



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101735364 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910217980.X

(22) 申请日 2009.12.11

(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

申请人 中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司

(72) 发明人 蔡洪光 张旭 白晨曦 王硕
王勋章 代全权 张春雨 那丽华
毕吉福 张学全

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C08F 136/06 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

利用磺酸稀土催化剂制备液体聚丁二烯橡胶的方法

(57) 摘要

本发明涉及利用磺酸稀土催化剂制备液体聚丁二烯橡胶的方法。催化剂由二元组分组成,稀土有机磺酸化合物为主催化剂,烷基铝为助催化剂;催化剂配制过程中不需添加第三组分,提高了生产效率;溶剂由己烷代替了苯、甲苯、二甲苯等,降低了有毒溶剂对人身及环境的危害,减少了由溶剂回收处理带来的生产成本;另外,聚合过程温和、平稳,不需添加撤热装置;经聚合可得单体转化率>90%,重均分子量为8800~22000、分子量分布指数介于4~6的液体聚丁二烯橡胶。

1. 利用磺酸稀土催化剂制备液体聚丁二烯橡胶的方法的步骤和条件如下：

1) 磺酸稀土催化剂的组成

磺酸稀土催化剂由稀土有机磺酸化合物和烷基铝二元组分组成；稀土有机磺酸化合物为主催化剂，烷基铝为助催化剂；助催化剂烷基铝与主催化剂稀土有机磺酸化合物中稀土的摩尔比为 40 ~ 60 : 1；所述的稀土有机磺酸化合物为十二烷基苯磺酸钕；烷基铝为二乙基氢化铝 $AlEt_2H$ 或二异丁基氢化铝 $Al(i-Bu)_2H$ ；

2) 磺酸稀土催化剂的制备

在氮气保护下，向干燥、无水无氧的催化剂反应器中，按照配比依次加入主催化剂和助催化剂，所述的助催化剂烷基铝与主催化剂十二烷基苯磺酸钕中稀土钕的摩尔比为 40 ~ 60 : 1；再加己烷，配制成十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液，使十二烷基苯磺酸钕中稀土钕在十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液中的摩尔浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$ ；在 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ 条件下，陈化 10 ~ 24 小时，得到十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂；

3) 液体聚丁二烯橡胶的制备

在氮气保护下，向无水无氧的聚合釜中加入丁二烯单体，再加己烷，使丁二烯单体的质量 g 与丁二烯单体和己烷两者总体积 ml 的比为 5-50 : 100，而后加入磺酸稀土催化剂，使该聚合体系内磺酸稀土催化剂中稀土的 mol 数与丁二烯单体的质量 g 配比为 $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-5} : 1$ ，于 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ 下聚合 10 ~ 40 小时，得到液体聚丁二烯橡胶。

利用磺酸稀土催化剂制备液体聚丁二烯橡胶的方法

技术领域

[0001] 本发明属于利用磺酸稀土催化剂制备液体聚丁二烯橡胶的方法。

背景技术

[0002] 液体聚丁二烯橡胶通常情况下被广泛地应用在胶粘剂、涂料密封材料、防护材料、改性剂、浇铸及模压制品等领域。按液体聚丁二烯橡胶的催化体系来分,一般分为钠系、锂系、过渡金属(铁、钴、镍、铬)体系及稀土体系;钠系催化体系合成液体聚丁二烯橡胶,除催化效率较低外,还存在催化剂组成复杂、工艺繁琐、所得橡胶中 1,2 结构含量较高的问题;现有中低分子量液体聚丁二烯橡胶的制备方法以锂体系最为成熟,该体系为三元体系,以正丁基锂为主催化剂,二乙氧基二甲醚作为 1,2 结构调节剂;叔丁氧基钾作为分子量调节剂;一般情况下 1,2 结构可以控制在 40%左右,而重均分子量则可以调节至 1000 以内;但该体系制备液体聚丁二烯橡胶的方法也存在不可克服的缺点:首先,该体系大规模聚合生产时受温度、湿度影响较大,生产工艺参数不容易控制;其次,该体系聚合所用溶剂为二甲苯,聚合所得聚合物混溶于二甲苯中,最后需用闪蒸工艺将二甲苯分离,除增加生产成本外,还容易对操作人员和环境造成污染和伤害;(US Patented Dec. 27, 1966)

[0003] 专利 CN1092781、CN1442436 和 CN1442437 分别公开了端羟基液体聚丁二烯的聚合制备方法及端羟基液体聚丁二烯的优化生产工艺,但是专利中除所用溶剂仍为二甲苯外,还需以 30%的 H_2O_2 为引发剂,在特定的条件下进行聚合反应,除增加成本外,还是回避不了使用有毒溶剂的问题。

[0004] 专利 US2008182954-A1、JP2008163338-A 中报导了一种利用稀土体系制备液体聚丁二烯的方法,但该方法在催化剂配制过程中需用甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂,且需用甲苯作为溶剂,不但催化剂制备成本提高,而且溶剂污染环境、不易回收。

[0005] 其它的催化体系如利用过渡金属钴、镍、铬的化合物或络合物等作为催化活性中心,虽然可以制备成二元体系,但聚合溶剂仍局限为苯、甲苯或二甲苯,非环境友好的问题仍没有得到解决。(特开昭 49-89788);US Patented Dec. 3, 1974;US Patented Aug. 21, 1973)

发明内容

[0006] 为了解决已有技术的液体聚丁二烯橡胶的制备方法存在的问题,本发明提供了一种利用磺酸稀土催化剂制备中低分子量液体聚丁二烯橡胶的方法。

[0007] 本发明提供一种利用磺酸稀土催化剂制备液体聚丁二烯橡胶的方法的步骤和条件如下:

[0008] 1) 磺酸稀土催化剂的组成

[0009] 磺酸稀土催化剂由稀土有机磺酸化合物和烷基铝二元组分组成;稀土有机磺酸化合物为主催化剂,烷基铝为助催化剂;助催化剂烷基铝与主催化剂稀土有机磺酸化合物中稀土的摩尔比为 40 ~ 60 : 1;所述的稀土有机磺酸化合物为十二烷基苯磺酸铈;烷基铝为

二乙基氢化铝 AlEt_2H 或二异丁基氢化铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$;

[0010] 2) 磺酸稀土催化剂的制备

[0011] 在氮气保护下,向干燥、无水无氧的催化剂反应器中,按照配比依次加入主催化剂和助催化剂,所述的助催化剂烷基铝与主催化剂十二烷基苯磺酸钕中稀土钕的摩尔比为 $40 \sim 60 : 1$;再加己烷,配制成十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液,使十二烷基苯磺酸钕中稀土钕在十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液中的摩尔浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$;在 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ 条件下,陈化 $10 \sim 24$ 小时,得到十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂;

[0012] 3) 液体聚丁二烯橡胶的制备

[0013] 在氮气保护下,向无水无氧的聚合釜中加入丁二烯单体,再加己烷,使丁二烯单体的质量 g 与丁二烯单体和己烷两者总体积 ml 的比为 $5-50 : 100$,而后加入磺酸稀土催化剂,使该聚合体系内磺酸稀土催化剂中稀土的 mol 数与丁二烯单体的质量 g 配比为 $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-5} : 1$,于 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ 下聚合 $10 \sim 40$ 小时,得到液体聚丁二烯橡胶。

[0014] 得到液体聚丁二烯橡胶的单体转化率 $> 90\%$,重均分子量为 $8800 \sim 22000$ 、分子量分布指数介于 $4 \sim 6$ 。

[0015] 有益效果:本发明提供的一种制备液体聚丁二烯橡胶的方法的催化剂为一种稀土二元催化体系,有机磺酸化合物为主催化剂,烷基铝为助催化剂,催化剂配制过程中不需添加第三组分,提高了生产效率;溶剂由己烷代替了苯、甲苯、二甲苯等,降低了有毒溶剂对人身及环境的危害,减少了由溶剂回收处理带来的生产成本;另外,聚合过程温和、平稳,不需添加撤热装置;经聚合可得单体转化率 $> 90\%$,重均分子量为 $8800 \sim 22000$ 、分子量分布指数介于 $4 \sim 6$ 的液体聚丁二烯橡胶。

具体实施方式

[0016] 实施例 1 在氮气保护下,向干燥的催化剂反应器中,按照摩尔配比为 $1 : 60$ 的比例,分别加入 0.25mmol 十二烷基苯磺酸钕和 15mmol 二异丁基氢化铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$,再加 2.33ml 己烷,配制成十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液,使十二烷基苯磺酸钕中稀土钕在十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液中的摩尔浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$;于 -20°C 温度条件下,陈化 24 小时,得到十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂。

[0017] 利用上述催化剂制备液体聚丁二烯橡胶的方法的步骤和条件如下:在氮气保护下,向无水无氧的聚合釜中加入 50g 丁二烯单体,再加 21.39ml 己烷,而后加入 2.0ml 上述十二烷基苯磺酸钕催化剂,催化剂十二烷基苯磺酸钕的 mol 数与丁二烯单体的质量 g 配比为 $2.0 \times 10^{-6} : 1$,于 -20°C 温度下聚合 40 小时;反应结束得到单体转化率 $= 90.5\%$ (45.25g 聚丁二烯橡胶),重均分子量为 22000 、分子量分布指数为 5.44 的液体聚丁二烯橡胶。

[0018] 比较例 1 其他条件同实施例 1,只是稀土有机磺酸化合物由十二烷基苯磺酸钕改换为十二烷基磺酸钕,经聚合只得到单体转化率为 6.5% (3.25g 聚丁二烯橡胶)的聚丁二烯橡胶。

[0019] 实施例 2 在氮气保护下,向干燥的催化剂反应器中,按照摩尔配比为 $1 : 50$ 的比例,分别加入 0.25mmol 十二烷基苯磺酸钕和 12.5mmol 二乙基氢化铝 AlEt_2H ,再补加 3.65ml 己烷,配制成十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液,使十二烷基苯磺酸钕中稀土钕在十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液中的摩尔浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$;于 20°C 温度条件下,陈化 10 小

时,得到十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂。

[0020] 利用磺酸稀土催化剂制备液体聚丁二烯橡胶的方法的步骤和条件如下:在氮气保护下,向无水无氧的聚合釜中加入 10g 丁二烯单体,再加 84.18ml 己烷,而后加入 2.0ml 上述十二烷基苯磺酸钕催化剂,催化剂十二烷基苯磺酸钕的 mol 数与丁二烯单体的质量 g 配比为 $1.0 \times 10^{-5} : 1$,于 20℃ 温度下聚合 30 小时;反应结束得到单体转化率 = 92.2% (9.22g 聚丁二烯橡胶),重均分子量为 16000、分子量分布指数为 4.61 的液体聚丁二烯橡胶。

[0021] 比较例 2 其他条件同实施例 2,只是稀土有机磺酸化合物由十二烷基苯磺酸钕改换为十二烷基磺酸钕,经聚合只得到单体转化率为 4.2% (0.42g 聚丁二烯橡胶) 的聚丁二烯橡胶。

[0022] 实施例 3 在氮气保护下,向干燥的催化剂反应器中,按照摩尔配比为 1 : 40 的比例,分别加入 0.25mmol 的十二烷基苯磺酸钕化合物和 10mmol 二乙基氢化铝 AlEt_2H ,再补加 4.92ml 己烷,配制成十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液,使十二烷基苯磺酸钕中稀土钕在十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂溶液中的摩尔浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$;于 10℃ 温度条件下,陈化 20 小时,得到十二烷基苯磺酸钕稀土催化剂。

[0023] 利用磺酸稀土催化剂制备液体聚丁二烯橡胶的方法的步骤和条件如下:在氮气保护下,向无水无氧的聚合釜中加入 5g 丁二烯单体,再补加 92.04ml 己烷,而后加入 2.0ml 上述十二烷基苯磺酸钕催化剂,催化剂十二烷基苯磺酸钕的 mol 数与丁二烯单体的质量 g 配比为 $2.0 \times 10^{-5} : 1$,于 30℃ 温度下聚合 10 小时;反应结束得到单体转化率 = 95.5% (4.78g 聚丁二烯橡胶),重均分子量为 8800、分子量分布指数为 4.82 的液体聚丁二烯橡胶。