

[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 01128289.4

[43] 公开日 2002 年 4 月 3 日

[11] 公开号 CN 1342719A

[22] 申请日 2001.10.12 [21] 申请号 01128289.4

[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 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 稀土催化体系及其催化丁二烯顺式聚合工艺

[57] 摘要

本发明属于稀土催化体系及其催化丁二烯顺式聚合工艺。该工艺选择的催化组分有 A) 羧酸钪化合物 B) 烷基铝和氢化烷基铝的混合物 C) 含卤素化合物 D) 丁二烯单体; 以烷基铝和氢化烷基铝的混合物作为稀土催化体系的助催化剂, 通过调节两种烷基铝的比例达到调控聚合物分子量和分子量分布的目的。该催化体系具有高活性、聚丁二烯橡胶具有高顺式含量并且分子量和分子量分布可调。

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其催化丁二烯顺式聚合工艺, 其特征在于催化体系由以下组分组成:

A) 含有 8-10 个碳原子的具有支化结构的羧酸钕化合物, 具体为新癸酸钕、叔碳酸钕或者环烷酸钕;

B) 烷基铝和氢化烷基铝的混合物, 其中烷基铝为 AlR_3 , 氢化烷基铝为 $AlHR_2$, 其中 R=乙基 $-C_2H_5$ 或异丁基 $-i-Bu$, 两种烷基铝的混合比例为 100-0:0-100;

C) 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 $-C_2H_5$ 或异丁基 $-i-Bu$, n 是 1, 2 或 3;

D) 丁二烯单体;

催化体系的制备过程是在惰性气体保护下进行, 按 A)+ D)+ B)+ C) 加入顺序配制, A), D) 和 B) 加入后陈化, 然后加入 C); 四个催化组分的摩尔比为: B) : A) =5:1-50:1; C) : A) =0.5-8:1; D) : A) =5-30:1;

聚合采用本体和溶液聚合方式, 当采用溶液聚合方式时以饱和烷烃或环烷烃为溶剂。

2. 如权利要求 1 所述的稀土催化体系及其催化丁二烯顺式聚合工艺, 其特征在于催化体系 E 组分为新癸酸钕。

3. 如权利要求 1 所述的稀土催化体系及其催化丁二烯顺式聚合工艺，其特征在于催化体系 E 组分为环烷酸钼。

4. 如权利要求 1 所述的稀土催化体系及其催化丁二烯顺式聚合工艺，其特征在于催化体系 E 组分为叔碳酸钼。

说 明 书

稀土催化体系及其催化丁二烯顺式聚合工艺

技术领域：本发明属于稀土催化体系及其催化丁二烯顺式聚合工艺。

背景技术：到目前为止稀土催化合成橡胶领域已积累了大量的论文和专利，但稀土催化体系还很难控制聚丁二烯的分子量和分子量分布。尤其应指出的是很多稀土催化体系的活性并非很高，而难于用于工业生产。U. S. Pat. 6, 136, 931 公开了一种催化体系，其组成为 1) 钹化合物，2) 有机铝化合物，3) 三氟化硼醚类络合物，该催化体系可制备高顺式和低凝胶含量的聚丁二烯。但该催化体系的活性偏低，162, 000g-PB/mol-Nd。U. S. Pat. 5, 686, 371 公开了一种催化体系，其组成为 1) 稀土化合物，2) 有机铝化合物，3) 氯化硅或氯化有机硅，该催化体系的活性为 810, 000g-PB/mol-Nd，可制备高顺式和窄分子量分布的聚丁二烯。U. S. Pat. 5, 428, 119 公开了一种催化体系，其组成为 1) 稀土羧酸盐化合物，2) 氯化有机铝化合物，3) 烷基氢化铝化合物，该催化体系的活性为 600, 000g-PB/mol-Nd。

以上所述催化体系其催化活性均不够高，尤为重要是都没有给出调控分子量和分子量分布的方法。

发明内容：本发明目的是提供一种稀土催化体系及其催化丁二烯

顺式聚合工艺。该工艺以烷基铝和氢化烷基铝的混合物作为稀土催化体系的助催化剂，通过调节两种烷基铝的比例达到调控聚合物分子量和分子量分布的目的。该催化体系具有高活性、聚丁二烯橡胶具有高顺式含量并且分子量和分子量分布可调。

烷基铝化合物是稀土催化体系必要的助催化剂，其中普通烷基铝的链转移能力较弱，易得到高分子量的聚合物，而氢化烷基铝的链转移能力较强，易得到低分子量的聚合物。如两种烷基铝按所需比例配制既可得到所需分子量和分子量分布的聚合物，调节两种烷基铝的比例既可调节所得聚合物的分子量及分子量分布。

本发明制备的催化体系由以下组分组成：

A) 含有 8-10 个碳原子的具有支化结构的羧酸钕化合物，具体为新癸酸钕或者环烷酸钕；

B) 烷基铝和氢化烷基铝的混合物，其中烷基铝为 AlR_3 ，氢化烷基铝为 $AlHR_2$ ，其中 R=乙基 $-C_2H_5$ 或异丁基 $-i-Bu$ ，两种烷基铝的混合比例为 100-0:0-100；

C) 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 $-C_2H_5$ 或异丁基 $-i-Bu$ ，n 是 1, 2 或 3；

D) 丁二烯单体。

催化体系的制备过程是在惰性气体保护下进行，按 A)+ D)+ B)+ C) 加入顺序配制，A)，D) 和 B) 加入后陈化，然后加入 C)；四个催化

组分的摩尔比为：B) : A) =5:1-50:1; C) : A) =0.5-8:1; D) : A) =5-30:1。

聚合采用本体和溶液聚合方式。当采用溶液聚合方式时以饱和烷烃或环烷烃为溶剂。

本发明的特点是：1) 催化体系的活性达 1,000,000g-PB/mol-Nd 以上；2) 所得聚丁二烯橡胶的顺式含量达 97%以上；3) 能够调节聚丁二烯橡胶的分子量和分子量分布。

具体实施方式：

实施例 1：

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 1.08mmol 和 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$ 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 混合溶液 3.37mmol， $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 95/5，混合后放于 50°C 水浴中陈化 10 分钟，然后加入 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ ，0.092mmol，密封后再放于 50°C 水浴中继续陈化 6 小时后，放置室温待用。

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，然后以上配制的催化剂溶液 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。催化活性为 1,506,000 g-PB/mol-Nd，转化率为 93%，聚合产物的顺式含量为 97.8wt%， $M_w=356,000\text{g/mol}$ ， $M_w/M_n=4.39$ 。

实施例 2

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 2.24mmol 和 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$ 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 混合溶液 4.48mmol, $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{AlH}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 90/10, 混合后放于 50 °C 水浴中陈化 10 分钟, 然后加入 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$, 0.224mmol, 密封后再放于 50 °C 水浴中继续陈化 6 小时后, 放置室温待用。催化活性为 1,587,000 g-PB/mol-Nd, 转化率为 98%, 聚合产物的顺式含量为 97.9wt%, $M_w=440,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=4.31$ 。

实施例 3

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 1.12mmol 和 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$ 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 混合溶液 5.60mmol, $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{AlH}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 80/20, 混合后放于 50 °C 水浴中陈化 10 分钟, 然后加入 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$, 0.448mmol, 密封后再放于 50 °C 水浴中继续陈化 6 小时后, 放置室温待用。催化活性为 1,587,000 g-PB/mol-Nd, 转化率为 98%, 聚合产物的顺式含量为 97.9wt%, $M_w=440,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=4.31$ 。催化活性为 1,620,000 g-PB/mol-Nd, 转化率为 100%, 聚合产物的顺式含量为 97.0wt%, $M_w=492,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=4.20$ 。

实施例 4

$\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 70/30, 其他催化剂配制和聚合条件同实施例 1。催化活性为 1,620,000 g-PB/mol-Nd, 转化率为 100%, 聚合产物的顺式含量为 98.2wt%, $M_w=543,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=4.10$ 。

实施例 5

$\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 50/50, 其他催化剂配制和聚合条件同实施例 1。催化活性为 1,548,000 g-PB/mol-Nd, 转化率为 90%, 聚合产物的顺式含量为 97.9wt%, $M_w=611,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=3.94$ 。

实施例 6

$\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$ 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 变为 2.24mmol, 并且 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比变为 30/70, 其他催化剂配制和聚合条件同实施例 1。催化活性为 1,296,000 g-PB/mol-Nd, 转化率为 80%, 聚合产物的顺式含量为 98.6wt%, $M_w=720,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=3.67$ 。

实施例 7

仅使用 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$ 而不使用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, 其他催化剂配制和聚合条件同实施例 1。催化活性为 1,620,000 g-PB/mol-Nd, 转化率为 100%, 聚合产物的顺式含量为 97.2wt%, $M_w=342,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=4.43$ 。

实施例 8

仅使用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 而不使用 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$, 其他催化剂配制和聚合条件同实施例 1。催化活性为 453,000 g-PB/mol-Nd, 转化率为 28%, 聚合产物的顺式含量为 98.1wt%, $M_w=822,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=3.43$ 。

实施例 9:

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入环烷酸钕 0.112mmol, 丁二烯 3.36mmol 和 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$ 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 混合溶液 3.37mmol, $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 95/5, 混合后放于 50°C

水浴中陈化 10 分钟, 然后加入 $t\text{-BuCl}$, 0.056mmol , 密封后再放于 50°C 水浴中继续陈化 6 小时后, 放置室温待用。聚合条件同实施例 1, 催化活性为 $1,393,000\text{ g-PB/mol-Nd}$, 转化率为 86%, 聚合产物的顺式含量为 97.1wt%, $[\eta]=2.73\text{ dl/g}$ 。

实施例 10

$\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 60/40, 其他催化剂配制和聚合条件同实施例 9。催化活性为 $1,166,000\text{ g-PB/mol-Nd}$, 转化率为 72%, 聚合产物的顺式含量为 97.5wt%, $[\eta]=3.85\text{ dl/g}$ 。

实施例 11

$\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 40/60, 催化剂配制时丁二烯摩尔数为 0.56mmol , 其他催化剂配制和聚合条件同实施例 9。催化活性为 $858,000\text{ g-PB/mol-Nd}$, 转化率为 53%, 聚合产物的顺式含量为 97.7wt%, $[\eta]=5.04\text{ dl/g}$ 。

实施例 12

$\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$ 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 变为 0.56mmol , $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 10/90, $t\text{-BuCl}$ 为 0.896mmol , 其他催化剂配制和聚合条件同实施例 9。催化活性为 $599,000\text{ g-PB/mol-Nd}$, 转化率为 37%, 聚合产物的顺式含量为 98.1wt%, $[\eta]=6.41\text{ dl/g}$ 。

实施例 13

在氮气保护下向干燥的 10ml 长颈安培瓶中加入 8-10 碳的具有支化结构的混合叔碳酸钼 0.112mmol , 丁二烯 1.08mmol 和 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$

和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 混合溶液 3.37mmol, $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{AlH}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 95/5, 混合后放于 50°C 水浴中陈化 10 分钟, 然后加入 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 0.092mmol, 密封后再放于 50°C 水浴中继续陈化 6 小时后, 放置室温待用。聚合条件同实施例 1, 催化活性为 1,536,000 g-PB/mol-Nd, 转化率为 90%, 聚合产物的顺式含量为 97.8wt%, $[\eta]=3.22$ dl/g。

实施例 14-21

以 MeSiCl_3 代替 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$, $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{AlH}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比如表 1 所示, 其他条件同实施例 1。聚合数据和聚合产物分析数据列于表 1 和表 2。

表 1.

实施例	$\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/$ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	产率 (%)	聚合活性 g-PB/mol-Nd	$[\eta]$ (dl/g)
14	100/0	90	1,548,000	3.31
15	95/5	90	1,548,000	3.42
16	90/10	86	1,393,200	3.50
17	85/15	82	1,328,400	3.64
18	80/20	82	1,328,400	3.83
19	70/30	78	1,263,600	
20	50/50	77	1,247,400	
21	0/100	trace		

表 2.

实施例	AlH(<i>i</i> -Bu) ₂ / Al(<i>i</i> -Bu) ₃	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	1,4-c is (%)	1,4-tra ns (%)	1,2-vin yl (%)
14	100/0	364.7	4.33	97.5	0.5	2.0
16	90/10	436.4	3.87	97.6	0.5	1.9
19	70/30	473.4	3.46	97.9	0.4	1.8

实施例 22-25

以 Me₃SiCl 代替 Al(*i*-Bu)₂Cl, AlH(*i*-Bu)₂/AlH(*i*-Bu)₃ 摩尔比如表 3 所示, 其他条件同实施例 1.。聚合数据和聚合产物分析数据列于表 3。

表 3.

实施例	AlH(<i>i</i> -Bu) ₂ / Al(<i>i</i> -Bu) ₃	产率 (%)	聚合活性 g-PB/mol-Nd	[η] (dl/g)
22	100/0	91	1,583,000	3.13
23	90/10	85	1,402,200	3.48
24	80/20	80	1,283,400	3.79
25	70/30	76	1,254,600	4.01

实施例 26

以 Me₂SiCl₂ 代替 Al(*i*-Bu)₂Cl, AlH(*i*-Bu)₂/Al(*i*-Bu)₃ 摩尔比为 90/10, 其他条件同实施例 1. 聚合产率为 97.5%, 聚合活性为

1,590,000, 特性粘数为 3.62 dl/g。

实施例 27

以 $\text{Al}_2(i\text{-Bu})_3\text{Cl}_3$ 代替 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$, $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 95/5, 其他条件同实施例 1。聚合产率为 97.8%, 聚合活性为 1,540,000, 特性粘数为 3.82 dl/g。

实施例 28

以 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 代替 $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$, $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 摩尔比为 90/10, 其他条件同实施例 1。聚合产率为 97.9%, 聚合活性为 1,480,000, 特性粘数为 3.56 dl/g。

实施例 29

以 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 代替 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, 其他条件同实施例 1, 聚合产率为 90.0%, 聚合活性为 1,532,000, 特性粘数为 3.83 dl/g。

实施例 30

以 $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 代替 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$, 其他条件同实施例 1, 聚合产率为 81.0%, 聚合活性为 1,279,400, 特性粘数为 3.65 dl/g。