

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 36/00

C08F 4/52

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01128287.8

[43]公开日 2002年4月3日

[11]公开号 CN 1342718A

[22]申请日 2001.10.12 [21]申请号 01128287.8

[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 李刚 巴晓微

张学全 金鹰泰

[74]专利代理机构 长春科学专利代理有限公司

代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 稀土催化双烯烃的聚合方法

[57]摘要

本发明关于稀土催化丁二烯和异戊二烯等双烯烃单体的均聚及其共聚。本发明提出稀土化合物/烷基铝/含卤化合物催化体系使双烯烃单体聚合,可获得分子量分布较窄的聚合物。进一步在该催化体系中加入调节3d族过渡金属的有机化合物时,不论上述单体的均聚或者共聚都明显改变聚合物分子量,但对聚合物分子量分布和微观结构几乎不影响。

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. 一种稀土催化双烯烃的聚合方法,其特征在于催化剂由以下几种组分混合反应而成:(1)含膦酸基或羧基的稀土化合物- L_3Ln , 其中 L 代表(2-乙基己基)亚膦基、(2-乙基己基)膦基、新癸基、环烷基和乙酰丙酮基;稀土 Ln 代表钕、镨、镨钕富集物;(2)烷基铝化合物- R_nAlH_{3-n} , R 代表甲基、乙基、异丁基; $n=2, 3$, 或它们的混合物;(3)含卤素有机化合物或有机金属化合物;含卤素有机化合物为, 三甲基氯代硅烷、叔丁基氯、烯丙基氯;含卤素有机金属化合物为, 氯化二异丁基铝、倍半乙基铝;(4)3d 族过渡金属的有机化合物- X_mMY_n , 其中 M 为钴、镍、铁、钛; X 和 Y 代表膦酸基和羧基, 它们可以相同或不同, $m=3-n$ 时, $n=0, 1, 2$; $m=2-n$ 时, $n=0, 1$;膦酸基化合物为(2-乙基己基)亚膦酸和(2-乙基己基)膦酸, 羧基化合物选择 2-乙基己酸、新癸酸和环烷酸;

催化剂制备方法是, 各组份的摩尔组成比为:稀土化合物:烷基铝化合物:含卤素有机化合物或有机金属化合物:过渡金属的有机化合物:单体=1:10~60:1.5~5:0.02~0.5:3~20; 单体选择丁二烯和异戊二烯, 实施丁二烯均聚、异戊二烯均聚及丁二烯和异戊二烯共聚, 单体浓度为 10~16%, 共聚中异戊二烯和丁二烯单体重量比为 20~50:80~50; 溶剂采用己烷、正庚烷、甲苯和 1、2、4-三氯化苯; 催化剂陈化浓度为 $0.3\sim 5\times 10^{-4}$ 摩尔/毫升, 陈化温度 $0\sim 50^\circ\text{C}$, 陈化时间为 5 分钟~48 小时。

说明书

稀土催化双烯烃的聚合方法

技术领域：本发明属于稀土催化双烯烃的聚合方法。

背景技术：稀土作为双烯烃聚合催化剂，控制聚合物分子量及其分布是一难题。通常采用的氢化烷基铝虽然可降低聚合物的分子量，但同时加宽聚合物分子量分布。美国专利 USP4,663,405 在稀土羧酸盐/烷基铝/卤代烷基铝体系中添加乙烯基卤化物的方法，降低丁二烯聚合物分子量，但在多数条件下同时加宽其分布。美国专利 USP5,686,371 在稀土羧酸盐/烷基铝/卤代硅烷体系中加入少量单体条件下制备催化剂，可同时降低丁二烯聚合物分子量及其分布指数，最窄分布指数为 2.20，但仅涉及丁二烯均聚。

发明内容：发明的目的是提供一种稀土双烯烃的聚合方法和方法，稀土催化合成高立体规整度丁二烯、异戊二烯等双烯烃均聚物及其它们的共聚物，并提供一种控制聚合物的分子量而聚合物分子量分布和微观结构几乎不受影响的催化剂制备方法。

原理：调节剂 3d 族过渡金属的有机化合物可以调节聚合反应的链转移速度，从而控制聚合物的分子量。

本发明催化剂由以下几种组分混合反应而成：(1)含磷酸基或羧基的稀土化合物- L_3Ln ，其中 L 代表 (2-乙基己基) 亚膦基、(2-乙基己基) 膦基、新癸基、环烷基和乙酰丙酮基；稀土 Ln 代表钕、镨、镨钕富集物；(2)烷基铝化合物- R_nAlH_{3-n} ，R 代表甲基、乙基、异丁基；n=2、3，或它们的混合物；(3)含卤素有机化合物或有机金属化合物，含卤素有机化合物为，三甲基氯代硅烷、叔丁基氯、烯丙基氯；含卤素

有机金属化合物为，氯化二异丁基铝、倍半乙基铝;(4)3d 族过渡金属的有机化合物- X_mMY_n ，其中 M 为钴、镍、铁、钛；X 和 Y 代表膦酸基和羧基，它们可以相同或不同， $m=3-n$ 时， $n=0、1、2$ ； $m=2-n$ 时， $n=0、1$ ；膦酸基化合物为(2-乙基己基)亚膦酸和(2-乙基己基)膦酸，羧基化合物可以选自 2-乙基己酸、新癸酸和环烷酸。

催化剂制备方法是，各组份的摩尔组成比为：稀土化合物：烷基铝化合物：含卤素有机化合物或有机金属化合物：过渡金属的有机化合物：单体=1：10~60：1.5~5：0.02~0.5：3~20；单体选择丁二烯和异戊二烯，实施丁二烯均聚、异戊二烯均聚及丁二烯和异戊二烯共聚，单体浓度为 10~16%，共聚中异戊二烯和丁二烯单体重量比为 20~50：80~50；溶剂采用己烷、正庚烷、甲苯和 1、2、4-三氯化苯；催化剂陈化浓度为 $0.3\sim 5\times 10^{-4}$ 摩尔/毫升，陈化温度 0~50℃，陈化时间为 5 分钟~48 小时。单体和溶剂按通常方法预先精制。

聚合反应是在氮保护下预先干燥的 50 毫升安瓶中进行，先加入单体和溶剂，然后按计量加入上述催化剂陈化液，置于 50℃ 恒温水浴中聚合 5 小时，向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合，用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。

本发明的稀土化合物/烷基铝/含卤化合物体系，不仅对丁二烯均聚，还涉及异戊二烯均聚及丁二烯和异戊二烯共聚，并均可获得分子量分布较窄的聚合物，最窄分布指数为 1.43。进一步在该催化剂体系中加入调节剂 - 3d 族过渡金属膦酸或羧酸化合物，使双烯烃聚合物分子量明显降低而几乎不改变其分布。

具体实施方式：

实施例 1

在氮气保护下，向干燥的 25ml 催化剂计量罐中依次加入 15.6×10^{-4} mol 叔丁基氯己烷溶液， 10.9×10^{-3} mol 三异丁基铝、 10.9×10^{-3} mol

氢化二异丁基铝， 6.2×10^{-4} mol 环烷酸钕己烷溶液， 1.24×10^{-5} mol 三环烷酸铁己烷溶液及己烷，配制成催化剂的浓度为 4×10^{-5} mol/ml， 20°C 下搅拌 30 分钟备用。

在氮气保护下，向干燥的 50 毫升安瓶中，依次加入 30 毫升浓度为 10% 的异戊二烯己烷溶液和上述催化剂溶液 0.23 ml。在 50°C 恒温水浴中聚合反应 5 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。转化率为 98.3%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 8.34 dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.43，顺式-1,4 含量为 95.6%。

实施例 2

陈化催化剂中不加入调节剂三环烷酸铁己烷溶液，其它条件与实施例 1 相同，可获得转化率为 97.3%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 13.1 dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.59，顺式-1,4 含量为 95.5%。

实施例 3

在氮气保护下，向干燥的 25ml 催化剂计量罐中依次加入 9.3×10^{-4} mol 三甲基氯代硅烷己烷溶液， 1.86×10^{-2} mol 氢化二异丁基铝， 6.2×10^{-4} mol 环烷酸钕己烷溶液， 3.1×10^{-4} mol 环烷酸镍己烷溶液， 3.1×10^{-3} mol 丁二烯己烷溶液及己烷，配制成催化剂的浓度为 4×10^{-5} mol/ml， 20°C 下搅拌 30 分钟备用。

在氮气保护下，向干燥的 50 毫升安瓶中，依次加入 30 毫升浓度为 10% 的丁二烯己烷溶液和上述催化剂溶液 0.23 ml。在 50°C 恒温水浴中聚合反应 5 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。转化率为 100%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 6.71 dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.63，顺式-1,4 含量为 99.3%。

实施例 4

陈化催化剂中不加入调节剂环烷酸镍己烷溶液，其它条件与实施例 3 相同，可获得转化率为 97.5%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 8.61 dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.46，顺式-1,4 含量为 99.2%。

实施例 5

在氮气保护下，向干燥的 25ml 催化剂计量罐中依次加入 3.1×10^{-3} mol 氯化二异丁基铝己烷溶液， 3.72×10^{-2} mol 氢化二异丁基铝， 6.2×10^{-4} mol 新癸酸镓己烷溶液， 3.1×10^{-5} mol 新癸酸镍己烷溶液， 1.24×10^{-2} mol 丁二烯己烷溶液及己烷，配制成催化剂的浓度为 3×10^{-5} mol/ml，20℃下搅拌 48 小时备用。

在氮气保护下，向干燥的 50 毫升安瓶中，依次加入 2.1 克丁二烯、0.9 克异戊二烯，20.0 毫升己烷和上述催化剂溶液 0.23 ml。在 50℃恒温水浴中聚合反应 5 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。转化率为 87%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 5.80 dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.63，丁二烯部分顺式-1,4 含量 99.2%，异戊二烯部分顺式-1,4 含量为 99.7%。

实施例 6

陈化催化剂中不加入调节剂新癸酸镍己烷溶液，其它条件与实施例 5 相同，可获得转化率为 85%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 7.53 dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.52，丁二烯部分顺式-1,4 含量 99.6%，异戊二烯部分顺式-1,4 含量为 98.9%。

实施例 7

催化剂制备方法与实施例 5 相同，在氮气保护下，向干燥的 50 毫升安瓶中，依次加入 1.5 克丁二烯、1.5 克异戊二烯、20.0 毫升己烷和催化剂溶液 0.23 ml。在 50℃恒温水浴中聚合反应 5 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止

聚合。用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。转化率为 89%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 5.67 dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.71，丁二烯部分顺式-1,4 含量 98.7%，异戊二烯部分顺式-1,4 含量为 97.9%。

实施例 8

催化剂制备方法与实施例 5 相同，在氮气保护下，向干燥的 50 毫升安瓶中，依次加入 2.4 克丁二烯、0.6 克异戊二烯、20.0 毫升己烷和催化剂溶液 0.23 ml。在 50℃ 恒温水浴中聚合反应 5 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。转化率为 88.3%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 5.32dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.65，丁二烯部分顺式-1,4 含量 99.1%，异戊二烯部分顺式-1,4 含量为 97.6%。

实施例 9

在氮气保护下，向干燥的 25ml 催化剂计量罐中依次加入 6.2×10^{-2} mol 氢化二异丁基铝， 1.55×10^{-3} mol 倍半乙基铝正庚烷溶液， 6.2×10^{-4} mol 乙酰丙酮钨正庚烷溶液， 1.24×10^{-5} mol 异丙氧基镍正庚烷溶液及正庚烷，配制成催化剂的浓度为 5×10^{-4} mol/ml，50℃ 下搅拌 60 分钟备用。

在氮气保护下，向干燥的 50 毫升安瓶中，依次加入 40 毫升浓度为 16% 异戊二烯正庚烷溶液和上述催化剂溶液 0.10 ml。在 50℃ 恒温水浴中聚合反应 5 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。转化率为 99.2%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 8.83 dl/g，顺式-1,4 含量为 96.7%。

实施例 10

在氮气保护下，向干燥的 25ml 催化剂计量罐中依次加入 2.48×10^{-2} mol 乙基铝， 1.55×10^{-3} mol 氯化二乙基铝甲苯溶液， 6.2×10^{-4} mol

2-乙基己酸锆富集物甲苯溶液, 6.2×10^{-5} mol 环烷酸钴甲苯溶液, 1.86×10^{-3} mol 丁二烯甲苯溶液及甲苯, 配制成催化剂的浓度为 5×10^{-5} mol/ml, 20°C 下搅拌 5 分钟备用。

在氮气保护下, 向干燥的 50 毫升安瓶中, 依次加入 30 毫升浓度为 10% 的丁二烯己烷溶液和上述催化剂溶液 0.18 ml。在 50°C 恒温水浴中聚合反应 5 小时后, 向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。转化率为 97%, 聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 5.73 dl/g, 分子量分布指数 MWD 为 1.55, 顺式-1,4 含量为 98.4%。

实施例 11

在氮气保护下, 向干燥的 25ml 催化剂计量罐中依次加入 1.55×10^{-3} mol 烯丙基氯的 1、2、4-三氯化苯溶液, 1.24×10^{-2} mol 甲基铝, 6.2×10^{-4} mol (2-乙基己基) 亚磷酸铈的 1、2、4-三氯化苯溶液, 1.24×10^{-5} mol 2-乙基己酸钛的 1、2、4-三氯化苯溶液, 3.1×10^{-3} mol 丁二烯的 1、2、4-三氯化苯溶液及 1、2、4-三氯化苯, 配制成催化剂的浓度为 4×10^{-5} mol/ml, 0°C 下搅拌 60 分钟备用。

在氮气保护下, 向干燥的 50 毫升安瓶中, 依次加入 3.0 克丁二烯、20.0 毫升己烷和上述催化剂溶液 0.23 ml。在 50°C 恒温水浴中聚合反应 5 小时后, 向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。转化率为 89.2%, 聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 5.53 dl/g, 顺式-1,4 含量为 97.4%。

实施例 12

在氮气保护下, 向干燥的 25ml 催化剂计量罐中依次加入 1.86×10^{-2} mol 氢化二异丁基铝, 9.3×10^{-4} mol 叔丁基氯己烷溶液, 6.2×10^{-4} mol (2-乙基己基) 磷酸铈己烷溶液, 3.1×10^{-5} mol 环烷酸镍己烷溶

液， 3.1×10^{-3} mol 丁二烯己烷溶液及己烷，配制成催化剂的浓度为 4×10^{-5} mol/ml，20°C 下搅拌 30 分钟备用。

在氮气保护下，向干燥的 50 毫升安瓶中，依次加入 30 毫升浓度为 10% 的丁二烯己烷溶液和上述催化剂溶液 0.23 ml。在 50°C 恒温水浴中聚合反应 5 小时后，向胶液中加入含有 0.1% 2,6-二叔丁基对甲酚和盐酸的乙醇溶液终止聚合。用乙醇洗涤、干燥、恒重后得相应聚合物。转化率为 95.6%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 6.61 dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.58，顺式-1,4 含量为 98.3 %。

实施例 13

催化剂中加入调节剂为(2-乙基己基)亚磷酸酸镍己烷溶液，其它条件与实施例 12 相同，可获得转化率为 97.5%，聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 6.85 dl/g，分子量分布指数 MWD 为 1.55，顺式-1,4 含量为 99.1 %。