

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F136/06

C08F 4/80

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133352.9

[43] 公开日 2002 年 4 月 10 日

[11] 公开号 CN 1343730A

[22] 申请日 2001.10.26 [21] 申请号 01133352.9  
[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 张学全 姜连升 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 3 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 间同聚 1,2 丁二烯催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种间同 1,2 聚丁二烯催化剂及其制备工艺。提出的催化体系组成为: A) 二价或三价铁化合物, B) 亚磷酸酯,  $\text{HO-P(OR)}_2$  其中 R = 1-4 个碳烷基, C) 烷基铝化合物,  $\text{Al(R)}_3$  R = 乙基 - Et 或异丁基 - i-Bu。聚合过程中, 催化剂组分的加入顺序为 A) + B) + C)。各组分的摩尔比为: B): A) = 0.1: 1-10: 1; C): A) = 5: 1-30: 1; 聚合采用饱和烷烃或环烷烃为溶剂, 聚合温度为 30~90℃。本发明提供的催化体系可用于制备完全非晶的无规 1,2 聚丁二烯橡胶和高结晶度的间同 1,2 聚丁二烯树脂以及各种熔融温度的间同 1,2 聚丁二烯聚合物。催化活性高、聚合物结晶度和熔点可调, 聚合过程不涉及使用卤代烃和二硫化碳等有毒和环境有害的试剂或溶剂。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求

---

1. 一种间同聚 1, 2 丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于催化体系组成为: A) 二价或三价铁化合物, 具体是环烷酸铁(II)  $\text{Fe}(\text{naph})_2$ , 环烷酸铁(III)  $\text{Fe}(\text{naph})_3$ , 新癸酸铁(II)  $\text{Fe}(\text{ver})_2$ , 新癸酸铁(III)  $\text{Fe}(\text{ver})_3$ , 异辛酸铁(II)  $\text{Fe}(i\text{-oct})_2$ , 异辛酸铁(III)  $\text{Fe}(i\text{-oct})_3$ , 乙酰基丙酮铁(II)  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ , 乙酰基丙酮铁(III)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 或化学式为  $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$  的脂肪酸铁, 其中 R 为氢原子或 1-9 碳烷基; B) 亚磷酸酯,  $\text{HO-P}(\text{OR})_2$  其中 R=1-4 个碳烷基, 具体为亚磷酸二甲酯, 亚磷酸二乙酯, 亚磷酸二丙酯或亚磷酸二丁酯; C) 烷基铝化合物,  $\text{Al}(\text{R})_3$ , R=乙基-Et 或异丁基-*i*-Bu; 聚合过程中, 催化剂组分的加入顺序为 A) + B) + C); 各组分的摩尔比为: B): A) = 0.1:1-10:1; C):A) = 5:1-30:1。

2. 如权利要求 1 所述的间同聚 1, 2 丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于催化体系组成为: A) 二价铁化合物; B) 亚磷酸酯,  $\text{HO-P}(\text{OR})_2$  其中 R=1-4 个碳烷基, 具体为亚磷酸二甲酯, 亚磷酸二乙酯, 亚磷酸二丙酯或亚磷酸二丁酯; C) 烷基铝化合物,  $\text{Al}(\text{R})_3$ , R=乙基-Et 或异丁基-*i*-Bu; 聚合过程中, 催化剂组分的加入顺序为 A) + B) + C); 各组分的摩尔比为: B): A) = 0.1:1-10:1; C):A) = 5:1-30:1。

3. 如权利要求 1 所述的间同聚 1, 2 丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于催化体系组成为: A) 三价铁化合物; B) 亚磷酸酯,  $\text{HO-P}(\text{OR})_2$  其中 R=1-4 个碳烷基, 具体为亚磷酸二甲酯, 亚磷酸二乙酯, 亚磷酸二丙酯或亚磷酸二丁酯; C) 烷基铝化合物,  $\text{Al}(\text{R})_3$ , R=乙基-Et 或异丁基-*i*-Bu; 聚合过程中, 催化剂组分的加入顺序为 A) + B) + C); 各组分的摩尔比为: B): A) = 0.1:1-10:1; C):A) = 5:1-30:1。

4. 如权利要求 1 所述的间同聚 1, 2 丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于 A) 化学式为  $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$  的脂肪酸铁, 其中 R 为氢原子; B) 亚磷酸酯,  $\text{HO-P}(\text{OR})_2$  其中 R=1-4 个碳烷基, 具体为亚磷酸二甲酯, 亚磷酸二乙酯, 亚磷酸二丙酯或亚磷酸二丁酯; C) 烷基铝化合物,  $\text{Al}(\text{R})_3$  R=乙基-Et 或异丁基-*i*-Bu; 聚合过程中, 催化剂组分的加入顺序为 A) + B) + C); 各组分的摩尔比为: B): A) = 0.1:1-10:1; C):A) = 5:1-30:1。

5. 如权利要求 1 所述的间同聚 1, 2 丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于 A) 化学式为  $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$  的脂肪酸铁, 其中 R 为 1-9 碳烷基; B) 亚磷酸酯,  $\text{HO-P}(\text{OR})_2$  其中 R=1-4 个碳烷基, 具体为亚磷酸二甲酯, 亚磷酸二乙酯, 亚磷酸二丙酯或亚磷酸二丁酯; C) 烷基铝化合物,  $\text{Al}(\text{R})_3$  R=乙基-Et 或异丁基-*i*-Bu; 聚合过程中, 催化剂组分的加入顺序为 A) + B) + C); 各组分的摩尔比为: B): A) = 0.1:1-10:1; C):A) = 5:1-30:1。

6. 如权利要求 1 所述的间同聚 1, 2 丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于 A) 二价或三价铁化合物, 具体是甲酸铁(II), 己酸铁(II), 环烷酸铁(II)  $\text{Fe}(\text{naph})_2$ , 环烷酸铁(III)  $\text{Fe}(\text{naph})_3$ , 新癸酸铁(II)  $\text{Fe}(\text{ver})_2$ , 新癸酸铁(III)  $\text{Fe}(\text{ver})_3$ , 异辛酸铁(II)  $\text{Fe}(\text{i-oct})_2$ , 异辛酸铁(III)  $\text{Fe}(\text{i-oct})_3$ , 乙酰基丙酮铁(II)  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ , 乙酰基丙酮铁(III)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 或化学式为  $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$  的脂肪酸铁, 其中 R 为氢原子或 1-9 碳烷基; B) 亚磷酸酯,  $\text{HO-P}(\text{OR})_2$  其中 R=1-4 个碳烷基, 具体为亚磷酸二甲酯, 亚磷酸二乙酯, 亚磷酸二丙酯或亚磷酸二丁酯; C) 烷基铝化合物为三乙基铝  $\text{Al}(\text{Et})_3$ ; 聚合过程中, 催化剂组分的加入顺序为 A) + B) + C); 各组分的摩尔比为: B): A) = 0.1:1-10:1; C):A) = 5:1-30:1。

7. 如权利要求 1 所述的间同聚 1, 2 丁二烯催化剂的制备方法, 其特征在于 A) 二价或三价铁化合物, 具体是甲酸铁(II), 己酸铁(II), 环

烷酸铁 (II)  $\text{Fe}(\text{naph})_2$ , 环烷酸铁 (III)  $\text{Fe}(\text{naph})_3$ , 新癸酸铁 (II)  $\text{Fe}(\text{ver})_2$ , 新癸酸铁 (III)  $\text{Fe}(\text{ver})_3$ , 异辛酸铁 (II)  $\text{Fe}(i\text{-oct})_2$ , 异辛酸铁 (III)  $\text{Fe}(i\text{-oct})_3$ , 乙酰基丙酮铁 (II)  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ , 乙酰基丙酮铁 (III)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 或化学式为  $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$  的脂肪酸铁, 其中 R 为氢原子或 1-9 碳烷基; B) 亚磷酸酯,  $\text{HO-P}(\text{OR})_2$  其中 R=1-4 个碳烷基, 具体为亚磷酸二甲酯, 亚磷酸二乙酯, 亚磷酸二丙酯或亚磷酸二丁酯; C) 烷基铝化合物为异丁基铝-*i*-Bu; ; 聚合过程中, 催化剂组分的加入顺序为 A) + B) + C); 各组分的摩尔比为: B): A) = 0.1:1-10:1; C):A) = 5:1-30:1。

# 说明书

---

## 间同聚1, 2丁二烯催化剂的制备方法

技术领域：本发明属于一种间同1, 2聚丁二烯催化剂及其制备工艺。

背景技术：间同1, 2聚丁二烯是一种同时具备塑料和橡胶性质的独特的热塑性树脂。间同1, 2聚丁二烯用途很多，比如薄膜，纤维和注塑制品，而且能够与橡胶共混和共交联用于橡胶的改性。

各种过渡金属催化体系如钴、钛、钒、铬、铁和钼等催化体系都能够用于制备间同1, 2聚丁二烯。但是这些催化体系由于多种原因，比如活性太低、规整性太差、产生低聚物或者凝胶含量太高等多数没有实际应用价值。

目前，有两种钴体系催化剂用于商业化生产：（1）日本合成橡胶公司的二乙酰基丙酮钴/三乙基铝/水/三苯基磷催化体系，美国专利 U.S. Pats 3,498,963和4,182,813；（2）日本宇部兴产的二乙酰基丙酮钴/三乙基铝/二硫化碳催化体系，专利为 U.S. Pat 3,778,424; Jap. Kokoku 72-19,892, 81-18,127, 74-17,666, 74-17,667 和 Jap. Kokai 81-88,408, 81-88,409, 81-88,410,75-59,480, 75-121,380。这两种催化体系同样有严重缺点。

二乙酰基丙酮钴/三乙基铝/水/三苯基磷催化体系生产的间同1, 2聚丁二烯结晶度偏低，而且该催化体系只有在卤代烷溶剂中才有足够的活性，而卤代烷存在着毒性较大的问题。

二乙酰基丙酮钴/三乙基铝/二硫化碳催化体系由于使用二硫化碳作为催化剂组分之一而存在较大问题。二硫化碳的易挥发、难闻的气味、低燃点和毒性使生产过程非常危险，需要采取昂贵的保护措施。另一方面，该催化体系生产的间同1, 2聚丁二烯的熔点非常高，200-210℃，使聚合物难于

加工。虽然添加第四组分可适当降低聚合物的熔点，但第四组分的使用会造成催化活性降低和聚合物收率降低等不利影响。

EP 0 994 130 A1 公开了一种  $\beta$ -二酮铁/环氢亚磷酸酯/烷基铝催化体系，该催化体系活性高，并且所得间同1, 2聚丁二烯熔点适中。但环氢亚磷酸需要有机合成、分离和精制过程，这无疑增加了制造成本。

发明内容：本发明的目的是提供一种间同1, 2聚丁二烯催化剂的制备方法。

本发明提出的催化体系组成为：A) 二价或三价铁化合物，具体是环烷酸铁(II)  $\text{Fe}(\text{naph})_2$ ，环烷酸铁(III)  $\text{Fe}(\text{naph})_3$ ，新癸酸铁(II)  $\text{Fe}(\text{ver})_2$ ，新癸酸铁(III)  $\text{Fe}(\text{ver})_3$ ，异辛酸铁(II)  $\text{Fe}(i\text{-oct})_2$ ，异辛酸铁(III)  $\text{Fe}(i\text{-oct})_3$ ，乙酰基丙酮铁(II)  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ ，乙酰基丙酮铁(III)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ，或化学式为  $\text{Fe}(\text{RCOO})_2$  的脂肪酸铁，其中 R 为氢原子或 1-9 碳烷基；B) 亚磷酸酯， $\text{HO-P}(\text{OR})_2$  其中 R=1-4 个碳烷基，具体为亚磷酸二甲酯，亚磷酸二乙酯，亚磷酸二丙酯或亚磷酸二丁酯；C) 烷基铝化合物， $\text{Al}(\text{R})_3$ ，R=乙基-Et 或异丁基-*i*-Bu。

聚合过程中，催化剂组分的加入顺序为 A) + B) + C)。各组分的摩尔比为：B): A) = 0.1:1-10:1; C):A) = 5:1-30:1。聚合采用饱和烷烃或环烷烃为溶剂，聚合温度为 30~90℃。

本发明提供的催化体系可用于制备完全非晶的无规1, 2聚丁二烯橡胶和高结晶度的间同1, 2聚丁二烯树脂以及各种熔融温度的间同1, 2聚丁二烯聚合物。催化活性高、聚合物结晶度和熔点可调，聚合过程不涉及使用卤代烃和二硫化碳等有毒和环境有害的试剂或溶剂。

具体实施方式：

实施例 1

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, 按顺序依次加入异辛酸铁(II)  $\text{Fe}(i\text{-Oct})_2$  0.015mmol, 亚磷酸二甲酯 0.015mmol 和三异丁基铝 0.22mmol, 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得粉状聚合物, 真空干燥至恒重。聚合转化率为 87%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 164°C, 熔融焓为 64.7J/g。红外光谱显示 667 $\text{cm}^{-1}$  间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。 $^{13}\text{C}$  NMR 分析: 1, 2 含量为 82.4%, 间同规整度为 80.8%。聚合产物经 GPC 分析:  $M_n=253,845$ ;  $M_w = 547,246$ ;  $M_w/M_n = 2.16$ 。

#### 实施例 2

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, 按顺序依次加入异辛酸铁(III)  $\text{Fe}(i\text{-Oct})_3$  0.015mmol, 亚磷酸二甲酯 0.015mmol 和三异丁基铝 0.30mmol, 于 30°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得粉状聚合物, 真空干燥至恒重。聚合转化率为 67%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 160°C, 熔融焓为 59.7J/g。红外光谱显示 667 $\text{cm}^{-1}$  间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。 $^{13}\text{C}$  NMR 分析 1, 2 含量为 78.4%, 间同规整度为 75.4%。

#### 实施例 3

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, 按顺序依次加入新癸酸铁(II)  $\text{Fe}(\text{ver})_2$  0.015mmol, 亚磷酸二甲酯 0.015mmol 和三异丁基铝 0.45mmol, 于 70°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得粉状聚合物, 真空干燥至恒重。聚合转化率为 79%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 171°C, 熔融焓为 65.6J/g。红外光谱显示 667 $\text{cm}^{-1}$  间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。 $^{13}\text{C}$  NMR 分析 1, 2 含量为 84.4%, 间同规整度为 81.8%。

#### 实施例 4

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，按顺序依次加入新癸酸铁(III)  $\text{Fe}(\text{ver})_3$  0.015mmol，亚磷酸二甲酯 0.015mmol 和三异丁基铝 0.075mmol，于 70°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得粉状聚合物，真空干燥至恒重。聚合转化率为 49%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 141°C，熔融焓为 32.1J/g。红外光谱显示 667 $\text{cm}^{-1}$  间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 5

在氮气保护下，向 100ml 干燥的单口玻璃反应瓶中加入干燥庚烷 84ml 和干燥丁二烯 10g，按顺序依次加入环烷酸铁(II)  $\text{Fe}(\text{naph})_2$  0.015mmol，亚磷酸二甲酯 0.015mmol 和三异丁基铝 0.30mmol，于 90°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得粉状聚合物，真空干燥至恒重。聚合转化率为 93%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 135°C，熔融焓为 46.7J/g。红外光谱显示 667 $\text{cm}^{-1}$  间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 6

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，按顺序依次加入环烷酸铁(III)  $\text{Fe}(\text{naph})_3$  0.015mmol，亚磷酸二甲酯 0.008mmol 和三异丁基铝 0.30mmol，于 40°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得粉状聚合物，真空干燥至恒重。聚合转化率为 75%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 163°C，熔融焓为 63.2J/g。红外光谱显示 667 $\text{cm}^{-1}$  间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 7

以乙酰基丙酮铁(II)  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  代替异辛酸铁(II)  $\text{Fe}(i\text{-Oct})_2$ ，其他条件同实施例 1。聚合转化率为 83%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 169°C，



熔融焓为 67.7J/g。红外光谱显示 667cm<sup>-1</sup> 间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 8

以乙酰基丙酮铁(III) Fe(acac)<sub>3</sub> 代替异辛酸铁(II) Fe(*i*-Oct)<sub>2</sub>, 其他条件同实施例 1。聚合转化率为 78%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 169°C, 熔融焓为 67.6J/g。红外光谱显示 667cm<sup>-1</sup> 间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 9

以甲酸铁(II) Fe(formate)<sub>2</sub> 代替异辛酸铁(II) Fe(*i*-Oct)<sub>2</sub>, 其他条件同实施例 1。聚合转化率为 36%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 125°C, 熔融焓为 28.5J/g。

#### 实施例 10

以癸酸铁(II) 代替异辛酸铁(II) Fe(*i*-Oct)<sub>2</sub>, 其他条件同实施例 1。聚合转化率为 69%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 149°C, 熔融焓为 56.6J/g。红外光谱显示 667cm<sup>-1</sup> 间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 11

以己酸铁(II) 代替异辛酸铁(II) Fe(*i*-Oct)<sub>2</sub>, 其他条件同实施例 1。聚合转化率为 72%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 154°C, 熔融焓为 68.2J/g。红外光谱显示 667cm<sup>-1</sup> 间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 12

以己酸铁(III) 代替异辛酸铁(II) Fe(*i*-Oct)<sub>2</sub>, 其他条件同实施例 1。聚合转化率为 72%。DSC 以 10°C/min. 测定熔点为 161°C, 熔融焓为 70.3J/g。红外光谱显示 667cm<sup>-1</sup> 间同 1, 2 聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 13

以三乙基铝 Al(Et)<sub>3</sub> 代替三异丁基铝 Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>, 其他条件同实施例

1。聚合转化率为75%。DSC以10℃/min. 测定熔点为168℃，熔融焓为74.3J/g。红外光谱显示667cm<sup>-1</sup>间同1, 2聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 14

亚磷酸二甲酯加入量为0.002mmol，其他条件同实施例1。聚合转化率为25%。DSC以10℃/min. 测定熔点为186℃，熔融焓为82.3J/g。红外光谱显示667cm<sup>-1</sup>间同1, 2聚丁二烯的强特征吸收峰。

#### 实施例 15

亚磷酸二甲酯加入量为0.06mmol，其他条件同实施例1。所得聚合物为胶状，聚合转化率为95%。DSC以10℃/min. 测定无结晶熔融峰出现。<sup>13</sup>C NMR测定1, 2含量为70.4%，间同规整度为35.5%。GPC 分析：Mn=212,000；Mw = 669,350；Mw/Mn = 3.04。

#### 实施例 16

亚磷酸二甲酯加入量为0.15mmol，其他条件同实施例1。所得聚合物为胶状，聚合转化率为97%。DSC以10℃/min. 测定无结晶熔融峰出现。

#### 实施例 17

以亚磷酸二乙酯代替亚磷酸二甲酯，其他条件同实施例1。所得聚合物为粉状，聚合转化率为92%。DSC以10℃/min. 测定熔点为174℃，熔融焓为79.0J/g。红外光谱显示667cm<sup>-1</sup>间同1, 2聚丁二烯强特征吸收峰。

#### 实施例 18

以亚磷酸二丙酯代替亚磷酸二甲酯，其他条件同实施例1。所得聚合物为胶状，聚合转化率为60%。DSC以10℃/min. 测定无结晶熔融峰出现。

#### 实施例 19

以亚磷酸二丁酯代替亚磷酸二甲酯，其他条件同实施例1。所得聚合物为胶状，聚合转化率为56%。DSC以10℃/min. 测定无结晶熔融峰出现。