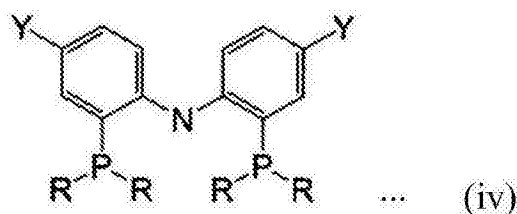
[0124] 交联基团 T^1 和 T^2 为能够将 X 与 E^1 和 E^2 交联的任意基团。实例包括可在芳环上具有取代基的亚芳基。 T^1 和 T^2 可为相同基团或不同基团。

[0125] 亚芳基可为亚苯基、亚萘基、吡啶亚基 (pyridylene group) 或亚噻吩基 (thienylene group) 等 (优选亚苯基或亚萘基)。任意基团可为亚芳基的芳环上的取代基。取代基的实例包括烷基如甲基或乙基,芳基如苯基或甲苯基,卤素基团如氟代、氯代或溴代,和甲硅烷基如三甲基甲硅烷基。

[0126] 亚芳基的更优选实例为 1,2-亚苯基。

[0127] 阴离子性三齿配体前驱体的优选实例由下列通式 (iv) 表示。这可例如通过下列实施例中记载的方法或参照 Organometallics, 23, p. 4778-4787 (2004) 等制造。

[0128]



[0129] (其中, R 为烷基或芳基, 和 Y 为氢、烷基、卤素基团 (halogeno group) 或甲硅烷基等)。

[0130] 更具体地, 可使用 PNP 配体前驱体如双(2-二苯基膦基苯基)胺。

[0131] (橡胶组合物)

[0132] 使用所公开的异戊二烯聚合催化剂组合物制造的合成聚异戊二烯可适当地用于橡胶组合物中。橡胶组合物至少包括橡胶组分,并根据需要进一步包括其它组分如填料和交联剂。

[0133] 橡胶组分中合成聚异戊二烯的量(含量)没有特别限定,并可根据目的适当选择。其量优选 15 质量%至 100 质量%。

[0134] 当橡胶组分中合成聚异戊二烯的量为 15 质量%以上时,合成聚异戊二烯发挥充分的效果。

[0135] (用途)

[0136] 所述橡胶组合物或交联橡胶组合物可用于轮胎。将橡胶组合物或交联橡胶组合物应用至轮胎的胎面在耐久性方面是有利的。橡胶组合物或交联橡胶组合物不仅可用于轮胎,而且还可用于防振橡胶、隔震橡胶、带(传送带)、橡胶履带(rubber crawlers)、各种软管等。

[0137] 实施例

[0138] 根据本公开内容的非限制性实例描述如下。

[0139] (实施例 1:合成聚异戊二烯 A 的制造方法)

[0140] 在氮气气氛下的手套箱中,7.9 μmol 三(叔丁氧基)钆($\text{Gd}(\text{OtBu})_3$)(组分(a))、1.19mmol 三异丁基铝(组分(c))和 5.0g 甲苯装入 1L 耐压玻璃反应器。熟化(aging)30 分钟后,添加 7.9 μmol 三苯基碳四(五氟苯基)硼酸盐($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$)(组分(b))并熟化 15 分钟。然后将反应器从手套箱中取出,添加 235.0g 环己烷和 70g 异戊二烯,并在 25℃下进行聚合反应 15 小时。聚合后,添加 1mL 含 5 质量% 2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的异丙醇溶液来终止反应。进一步,使用大量甲醇将聚合物分离并在 70℃下真空干燥,从而获得合成聚异戊二烯 A。所得合成聚异戊二烯 A 的产量为 45g。

[0141] (实施例 2:合成聚异戊二烯 B 的制造方法)

[0142] 除了在 50℃下进行聚合 2 小时以外,使用与实施例 1 相同的方法。结果,获得合成聚异戊二烯 B,产量为 68g。

[0143] (实施例 3:合成聚异戊二烯 C 的制造方法)

[0144] 在氮气气氛下的手套箱中,7.9 μmol 三(叔丁氧基)钆($\text{Gd}(\text{OtBu})_3$)(组分(a))、7.9 μmol 2-乙基-1-己醇(组分(d))、1.19mmol 三异丁基铝(组分(c))和 5.0g 甲苯装入 1L 耐压玻璃反应器。熟化 30 分钟后,添加 7.9 μmol 三苯基碳四(五氟苯基)硼酸盐($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$)(组分(b))并熟化 15 分钟。然后将反应器从手套箱中取出,添加 235.0g 环己烷和 70g 异戊二烯,并在 50℃下进行聚合反应 2 小时。聚合后,添加 1mL 含 5 质量% 2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的异丙醇溶液来终止反应。进一步,使用大量甲醇将聚合物分离并在 70℃下真空干燥,从而获得合成聚异戊二烯 C。所得合成聚异戊二烯 C 的产量为 69g。

[0145] (比较例 1:合成聚异戊二烯 X 的制造方法)

[0146] 在氮气气氛下的手套箱中,将 0.05mmol 二甲基铝(μ -二甲基)双(五甲基环戊二烯基)钆 $[(\text{Cp}^*)_2\text{Gd}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ 装入充分干燥的 100ml 耐压玻璃瓶中,并用 34.0ml 甲苯溶解。接下来,添加 1.5mmol 三异丁基铝和 0.05mmol 三苯基碳四(五氟苯基)硼酸盐($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$),并将瓶加盖。在环境温度下反应 1 小时后,将瓶从手套箱中取出,装入 1.0ml

异戊二烯,并在 -40°C 下进行聚合 15 小时。聚合后,添加 10ml 含 10 重量% 2,6-双(叔丁基)-4-甲基苯酚的甲醇溶液来终止反应。进一步,使用大量甲醇/盐酸混合溶剂将聚合物分离,并在 60°C 下真空干燥。所得聚合物 X 的产率为 100%。

[0147] (比较例 2:合成聚异戊二烯 Y 的制造方法)

[0148] 在手套箱中,将磁性搅拌子放入烧瓶(100mL)内,并添加异戊二烯(2.04g、30.0mmol)和 $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2(\text{PNP})]$ (12.5 μmol) 的氯苯溶液(16mL)。之后,在高速搅拌下添加 $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (12.5 μmol) 的氯苯溶液(4mL)。在环境温度下进行搅拌 5 分钟以引起反应,然后添加甲醇以使聚合结束。将反应液注入 200mL 包括少量盐酸和丁基羟基甲苯(稳定剂)的甲醇溶液。将沉淀的聚合物产物通过倾析分离,用甲醇洗净,并在 60°C 下干燥,从而获得聚合物 Y(产率:100%)。

[0149] (比较例 3:合成聚异戊二烯 Z 的制造方法)

[0150] 在以与专利文献 3 中记载的试验 C 相同的条件下进行聚合反应,从而获得聚合物 Z。

[0151] (合成聚异戊二烯的物性试验)

[0152] 对合成聚异戊二烯 A 至 C 和 X 至 Z 进行下列物性试验。

[0153] (1) 微结构(顺式-1,4 键含量)

[0154] 对于合成聚异戊二烯 A 至 C 和 X 至 Z,顺式-1,4 键含量由根据 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 得到的峰 [$^1\text{H-NMR}$: δ 4.6-4.8(3,4-乙烯基单元的 $=\text{CH}_2$), 5.0-5.2(1,4-单元的 $-\text{CH}=\text{}$), $^{13}\text{C-NMR}$: [δ 23.4(1,4-顺式单元), 15.9(1,4-反式单元), 18.6(3,4-单元)] 的积分比来确定。此外,数均分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)通过 GPC 使用聚苯乙烯作为标准物来确定。

[0155] (2) 重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)

[0156] 对于合成聚异戊二烯 A 至 C 和 X 至 Z,合成聚异戊二烯的以聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)通过凝胶渗透色谱[GPC:HLC-8220GPC,由 Tosoh Corporation 制造,柱:2 根 GMXL 柱,由 Tosoh Corporation 制造,检测器:差示折光计(RI)]以单分散聚苯乙烯为基准来确定。测量温度为 40°C 。THF 用作洗脱溶剂。

[0157] (3) 聚合物中的稀土元素含量(ppm)

[0158] 对于合成聚异戊二烯 A 至 C 和 X 至 Z,合成聚异戊二烯中的稀土元素含量(ppm)使用波长色散型荧光 X 射线设备[XRF-1700,由 Shimadzu Corporation 制造]以稀土元素含量已知的聚异戊二烯为基准来确定。Rh 用作 X 射线源,并且在真空下进行测量。

[0159] [表 1]

[0160]

		实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3
		聚合物A	聚合物B	聚合物C	聚合物X	聚合物Y	聚合物Z
聚合溶剂		环己烷	环己烷	环己烷	甲苯	氯苯	环己烷
聚合温度		25℃	50℃	50℃	-40℃	环境温度	-20℃
摩尔比	异戊二烯/ 组分(a)	130,000	130,000	130,000	200	2,400	4,900
	组分(c)/ 组分(a)	150	150	150	30	0	4
	异戊二烯/ 组分(c)	867	867	867	6.7	-	1,225
活性(kg/mol·h)		380	4,300	4,370	0.9	820	0.9
Mw ($\times 10^3$)		2,280	2,345	2,070	2,135	553	2,452
Mn ($\times 10^3$)		851	859	845	1,220	410	958
Mw/Mn		2.68	2.73	2.45	1.75	1.35	2.56
顺式-1,4键含量(%)		96.7	96.5	98.5	99.6	98.5	98.4
聚合物中稀土元素 含量(ppm)		65	42	40	> 10,000	> 1,000	620

[0161] 如表 1 所示, 实施例 1 至 3 中获得了具有高分子量和高顺式 -1, 4 键含量的聚丁二烯。

[0162] 产业上的可利用性

[0163] 通过所公开的制造方法制造的合成聚异戊二烯以及包括该合成聚异戊二烯的橡胶组合物适用于例如轮胎构件 (特别是轮胎的胎面构件)。