

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F136/06

C08F 4/80



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115965.7

[43] 公开日 2004 年 12 月 15 日

[11] 公开号 CN 1554682A

[22] 申请日 2003.12.23

[21] 申请号 200310115965.7

[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 5625 号

[72] 发明人 姜连升 张学全 毕吉福 王 蓓
张永清 胡雁鸣

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 间同 1, 2 - 聚丁二烯的制造方法

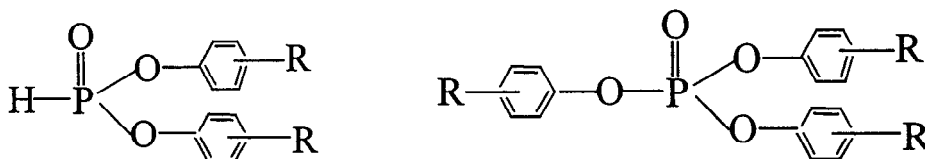
[57] 摘要

本发明属于间同 1, 2 - 聚丁二烯树脂的制造方法, 是将丁二烯单体经铁系催化剂制造成高结晶的间同 1, 2 - 聚丁二烯树脂。铁系催化剂是由(a)铁有机化合物(b)烷基铝化合物及(c)亚磷酸或磷酸芳酯化合物所组成, 并以脂烃为溶剂的悬浮或淤浆聚合技术制得。

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

1. 一种间同 1,2-聚丁二烯的制造方法，其特征是采用如下组成的催化剂：

- a) 可溶于脂烃中的过度金属铁元素的有机化合物；
- b) 分子式为 AlR_3 的有机铝化合物，R 是 C 原子数等于或大于 2 的直链或异构链的饱和烷基；
- c) 溶于脂烃溶剂而具有如下结构式的亚磷酸芳酯或磷酸芳酯化合物：



物，R 是 H 或 C 原子数等于或大于 1 的烷基。

2. 如权利要求 1 所述间同 1,2-聚丁二烯的制造方法，其特征在于所述催化剂组分 a) 为异辛酸铁或异辛酸亚铁、环烷酸铁或环烷酸亚铁、新癸酸铁或新癸酸亚铁、乙酰基丙酮铁或乙酰基丙酮亚铁。
3. 如权利要求 1 所述间同 1,2-聚丁二烯的制造方法，其特征在于所述催化剂组分 b) 为三乙基铝、三异丁基铝或两者混合。
4. 如权利要求 1 所述间同 1,2-聚丁二烯的制造方法，其特征在于所述催化剂组分 c) 为亚磷酸二苯酯、亚磷酸二甲酚酯、磷酸三苯酯或磷酸三甲酚酯。
5. 如权利要求 1 所述间同 1,2-聚丁二烯的制造方法，其特征在于所述催化剂组分，(b) 与 (a) 组分摩尔比在 5-100，(c) 与 (a) 摩尔比在 0.5-10 之间。
6. 如权利要求 1 所述间同 1,2-聚丁二烯的制造方法，其特征在于所述催化剂组分按 a+c+b 的顺序加料或在少量丁二烯存在下的

a+Bd+c+b 三元预混合陈化制备催化剂。

7. 如权利要求1所述间同1,2-聚丁二烯的制造方法,其特征在于所述丁二烯混合在己烷或沸点在60°C-90°C的混合脂烃为稀释剂的悬浮聚合或淤浆聚合。
8. 如权利要求1所述间同1,2-聚丁二烯的制造方法,其特征在于所述催化剂的聚合反应温度在30°C-100°C之间进行。

间同 1, 2-聚丁二烯的制造方法

技术领域

本发明属于间同 1, 2-聚丁二烯的制造方法。

背景技术

日本合成橡胶公司于 1966 年发现钴系催化剂添加三苯基膦 (Ph_3P), 三甲苯基膦 (MePh_3P) 等试剂, 以卤代烷烃为溶剂, 制得结晶度可调的间同 1, 2-聚丁二烯, 并于 1974 年建厂生产牌号为 JSR RB805、810、820、830 等牌号间同 1, 2-聚丁二烯热塑弹性体 (ACS Sympsiwm Series 4:15, 1974。日本橡胶协会志, 52(8):481-492, 1979)。日本宇部公司于 20 世纪 70 年代研究开发钴系催化剂添加二硫化碳试剂, 以芳烃为溶剂制得高结晶的间同 1, 2-聚丁二烯, 并以此为原料研究碳纤维的制造方法, 认为高间同 1, 2-聚丁二烯是制造碳纤维有前途的原料 (J. Polym. Sci. Polym Chem Ed, 1983, 21:1853-1860。1984, 29:2763)。同时生产了含有高间同 1, 2-聚丁二烯改性的新型顺丁橡胶, 其牌号为 Ubepol-VCR309 (非轮胎型) 和 Ubepol-VCR412 (轮胎型)。改性顺丁胶主要用于汽车轮胎, 尤其是子午胎的制造, 提高了胶料强度和改善轮胎滚动性能。

间同 1, 2-聚丁二烯虽然已由钴系催化剂实现了工业生产, 但由于使用二硫化碳、卤代烷烃、芳烃等有毒危害环境的化学物质, 不仅环

保费用高，增加了生产成本，并限制了间同 1,2-聚丁二烯的应用和发展。日本桥石公司近年发现铁系催化剂添加亚磷酸二烷酯 $[\text{HP}(\text{O})(\text{OR})_2]$ 或亚磷酸环酯等试剂，并用脂烃作溶剂可以制得熔融温度在 $130^\circ\text{C}-180^\circ\text{C}$ 的高结晶的间同 1,2-聚丁二烯 (EP0994129A₁, EP0994130A, US627779, W00149753A₁)。铁系催化剂由于不用二硫化碳、二氯甲烷、苯等污染环境、有害人类健康的化学物质，而明显的优于钴系催化剂。但亚磷酸二烷酯是制备农药的中间体，同时遇水易分解放出有毒的有害健康的氧化磷烟雾，还是受运输限制的化学品。

发明内容

本发明的目的是提供一种间同 1,2-聚丁二烯的制备方法。

本发明采用亚磷酸芳酯或磷酸芳酯等化合物作为配体的新型铁系催化剂。亚磷酸芳酯或磷酸芳酯是高聚物的有效阻燃剂和增塑剂，可溶于脂烃溶剂中，是市场上易购到的普通化学品；由于稳定，不易分解，毒性远低于亚磷酸二烷酯。

本发明采用毒性小、稳定的亚磷酸二芳酯 $[\text{HP}(\text{O})(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_2]$ 或磷酸芳酯 $[\text{OP}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{R})_3]$ 类试剂作为配体，组成合成间同 1,2-聚丁二烯的新型的高活性的铁系催化体系；催化剂由下述三种组分组成：

a) 可溶于脂烃溶剂的铁元素有机化合物，包括二价或三价铁的羧酸盐及络合物，较好的是铁的乙酰基丙酮盐、铁的环境酸盐、铁的新癸酸盐、铁的异辛酸盐；

b) 分子式为 AlRR'_2 的烷基铝化合物，其中 R 与 R' 可以相同，也可以不同， $\text{R}=\text{R}'$ ，且 R 为乙基 ($-\text{C}_2\text{H}_5$)、异丁基 ($-\text{i-C}_4\text{H}_9$) 或者 R 为 H、

R^1 为 $-i-C_4H_9$ 。较好的是三乙基铝 $[Al(C_2H_5)_3]$ ，三异丁基铝 $[Al(i-C_4H_9)_3]$ ，二异丁基氢化铝 $[AlH(i-C_4H_9)_2]$ 或者是它们的混合物；

c) 含芳基的有机磷化合物，包括亚磷酸二芳酯，磷酸三芳酯，较好的是亚磷酸二苯酯，亚磷酸二甲酚酯，磷酸三苯酯，磷酸三甲酚酯。

本发明催化体系各组分之间配比，(b) 与 (a) 组分的摩尔比为 5-100，较好是 5-20 之间；(c) 与 (a) 组分摩尔比 0.5-10 之间，较合适的为 1-4 之间。

本发明催化体系的组分，可接单组分以任何顺序或方式加入丁二烯-溶剂中引发聚合，但较好的顺序是 $a+c+b$ ，也可采用任意两个组分或三个组分预混合陈化一定时间后再加入到丁二烯-溶剂中引发聚合；在采用陈化方式时也可加入少量丁二烯，尤其当采用 $a+b+c$ 的陈化方式时，加入少量丁二烯 (Bd) 可使配制的催化剂溶液稳定而不易形成沉淀，Bd/a 的摩尔比在 5-100 之间选择。

本发明催化体系可用于丁二烯的本体聚合或有碳氢溶剂存在下的悬浮聚合或淤浆聚合，碳氢溶剂可选用脂烃或芳烃。以脂烃为好，毒性小，尤以己烷为最合适。聚合可在 10-150°C 的温度范围内进行。

本发明催化剂制得的间同 1,2-聚丁二烯，可用于制造短纤维、碳纤维、轮胎胎面，也可用于发泡胎面新型轮胎组分。

本发明的特点是用脂烃为溶剂，三异丁基铝作助催化剂，若在国内现有的镍系顺丁胶生产装置上生产间同 1,2-聚丁二烯，仅需改换主催化剂和第三组分。

本发明实施例样品的微观结构、间规度及熔融温度分别用红外、核

磁及热分析仪测得。

本发明的细节问题可以从下面实施例明了。实施例仅为了举例说明本发明，并不限制本发明。

具体实施方式

实施例 1.

在氮气保护下，向经过烘烤干燥处理过的单口 120ml 反应瓶中加入干燥己烷 84ml，干燥丁二烯 10g，然后按 a+c+b 的顺序加入催化剂各组分：异辛酸铁 0.13ml(0.0185mmol)，三异丁基铝 0.74ml(0.37mmol)，亚磷酸二苯酯 0.093ml (0.0046mmol)，放入 50℃ 恒温水浴中聚合 4 小时，然后加入含有 2,6-二叔丁基-4-甲酚酒精溶液终止，滤去溶剂，放于真空干燥箱中抽空干燥，聚合物样品 4g，收率 40%。

实施例 2-9

除亚磷酸二苯酯的用量见表 1 外，其余全同实施例 1。

表 1

实施例	2	3	4	5	6	7	8	9
亚磷酸二苯酯 (mmol)	0.009	0.018	0.027	0.035	0.044	0.050	0.058	0.065
P/Fe(mol 比)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
转化率(%)	70.0	82.9	88.6	87.1	87.1	87.1	84.3	81.4
熔融温度(℃)	/	182	179	/	177.6	178.1	/	/
1,2-(%)	/	89.4	/	91.6	/	94.5	/	92.0
顺 1,4-(%)	/	8.2	/	4.5	/	5.5	/	8.0
反 1,4-(%)	/	2.4	/	3.9	/	0	/	0

实施例 10-16

亚磷酸二苯酯 0.52ml (0.035mmol), 三异丁基铝按表 2 中给出的量加入, 其余全同实施例 1, 结果列于表 2 中。

表 2

实施例	10	11	12	13	14	15	16
三异丁基铝 (mmol)	0.148	0.185	0.222	0.278	0.315	0.370	0.463
Al/Fe(mol 比)	8	10	12	15	17	20	25
转化率(%)	31.4	68.6	100	98.6	91.4	94.3	94.3

实施例 17

在氮气保护下, 向经烘烤干燥处理过的 120ml 单口玻璃反应瓶加入 84ml 干燥的己烷及 10g 丁二烯, 然后按 a+c+b 的顺序加入异辛酸铁 0.13ml (0.0185mmol), 亚磷酸二甲酚酯 0.19ml (0.0093mmol), 三异丁基铝 0.74ml (0.37mmol), 摇均后放入 50℃ 恒温水浴中聚合 4 小时, 加入含有 2,6-二叔丁基-4-甲酚乙醇溶液终止聚合, 滤去溶剂, 放于真空干燥箱中抽空干燥, 得聚合物 6.4g, 转化率为 64.0%。

实施例 18-21

除亚磷酸二甲酚酯按表 3 中给出的量不同外, 其余全同实施例 17, 实验结果列于表 3 中。

表 3

实施例	18	19	20	21	22	23
亚磷酸二甲酚酯 (mmol)	0.0186	0.028	0.046	0.056	0.065	0.074
P/Fe(mol 比)	1.0	1.5	2.5	3.0	3.5	4.0
转化率(%)	84	80	81.4	70.6	81.4	77
熔融温度(°C)	181.1	178.1	177.7	176.4	/	/
1,2-(%)	/	85.6	84.1	/	82.6	/
1,4-(%)	/	14.4	15.8	/	17.3	/

实施例 24-30

亚磷酸二甲酚酯 0.52ml (0.035mmol), 三异丁基铝的用量按表 4 给出的, 其余全同实施例 17

表 4

实施例	24	25	26	27	28	29	30
三异丁基铝 (mmol)	0.148	0.185	0.222	0.278	0.3145	0.37	0.4625
Al/Fe(mol 比)	8	10	12	15	17	20	25
转化率(%)	70	82.9	72.9	70	70	70	74.3


实施例 31-34

在氮气保护下, 向经烘烤干燥处理过的 120ml 单口玻璃反应瓶中加入 84ml 干燥的己烷及 10 克丁二烯, 然后按 a+c+b 的顺序加入异辛酸铁 0.13ml (0.0185mmol), 磷酸三甲酚酯 0.82ml (0.0555mmol)、三异丁基铝按表 5 中的量加入, 摇匀后放入 50°C 恒温水浴中聚合 4 小时, 加入含有 2,6-二叔丁基-4-甲酚乙醇溶液终止聚合, 测试有关数据列于表 5 中。

表 5

实施例	Al(i-Bu) ₃ (mmol)	Al/Fe	收率(%)
31	0.4625	25	25.7
32	0.555	30	91.4
33	0.6475	35	80
34	0.74	40	68.6

实施例 35

装有机械搅拌并经干燥处理的 1 立升玻璃反应釜，加入 580ml 干燥己烷和 70g 丁二烯，再依次加入异辛酸铁 4.71ml (0.65mmol)，亚磷酸三邻甲酚酯 [P()₃] 9.4ml (0.65mmol)，三异丁基铝 19.5ml (9.75mmol)，开动搅拌升温到 50℃并维持在 50℃聚合 4 小时，开釜加入含有 2,6-二叔丁基-4-甲酚乙醇溶液，过滤除去溶剂，抽空干燥得 53g 聚合物，收率 75.7%；1,2-含量为 95.5%，1,4-含量为 4.5%，间规度为 91.4%。

实施例 36-38

同实施例 35 的反应釜，加入 580ml 干燥己烷和 70 克丁二烯，在搅拌下依次加入异辛酸铁 0.94ml (0.129mmol)、磷酸三甲酚酯 5.16ml (0.258mmol)、三异丁基铝 3.87ml (2.58mmol)，在不同温度下聚合，聚合后加入含 2,6-二叔丁基-4-甲酚乙醇溶液析出聚合物，过滤除去溶剂，抽空干燥得到样品，测试结果列于表 6。

表 6

实施例	聚合温度 (°C)	聚合时间(h)	收率(%)	T _m (°C)	1,2-	1,4-
36	50	7	50	185.4	93.4	6.6
37	70	4	71.4	171.0	88.5	11.5
38	90	1	83.4	162.8	/	/

实施例 39

同实施例 35 的反应釜，加入 580ml 干燥己烷和 70g 丁二烯，在搅拌下依次加入异辛酸铁 0.94ml (0.129mmol)，磷酸三苯酯 6.3ml (0.258mmol)，三异丁基铝 2ml (1.94mmol)，开动搅拌升温到 50 °C，维持在 50 °C 聚合 4 小时，开釜加入含有 2,6-二叔丁基-4-甲酚乙醇溶液，过滤除去溶剂，抽空干燥，得 58g 聚合物，收率 82.8%，1,2-含量为 95.2%，1,4-为 4.8%，间规度为 95%；熔融温度为 189.0 °C。