

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F236/06

C08F 4/52



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127681.4

[43] 公开日 2004 年 3 月 31 日

[11] 公开号 CN 1485351A

[22] 申请日 2003.8.13 [21] 申请号 03127681.4

[71] 申请人 锦州石化股份有限公司

地址 121001 辽宁省锦州市重庆路 2 号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72] 发明人 陆贵根 石路颖 姜连升 毕吉福

柳希春 张学全

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺技术

[57] 摘要

本发明属于一种稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺，其所用催化体系为：1) 钪化合物或烷氧基钪化合物 $\text{Nd}(\text{RO})_3$ ，其中 R 为异丙基和异丁基；2) 烷基铝化合物或烷基铝氧烷化合物；3) 含卤素化合物；本发明所提供的催化体系和聚合工艺能够在同一套生产装置上生产分子量分布不同的稀土顺丁橡胶，分子量分布指数 M_w/M_n 的范围为 1.8 - 10.0。

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

1、一种稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺，其催化体系为：

- A. 钕化合物或烷氧基钕化合物 $\text{Nd}(\text{RO})_3$ ，其中 R 为异丙基和异丁基；
- B. 烷基铝化合物或烷基铝氧烷化合物；
- C. 含卤素化合物；

以上催化剂的三个组分之间的摩尔比为 B: A = 5: 1-50: 1; C: A = 0.5: 1-4.0: 1，经静态混合器混合后进入首釜；

丁二烯和己烷的体积比为 10: 90-30: 70；混合后经预冷器降温，催化剂组分 A 与单体的摩尔比为 1×10^{-5} - 1×10^{-4} 同时进入首釜聚合；

聚合胶液经终止釜加入防老剂，连续进入后处理工序，经凝聚、干燥、包装得稀土顺丁橡胶产品，分子量分布指数 M_w/M_n 的范围为 1.8-10.0。

2、如权利要求 1 所述的稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺，其特征在于，所述催化体系 A 组分为羧酸钕化合物。

3、如权利要求 1 或 2 所述的稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺，其特征在于，所述催化体系为环烷酸钕和新癸酸钕。

4、如权利要求 1 所述的稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺，其特征在于，所述催化体系 B 组分为二异丁基氢化铝、二乙基氢化铝、甲基铝氧烷或异丁基铝氧烷。

5、如权利要求 1 所述的稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺，其特征在于，所述催化体系 C 组分为特丁基氯、倍半烷基铝、二烷基氯化铝 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ，倍半烷基铝 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Cl}_3$ ，二烷基氯化铝 AlR_2Cl 和 $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ ，其中 R 为乙基- C_2H_5 和异丁基- $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ，n 是 1、2 或 3。

6. 如权利要求 1 所述的稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺，其特征在于，所述防老剂为 2, 6-二叔丁基对甲酚。

稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺技术

技术领域

本发明属于一种稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺技术。

背景技术

稀土顺丁橡胶的加工及其应用性能与其分子量及其分子量分布密切相关。宽分子量分布的稀土顺丁橡胶加工性能较好，其中高分子量部分对轮胎的强度和耐磨性能有利，但其低分子量部分由于分子链末端较多对轮胎的动态力学性能有负面影响，尤其对轮胎的生热和滚动阻力有不利影响。由于稀土催化体系的特性，窄分子量分布稀土顺丁橡胶较难生产，而且其加工行为不良，但其应用性能较为优越。随着橡胶加工设备和加工技术的发展，很多国外轮胎生产公司逐渐倾向于使用窄分子量分布稀土顺丁橡胶，而国内用户则对稀土顺丁橡胶的加工性能要求较高。因此，在不增加生产成本的情况下，满足不同用户对稀土顺丁橡胶分子量分布的要求是橡胶生产企业适应市场需求和在市场竞争中立于不败之地的关键所在。

由于稀土催化体系的特点所决定，一般稀土顺丁橡胶的分布较宽。对于窄分子量分布稀土顺丁橡胶的制备技术，人们进行了较多的研究。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。如何在同一套装置上生产不同分子量分布的稀土顺丁橡胶目前尚未见报导。

发明内容

本发明的目的是提供一种稀土顺丁橡胶分子量分布调节工艺技术。本发明所提供的工艺技术能够在同一装置上生产不同分子量分布的稀土顺丁

橡胶。

本发明提供的稀土催化体系的组成是：

A. 钕化合物，如羧酸钕化合物包括环烷酸钕和新癸酸钕；烷氧基钕化合物 $\text{Nd}(\text{RO})_3$ ，其中 R 为异丙基和异丁基。

B. 烷基铝化合物和烷基铝氧烷化合物，如烷基氢化铝包括二异丁基氢化铝 $\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$ 和二乙基氢化铝 $\text{AlH}(\text{Et})$ ；烷基铝氧烷化合物包括甲基铝氧烷 MAO 和异丁基铝氧烷 TIBAO。

C. 含卤素化合物，具体是特丁基氯 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ，倍半烷基铝 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Cl}_3$ ，二烷基氯化铝 AlR_2Cl 和 $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ ，其中 R 为乙基- C_2H_5 和异丁基- $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ，n 是 1、2 或 3。

D. 以上催化体系三个组分之间的摩尔比为 B: A = 5: 1-50: 1; C: A = 0.5: 1-4.0: 1。

E. 丁二烯单体与溶剂己烷的体积比为 10: 90-30: 70；催化剂组分 A 与单体的摩尔比为 1×10^{-5} - 1×10^{-4}

本发明所提供的催化体系和聚合工艺能够在同一套生产装置上生产分子量分布不同的稀土顺丁橡胶，分子量分布指数 M_w/M_n 的范围为 1.8-10.0。

具体实施方式

实施例 1.

聚合装置采用一万五千吨连续聚合装置，聚合釜体积为 12m^3 ，为三釜连续聚合装置，并配有终止釜和后处理装置。丁二烯进料量为 $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$ ，溶剂己烷的进料量为 $17.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 。丁二烯和己烷混合后经预冷器降温至 20°C ，与稀土催化剂同时进入首釜。

稀土催化剂的进料量为：

环烷酸钕: 0.13mol/L 的己烷溶液， 12L/h ；

二异丁基氢化铝 ($\text{AlH}(i\text{-Bu})_2$): 0.42mol/L 的己烷溶液， 70L/h ；

二异丁基氯化铝 ($\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$): 0.6mol/L 的己烷溶液， 6 L/h 。

催化剂的三个组分经静态混合器混合，经管线约 10 分钟后进入首釜。

聚合胶液经终止釜加入防老剂 2,6,4，连续进入后处理工序，经凝聚、

干燥、包装得稀土顺丁橡胶产品。

每隔两小时测定稀土顺丁橡胶产品的门尼、分子量和分子量分布。测得门尼为 40-44 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$)，凝胶渗透色谱 (GPC) 测得分子量分布曲线为双峰，重均分子量 $M_w = 460,000-680,000$ ，分子量分布指数 M_w/M_n 为 6.5-10。

实施例 2:

以新癸酸钕代替环烷酸钕，以 Me_3SiCl 代替二异丁基氯化铝， Me_3SiCl 进料量为：6L/h 的 0.2mol/L 的己烷溶液，其他条件同实施例 1。

每隔两小时测定稀土顺丁橡胶产品的门尼、分子量和分子量分布。测得门尼为 37-42 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$)，凝胶渗透色谱 (GPC) 测得分子量分布曲线为单峰，重均分子量 $M_w = 330,000-560,000$ ，分子量分布指数 M_w/M_n 为 2.7-5.0。

实施例 3:

以 $MeSiCl_3$ 代替 Me_3SiCl ，以二乙基氯化铝代替二异丁基氯化铝，其他条件同实施例 1。

每隔两小时测定稀土顺丁橡胶产品的门尼、分子量和分子量分布。测得门尼为 39-45 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$)，凝胶渗透色谱 (GPC) 测得分子量分布曲线为双峰，重均分子量 $M_w = 350,000-530,000$ ，分子量分布指数 M_w/M_n 为 4.0-6.0。

实施例 4:

以新癸酸钕代替环烷酸钕，以 $t-C_4H_9Cl$ 代替 $MeSiCl_3$ ，其他条件同实施例 1。

每隔两小时测定稀土顺丁橡胶产品的门尼、分子量和分子量分布。测得门尼为 37-43 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$)，凝胶渗透色谱 (GPC) 测得分子量分布曲线为单峰，重均分子量 $M_w = 330,000-460,000$ ，分子量分布指数 M_w/M_n 为 2.8-3.5。

实施例 5:

以倍半乙基铝 $Al_2(Et)_3Cl_3$ 代替二异丁基氯化铝 ($Al(i-Bu)_2Cl$)，进料量为：0.4mol/l 己烷溶液，其他条件同实施例 1。

每隔两小时测定稀土顺丁橡胶产品的门尼、分子量和分子量分布。测

得门尼为 35-46 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$), 凝胶渗透色谱 (GPC) 测得分子量分布曲线为双峰, 重均分子量 $M_w = 430,000-670,000$, 分子量分布指数 M_w/M_n 为 3.5-6.0。

实施例 6:

以异丙基氧钕代替新癸酸钕, 以二乙基氢化铝 $AlH(Et)_2$ 代替二异丁基氯化铝 ($Al(i-Bu)_2 Cl$), 其他条件同实施例 1。

每隔两小时测定稀土顺丁橡胶产品的门尼、分子量和分子量分布。测得门尼为 35-46 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$), 凝胶渗透色谱 (GPC) 测得分子量分布曲线为双峰, 重均分子量 $M_w = 520,000-930,000$, 分子量分布指数 M_w/M_n 为 6.5-10.0。

实施例 7:

以异丙基氧钕代替新癸酸钕, 以甲基铝氧烷 (MAO) 代替二异丁基氢化铝 ($Al(i-Bu)_2 Cl$), MAO 的进料量为: 0.98mol/L 的甲苯溶液, 47.8 L/h, 其他条件同实施例 1。

每隔两小时测定稀土顺丁橡胶产品的门尼、分子量和分子量分布。测得门尼为 42-46 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$), 凝胶渗透色谱 (GPC) 测得分子量分布曲线为单峰, 重均分子量 $M_w = 520,000-610,000$, 分子量分布指数 M_w/M_n 为 1.8-2.0。

实施例 8:

以异丁基铝氧烷 (TIBAO) 代替二异丁基氢化铝 ($Al(i-Bu)_2 Cl$), 其他条件同实施例 7。

每隔两小时测定稀土顺丁橡胶产品的门尼、分子量和分子量分布。测得门尼为 45-48 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$), 凝胶渗透色谱 (GPC) 测得分子量分布曲线为单峰, 重均分子量 $M_w = 760,000-820,000$, 分子量分布指数 M_w/M_n 为 1.8-2.2。