

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 36/06

C08F 4/52

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01128284.3

[43] 公开日 2002 年 5 月 8 日

[11] 公开号 CN 1347923A

[22] 申请日 2001.10.12 [21] 申请号 01128284.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 姜连升 张学全 柳希春

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 稀土催化体系及丁二烯聚合工艺

[57] 摘要

本发明属于一种稀土催化体系及丁二烯聚合工艺。选择的稀土催化体系有 A) 羧酸钪化合物, B) 烷基氢化铝或三烷基铝, C) 含卤素化合物, D) 共轭双烯烃。催化体系各组分间摩尔比为: B: A = 5 - 50: 1, C: A = 0.5 - 5: 1 以及 D: A = 5 - 30: 1; 陈化温度 0 - 90℃。本发明配置的催化体系可在常温下保持均相 54 小时以上, 所得聚丁二烯的分子量呈单峰分布, 分布指数 $M_w/M_n = 3 - 3.5$, 顺式含量大于 97wt%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种稀土催化体系及丁二烯聚合工艺, 其特征在于选择的稀土催化体系的组成是:

E. 羧酸钼化合物, 具体为环烷酸钼, 以及含有 8-10 个碳原子的具有支化结构的新癸酸钼;

F. 烷基氢化铝或三烷基铝, 具体是三异丁基铝 $Al(i-C_4H_9)_3$ 、三乙基铝 $AlEt_3$ 或二异丁基氢化铝 $AlH(i-C_4H_9)_2$;

G. 含卤素化合物, 具体是特丁基氯 $t-C_4H_9Cl$, 倍半铝 $Al_2R_3Cl_3$, 二烷基氯化铝 AlR_2Cl 或氯代甲基硅烷 $Me_{4-n}SiCl_n$, 其中 R 为乙基 $-C_2H_5$ 和异丁基 $-i-C_4H_9$, n 是 1, 2 或 3;

H. 共轭双烯烃, 具体是丁二烯和异戊二烯;

催化体系各组分间摩尔比为: B:A =5-50:1, C:A=0.5-5:1 以及 D:A=5-30:1; 配置过程按下列次序:

1). A+B+D 在 0-90°C 陈化, 然后加入 C, 在 0-90°C 继续陈化;

2). B+C+D 在 0-20°C 陈化, 然后加入 A, 在 0-20°C 继续陈化;

3). B+C 陈化, 然后加入 A 和 D 继续陈化, 当 D 是丁二烯时陈化温度为 0-90°C; 当 D 是异戊二烯时陈化温度为 0-20°C。

说 明 书

稀土催化体系及丁二烯聚合工艺

技术领域：本发明属于一种稀土催化体系及丁二烯聚合工艺。

背景技术：稀土催化体系的相态及其相态稳定性对稀土橡胶的生产和质量控制至关重要。首先，催化体系的相态及其相态稳定性直接影响其催化性能的稳定性。均相催化体系催化性能稳定，聚合过程容易控制，而非均相催化体系由于可能存在多活性中心，催化性能和聚合过程较难控制和掌握。第二，催化体系相态的稳定性影响其储存和运输，在催化剂的储存和运输过程中可能发生相态的改变或化学性质的改变，这对稀土橡胶的生产和产品性能的稳定极为不利，而且如果催化剂向聚合反应釜传送过程中发生相态的改变，既由均相变为非均相，易导致聚合釜内爆聚现象的发生、催化剂管道的堵塞等问题。第三，催化体系的相态直接影响橡胶的生产和性能，催化体系由均相变为非均相会直接导致稀土橡胶产品的分子量分布加宽，高分子量组分的增大，由此带来的负面效应有：(1) 使聚合体系动力黏度增加，导致搅拌电流的增高，增加动力消耗；(2) 使胶液的传输、凝聚等后处理工序发生困难，限制了单体浓度的提高，增加了能耗，降低了生产效率；(3) 给橡胶的加工性能尤其是挤出行为带来不利影响。

为了解决稀土催化体系相态稳定性的问题和合成橡胶分子量分

布过宽的问题，人们进行了广泛的研究，如意大利 Enichem Elastomers Ltd 在 EP Pat. 375, 421 专利中采用特丁基氯 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 作为催化剂含氯组份，采用 $(\text{Nd}+\text{Al})+\text{Cl}$ 的加料方式，和 $-30^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ 的陈化温度，以保证催化剂的均相状态，使生产的稀土顺丁橡胶具有较窄和单峰的分子量分布。日本发表了多篇改变稀土元素配体制备窄分布稀土顺丁胶的专利如平 3-185008 平 4-142308。

上述提出的控制均相稀土催化剂相态的方法是在特定的加料方式、温度、时间及低 Cl/Nd 比的条件下实现的，是相对的，有条件的，这在生产过程中是难以控制的，更难保证产品的均一性和稳定性。

发明内容：本发明的目的是提供一种稀土催化体系及丁二烯聚合工艺。本发明提供稀土催化体系具有高度均相稳定性。

本发明提供的稀土催化体系的组成是：

A. 羧酸钕化合物，具体为环烷酸钕，以及含有 8-10 个碳原子的具有支化结构的新癸酸钕。

B. 烷基氢化铝或三烷基铝，具体是三异丁基铝 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 、三乙基铝 AlEt_3 或者二异丁基氢化铝 $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ 。

C. 含卤素化合物，具体是特丁基氯 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ，倍半铝 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Cl}_3$ ，二烷基氯化铝 AlR_2Cl 或氯代甲基硅烷 $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ ，其中 R 为乙基 $\text{-C}_2\text{H}_5$ 和异丁基 $\text{-}i\text{-C}_4\text{H}_9$ ，n 是 1, 2 或 3。

D. 共轭双烯烃，具体是丁二烯和异戊二烯。

催化体系各组份间摩尔比为：B:A =5-50:1，C:A=0.5-5:1 以及 D:A=5-30:1；配置过程按下列次序：

- 1). A+B+D 在 0-90℃陈化，然后加入 C，在 0-90℃继续陈化；
- 2). B+C+D 在 0-20℃陈化，然后加入 A，在 0-20℃继续陈化；
- 3). B+C 陈化，然后加入 A 和 D 继续陈化，当 D 是丁二烯时陈化温度为 0-90℃；当 D 是异戊二烯时陈化温度为 0-20℃；

按以上方法配置的催化体系可在常温下保持均相 54 小时以上，所得聚丁二烯的分子量呈单峰分布，分布指数 $M_w/M_n=3-3.5$ ，顺式含量大于 97wt%。

具体实施方式：

实施例 1.

在氮气保护下，向 10ml 干燥长颈安培瓶中加入新癸酸钪 0.112mmol 和 $AlH(i-C_4H_9)_2$ 3.37mmol，于 11℃水浴中陈化 10 分钟后，加入 $MeSiCl_3$ 0.092mmol，再于 11℃水浴中陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上，三个月以下。

实施例 2：

以环烷酸钪代替新癸酸钪，以 Me_3SiCl 代替 $MeSiCl_3$ ，同时将陈化温度由 11℃提高至 50℃，其他条件同实施例 1。所配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上，三个月以下。

实施例 3：

在氮气保护下，向 10ml 干燥长颈安培瓶中加入 $AlH(i-C_4H_9)_2$

2.24mmol 和 Me_2SiCl_2 0.056mmol, 于 11°C 水浴中陈化 10 分钟后加入新癸酸钼 0.112mmol, 再于 11°C 水浴中陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下保持均相可达 54 小时以上, 三个月以下。

实施例 4:

将陈化温度由 11°C 提高至 50°C, 其他条件同实施例 3。所配制的催化体系在室温下保持均相可达 54 小时以上, 三个月以下。

比较例 1:

在氮气保护下, 向 10ml 干燥长颈安培瓶中加入新癸酸钼 0.112mmol 和 MeSiCl_3 0.092mmol, 于 11°C 水浴中陈化 10 分钟后, 加入 $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ 3.37mmol, 再于 11°C 水浴中陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下 10 小时内出现沉淀。

比较例 2:

将陈化温度由 11°C 提高至 50°C, 其他条件同比较例 1。所配制的催化体系在室温下 10 小时内出现沉淀。

实施例 5:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入新癸酸钼 0.112mmol, 丁二烯己烷溶液 1.08mmol 和 $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ 3.37mmol, 于 10°C 水浴中陈化 10 分钟后加入 MeSiCl_3 0.092mmol, 再于 20°C 水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下放置两年以上仍保持均相。

实施例 6:

以 8-10 个碳原子的具有支化结构的叔碳酸钕代替新癸酸钕，以 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 代替 MeSiCl_3 ，并将陈化温度提高至 50°C ，其他条件同实施例 5。所配制的催化体系在室温下放置两年以上仍保持均相。

实施例 7:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入丁二烯的己烷溶液 2.24mmol， $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ 4.48mmol，和 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 0.092mmol，于 10°C 水浴中陈化 10 分钟后加入新癸酸钕 0.112mmol，再于 10°C 水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下放置可保持均相三个月以上，16 个月以下。

实施例 8:

将陈化温度变为 0°C ，其他条件同实施例 7。所配制的催化体系在室温下放置可保持均相三个月以上，16 个月以下。

实施例 9:

将陈化温度变为 20°C ，其他条件同实施例 7。所配制的催化体系在室温下放置可保持均相三个月以上，16 个月以下。

比较例 3:

将陈化温度提高至 50°C ，其他条件同实施例 7。所配制的催化体系在室温下 10 小时内出现沉淀。

比较例 4:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入新癸酸钕 0.112mmol，丁二烯的己烷溶液 1.08mmol，和 MeSiCl_3 0.092mmol，

于 11°C 水浴中陈化 10 分钟后加入 $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ 3.37mmol，再于 11°C 水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下 10 小时内出现沉淀。

比较例 5:

将陈化温度由 11°C 提高至 50°C，其他条件同比较例 4。所配制的催化体系在室温下 10 小时内出现沉淀。

实施例 10:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入 $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ 3.37mmol 和 $\text{Al}_2(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}_3$ 0.224mmol，于 20°C 水浴中陈化 10 分钟后加入新癸酸钼 0.112mmol 和丁二烯的庚烷溶液 1.08mmol，再于 20°C 水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上，三个月以下。

实施例 11:

将陈化温度变为 0°C，其他条件同实施例 10。所配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上，三个月以下。

实施例 12:

将陈化温度提高至 50°C，其他条件同实施例 10。所配制的催化体系在室温下放置两年以上仍保持均相。

实施例 13:

将陈化温度提高至 90°C，其他条件同实施例 10。所配制的催化体系在室温下放置两年以上仍保持均相。

实施例 14:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入新癸酸钪 0.112mmol, 异戊二烯己烷溶液 1.08mmol 和 $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ 3.37mmol, 于 0°C 水浴中陈化 10 分钟后加入 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 0.092mmol, 再于 10°C 水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下放置两年以上仍保持均相。

实施例 15:

将陈化温度提高至 60°C, 其他条件同实施例 14。所配制的催化体系在室温下可保持均相 3 个月以上, 16 个月以下。

实施例 16

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入 $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ 3.37mmol 和 MeSiCl_3 0.092mmol, 于 10°C 水浴中陈化 10 分钟后加入新癸酸钪 0.112mmol 和异戊二烯的己烷溶液 1.08mmol, 再于 10°C 水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上, 三个月以下。

实施例 17:

将陈化温度变为 0°C, 其他条件同实施例 16。所配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上, 三个月以下。

实施例 18:

将陈化温度变为 20°C, 其他条件同实施例 16。所配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上, 三个月以下。

比较例 6:

将陈化温度提高至 50°C，其他条件同实施例 16。所配制的催化体系在室温下 10 小时内出现沉淀。

实施例 19:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入新癸酸钼 0.112mmol，丁二烯庚烷溶液 3.36mmol 和 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 0.56mmol，于 0°C 水浴中陈化 10 分钟后加入 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 0.336mmol，再于 10°C 水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下可保持均相三个月以上，16 个月以下。

实施例 20:

将陈化温度提高至 70°C，其他条件同实施例 19。所配制的催化体系在室温下放置两年以上仍保持均相。

实施例 21:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入新癸酸钼 0.112mmol，异戊二烯己烷溶液 1.08mmol 和 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 3.37mmol，于 11°C 水浴中陈化 10 分钟后加入 MeSiCl_3 0.092mmol，再于 11°C 水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下可保持均相三个月以上，16 个月以下。

实施例 22:

将陈化温度由 11°C 提高至 50°C，其他条件同实施例 21。所配制的催化体系在室温下可保持均相 3 个月以上，16 个月以下。

实施例 23:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入新癸酸钨 0.112mmol, 丁二烯庚烷溶液 0.56mmol 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 5.6mmol, 于 10℃水浴中陈化 10 分钟后加入 MeSiCl_3 0.56mmol, 再于 20℃水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上, 三个月以下。

实施例 24:

将陈化温度提高至 90℃, 其他条件同实施例 23。所配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上, 三个月以下。

实施例 25:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入新癸酸钨 0.112mmol, 异戊二烯己烷溶液 1.08mmol 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 3.37mmol, 于 11℃水浴中陈化 10 分钟后加入 MeSiCl_3 0.092mmol, 再于 11℃水浴中继续陈化 6 小时后放于室温。以上配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上, 三个月以下。

实施例 26:

将陈化温度由 11℃提高至 50℃, 其他条件同实施例 25。所配制的催化体系在室温下可保持均相 54 小时以上, 三个月以下。

实施例 27:

在氮气保护下, 向 100ml 干燥的单口玻璃反应瓶中加入干燥己烷 84ml 和干燥丁二烯 10g, 然后加入实施例 5 配制的均相催化剂溶液

4.55×10^{-6} mol, 于 50°C 恒温水浴中聚合 5 小时。加入含有 2, 6, 4 防老剂的乙醇溶液, 聚合物经乙醇洗涤后真空干燥至恒重。聚合转化率为 95%, 聚丁二烯顺 1,4 含量为 97.9%。聚合产物经 GPC 分析分子量为单峰分布, $M_w = 343,000$, $M_w/M_n = 3.05$ 。

比较例 7:

使用比较例 4 配制的非均相催化剂, 其他聚合条件同实施例 27。聚合转化率为 94%, 聚丁二烯顺 1,4 含量为 96.6%。聚合产物经 GPC 分析分子量为双峰分布, $M_w = 953,000$, $M_w/M_n = 7.50$ 。

实施例 28:

使用放置两年后的实施例 5 配置的均相催化剂, 其他聚合条件同实施例 27。聚合转化率为 97%, 聚丁二烯顺 1,4 含量为 97.6%。聚合产物经 GPC 分析分子量为单峰分布, $M_w = 365,000$, $M_w/M_n = 3.02$ 。

实施例 29:

使用实施例 7 配置的均相催化剂, 其他聚合条件同实施例 27。聚合转化率为 93%, 聚丁二烯顺 1,4 含量为 97.2%。聚合产物经 GPC 分析分子量为单峰分布, $M_w = 358,000$, $M_w/M_n = 3.25$ 。

实施例 30:

使用实施例 12 配置的均相催化剂, 其他聚合条件同实施例 27。聚合转化率为 96%, 聚丁二烯顺 1,4 含量为 97.8%。聚合产物经 GPC 分析分子量为单峰分布, $M_w = 323,000$, $M_w/M_n = 3.10$ 。

实施例 31:

使用实施例 16 配置的均相催化剂，其他聚合条件同实施例 27。
聚合转化率为 91%，聚丁二烯顺 1,4 含量为 97.0%。聚合产物经 GPC
分析分子量为单峰分布， $M_w = 345,000$, $M_w/M_n = 3.42$ 。