



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101838361 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 200910218093.4

(22) 申请日 2009.12.24

(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 中国石油锦州石化公司研究院

(72) 发明人 蔡洪光 张旭 代全权 毕吉福
张学全 石路颖 林曙光 赵世权
齐晓梅

(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 136/08 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂及制法和
用于异戊二烯聚合方法

(57) 摘要

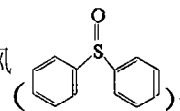
本发明涉及制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂及制法和用于异戊二烯聚合方法。该稀土催化剂是由三氟甲磺酸稀土配合物及烷基铝组成,所述的烷基铝与三氟甲磺酸稀土配合物中稀土钆的摩尔比为 10 ~ 30 : 1。该稀土催化剂应用于催化异戊二烯聚合。在稀土异戊橡胶合成过程中直接合成出门尼值为 80 ~ 105 的高分子量的稀土异戊橡胶,可弥补在加工过程中带来的门尼值下降和相应的分子量降低及所对应的硫化橡胶的各项技术指标不可避免的受到损失的问题,为异戊橡胶的产品应用如制备高性能轮胎提供技术保障。

1. 制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂,其特征在于,其是由三氟甲磺酸稀土配合物及烷基铝组成,所述的烷基铝与三氟甲磺酸稀土配合物中稀土钪的摩尔比为 10 ~ 30 : 1;

所述的三氟甲磺酸稀土配合物的化学式为: $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{X}$, 式中, Ln 为稀土钪, X 为给电子试剂配体,为亚砷类化合物、咪唑类化合物、胺类化合物或醇类化合物; n 为 3 ~ 5 之间整数或非整数;

所述的烷基铝为三烷基铝或烷基氢化铝;

所述的给电子试剂配体的砷类化合物为二甲基亚砷或二苯基亚砷



所述的给电子试剂配体的咪唑类化合物为四氢咪唑、2-溴咪唑或 2,5-二氯咪唑;

所述的给电子试剂配体的胺类化合物为乙胺、二乙胺、三乙胺、正丁胺、乙二胺、环己胺或苯甲胺;

所述的给电子试剂配体的醇类化合物为乙醇、正戊醇或异辛醇。

2. 如权利要求 1 所述的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂,其特征在于,所述的烷基铝为二异丁基铝。

3. 如权利要求 1 所述的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂,其特征在于,所述的烷基氢化铝为二异丁基氢化铝或二乙基氢化铝;

4. 如权利要求 1 所述的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂,其特征在于,所述的给电子试剂配体的咪唑类化合物为四氢咪唑。

5. 如权利要求 1 所述的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂,其特征在于,所述的给电子试剂配体的胺类化合物为二乙胺或三乙胺。

6. 如权利要求 1 所述的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂的制备方法,步骤和条件如下:在氮气保护下,向经干燥处理的催化剂配制器中依次加入三氟甲磺酸稀土配合物和烷基铝,烷基铝与三氟甲磺酸稀土配合物中稀土钪的摩尔比为 10 ~ 30 : 1,于 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ 下陈化 30 分钟 ~ 6 小时后,得到浓度范围为 $1.86 \times 10^{-4} \sim 5.62 \times 10^{-4} \text{mol/mL}$ 的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂。

7. 如权利要求 1 所述的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂用于催化异戊二烯聚合的方法如下:

在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入异戊二烯单体,再加己烷,使异戊二烯单体在二者所形成的溶液中的体积分数为 15 ~ 50%,而后加入制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂,该催化剂中稀土钪的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 $1.12 \times 10^{-5} \sim 8.20 \times 10^{-6} : 1$,于 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 下反应 4 ~ 6 小时,反应结束后,用含质量分数 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,再经挤压后,于 40°C 下真空干燥,得到门尼值稀土异戊二烯橡胶。

制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂及制法和用于异戊二烯聚合方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂及制法和用于异戊二烯聚合方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着我国和世界范围内汽车工业及高速公路建设的飞速发展,对汽车轮胎的使用要求和需求量不断攀升。众所周知,天然橡胶是轮胎制造的最重要原料之一,而我国大部地处亚热带,天然橡胶资源不足,发展空间有限。同时我国又是天然橡胶消费大国,因此,大力发展合成天然橡胶-稀土异戊橡胶的必要性和紧迫性毋庸置疑。

[0003] 稀土异戊橡胶性能优良,综合性能仅略差于天然橡胶,不过稀土异戊胶用于轮胎制造则在轮胎滚动阻力、耐磨性和耐寒性等方面优于天然橡胶。但是,异戊橡胶与天然橡胶共同的特征之一是加工降解性。因此,要保证加工后产品有合适的分子量和力学强度,必须制备足够高分子量的异戊橡胶。对于现有的异戊橡胶催化体系而言,无论是锂系、钛系还是稀土体系,所得异戊橡胶的门尼黏度与分子量均有线性的对应关系,即分子量越高、门尼黏度越大。而对于天然橡胶和异戊橡胶必须经过的塑炼及混炼加工步骤而言,加工后橡胶的门尼值下降约 10-15,相应的分子量降低 20 万-50 万,所对应的硫化橡胶的各项技术指标不可避免的受到损失。因此,通过选择特定的催化剂制备方法和聚合工艺,在稀土异戊橡胶合成过程中直接合成出高分子量即高门尼值的稀土异戊橡胶,就可避免在加工过程中带来的性能损失,为异戊橡胶的产品应用如制备高性能轮胎提供技术保障。

[0004] 到目前为止,有关含氟磺酸类稀土催化剂的报道的是关于全氟辛基磺酸稀土金属盐催化氟两相酯化的反应(应用化学,2006.Vol. 23No. 2,212-214;有机化学,2005,Vol. 25,1434~1436)以及利用三氟甲磺酸稀土催化己内酯开环聚合反应(高等学校化学学报 2007,Vol. 28 No. 6. 1186~1188)。对于利用三氟甲磺酸铈化合物作为催化剂催化异戊二烯聚合特别是用于制备高门尼异戊橡胶的信息还未见文献或专利报道。

发明内容

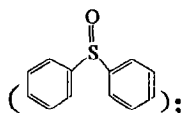
[0005] 本发明提供了制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂及制法和用于异戊二烯聚合方法。

[0006] 本发明所提供的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂是由三氟甲磺酸稀土配合物及烷基铝组成,所述的烷基铝与三氟甲磺酸稀土配合物中稀土铈的摩尔比为 10~30:1;

[0007] 所述的三氟甲磺酸稀土配合物的化学式为:Ln(CF₃SO₃)₃·nX,式中,Ln 为稀土铈,X 为给电子试剂配体,为亚砷类化合物、咪唑类化合物、胺类化合物或醇类化合物;n 为 3~5 之间整数或非整数;

[0008] 所述的烷基铝为三烷基铝或烷基氢化铝;所述的烷基铝优选三异丁基铝,所述的烷基氢化铝优选二异丁基氢化铝或二乙基氢化铝;

[0009] 所述的给电子试剂配体的砷类化合物为二甲基亚砷(DMSO)或二苯基亚砷



[0010] 所述的给电子试剂配体的呋喃类化合物为四氢呋喃 (THF)、2- 溴呋喃或 2,5- 二氯呋喃 ; 优选四氢呋喃 (THF) ;

[0011] 所述的给电子试剂配体的胺类化合物为乙胺、二乙胺 $(C_2H_5)_2NH$ 、三乙胺 $(C_2H_5)_3NH$ 、正丁胺、乙二胺、环己胺或苯甲胺 ; 优选二乙胺 $NH(C_2H_5)_2$ 或三乙胺 $NH(C_2H_5)_3$;

[0012] 所述的给电子试剂配体的醇类化合物为乙醇 C_2H_5OH 、正戊醇 $CH_3(CH_2)_4OH$ 或异辛醇 $C_8H_{18}O$ 。

[0013] 本发明提供的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂的制备方法, 步骤和条件如下 : 在氮气保护下, 向经干燥处理的催化剂配制器中依次加入三氟甲磺酸稀土配合物和烷基铝, 烷基铝与三氟甲磺酸稀土配合物中稀土钕的摩尔比为 $10 \sim 30 : 1$, 于 $-20 \sim 80^\circ C$ 下陈化 30 分钟 ~ 6 小时后, 得到制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂。该制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂的浓度范围为 $1.86 \times 10^{-4} \sim 5.62 \times 10^{-4} mol/mL$ 。

[0014] 本发明提供的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂用于异戊二烯聚合方法如下 : 在氮气保护下, 向无水无氧的聚合器中加入异戊二烯单体, 再加己烷, 使异戊二烯单体在二者所形成的溶液中的体积分数为 $15 \sim 50\%$, 而后加入制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂, 该催化剂中稀土钕的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 $1.12 \times 10^5 \sim 8.20 \times 10^6 : 1$, 于 $20 \sim 60^\circ C$ 下反应 4 ~ 6 小时, 反应结束后, 用含质量分数 1% 的 2,6- 二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止, 再经挤压后, 于 $40^\circ C$ 下真空干燥, 得到门尼值稀土异戊二烯橡胶。得到的稀土异戊二烯橡胶的门尼值为 $80 \sim 105$ 。

[0015] 有益效果 : 本发明提供的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂为二元组分的催化体系, 主催化剂是以三氟甲磺酸钕化合物为前驱体制备的含给电子体的配合物, 而制备稀土钕化合物所用的三氟甲磺酸用途十分广泛, 是已知的一种最强有机酸, 是万能的合成工具。

[0016] 本发明提供的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂, 将其应用于催化异戊二烯聚合, 在稀土异戊橡胶合成过程中直接合成出门尼值为 80-105 的高分子量的稀土异戊橡胶, 可弥补在加工过程中带来的门尼值下降和相应的分子量降低及所对应的硫化橡胶的各项技术指标不可避免的受到损失的问题, 为制备高性能轮胎提供技术保障。

具体实施方式

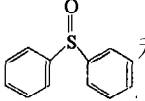
[0017] 实施例 1 : 制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂是三氟甲磺酸钕 / 二甲基亚砷稀土配合物 $Nd(CF_3SO_3)_3 \cdot 5.0DMSO$ 和三异丁基铝组成的催化剂及制法和应用于异戊二烯聚合方法

[0018] (一) 制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂是三氟甲磺酸钕 / 二甲基亚砷稀土配合物 $Nd(CF_3SO_3)_3 \cdot 5.0DMSO$ 和三异丁基铝组成的催化剂, 所述的三异丁基铝与三氟甲磺酸钕 / 二甲基亚砷稀土配合物中稀土钕的摩尔比为 $20 : 1$ 。

[0019] 该催化剂的制法如下 : 在氮气保护下向经干燥处理的催化剂配制器中, 按配比依次加入 $0.25mmol$ 三氟甲磺酸钕 / 二甲基亚砷稀土配合物和 $5mmol$ 三异丁基铝, 于 $-20^\circ C$ 下

陈化 6 小时后,得到浓度为 1.95×10^{-4} mol/mL 的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂。

[0020] (二) 在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入 2g 异戊二烯单体,再加 17mL 己烷,使异戊二烯单体在二者所形成的溶液中的体积分数为 15%,而后加入步骤(一)所制备催化剂 0.1mL,催化剂中稀土的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 $9.75 \times 10^{-6} : 1$,于 60°C 温度下反应 4 小时;反应结束后,用含质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,再经洗涤挤压后, 40°C 温度下真空干燥 196 小时,得到门尼值为 100 的稀土聚异戊二烯橡胶。

[0021] 实施例 2:三氟甲磺酸铈 / 二苯基亚砷稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 3.0$  和

三异丁基铝组成的催化剂及制法和应用于异戊二烯聚合方法

[0022] 实施例 2 中将主催化剂三氟甲磺酸铈 / 二甲基亚砷稀土配合物变换为三氟甲磺酸铈 / 二苯基亚砷稀土配合物,其它条件和步骤同实施例 1,经聚合得到门尼值为 98 的稀土聚异戊二烯橡胶。

[0023] 实施例 3:三氟甲磺酸铈 / 四氢呋喃稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 3.5\text{THF}$ 和二异丁基氢化铝组成的催化剂及制法和应用于异戊二烯聚合方法

[0024] (一) 三氟甲磺酸铈 / 四氢呋喃稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 3.5\text{THF}$ 和二异丁基氢化铝组成的催化剂,二异丁基氢化铝与三氟甲磺酸铈 / 四氢呋喃稀土配合物中稀土铈的摩尔比为 30 : 1。

[0025] 该催化剂制法如下:在氮气保护下向经干燥处理的催化剂配制器中按配比依次加入 0.25mmol 三氟甲磺酸铈 / 四氢呋喃稀土配合物和 7.5mmol 二异丁基氢化铝,于 20°C 下陈化 4 小时后,得到浓度为 1.86×10^{-4} mol/mL 的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂。

[0026] (二) 在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入 6.8g 异戊二烯单体,再加 10mL 己烷,使异戊二烯单体在二者所形成的溶液中的体积分数为 50%,而后加入步骤(一)所制备催化剂 0.3mL,催化剂中稀土的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 $8.20 \times 10^{-6} : 1$,于 20°C 温度下反应 5 小时;反应结束后,用含质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,再经洗涤挤压后, 40°C 温度下真空干燥 196 小时,得到门尼值为 80 的稀土聚异戊二烯橡胶。

[0027] 实施例 4:三氟甲磺酸铈 / 二乙胺稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 3.5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 催化剂及制法和应用于异戊二烯聚合方法

[0028] (一) 三氟甲磺酸铈 / 二乙胺稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 3.5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和二异丁基氢化铝组成的催化剂,二异丁基氢化铝与三氟甲磺酸铈 / 二乙胺稀土配合物中稀土铈的摩尔比为 10 : 1。

[0029] 该催化剂制法如下:在氮气保护下,向经干燥处理的催化剂配制器中按配比依次加入 0.25mmol 三氟甲磺酸铈 / 二乙胺稀土配合物和 2.5mmol 二异丁基氢化铝,于 80°C 下陈化 30 分钟后,得到浓度为 5.62×10^{-4} mol/mL 的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂;

[0030] (二) 在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入 6.8g 异戊二烯单体,再加 10mL 己烷,使异戊二烯单体在二者所形成的溶液中的体积分数为 50%,而后加入步骤(一)所制备催化剂 0.1mL,催化剂中稀土的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 $8.26 \times 10^{-6} : 1$,于 20°C 温度下反应 5 小时;反应结束后,用含质量分数为 1% 的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚

的乙醇溶液终止,再经洗涤挤压后,40℃温度下真空干燥 196 小时,得到门尼值为 105 的稀土聚异戊二烯橡胶。

[0031] 实施例 5:三氟甲磺酸钕 / 三乙胺稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 4.0\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和二乙基氢化铝组成的催化剂及制法和应用于异戊二烯聚合方法

[0032] (一) 三氟甲磺酸钕 / 三乙胺稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 4.0\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和二乙基氢化铝组成的催化剂,二乙基氢化铝与三氟甲磺酸钕 / 三乙胺稀土配合物中稀土钕的摩尔比为 20 : 1。

[0033] 该催化剂制法如下:在氮气保护下,向经干燥处理的催化剂配制器中按配比依次加入 0.25mmol 三氟甲磺酸钕 / 三乙胺稀土配合物和 5mmol 二乙基氢化铝,于 80℃下陈化 30 分钟后,得到浓度为 $4.61 \times 10^{-4} \text{mol/mL}$ 的制备高门尼稀土异戊橡胶的催化剂;

[0034] (二) 在氮气保护下,向无水无氧的聚合器中加入 4.1g 异戊二烯单体,再加 14mL 己烷,使异戊二烯单体在二者所形成的溶液中的体积分数为 30%,而后加入步骤(一)所制备催化剂 0.1mL,催化剂中稀土的 mol 数与异戊二烯单体的质量 g 配比为 $1.12 \times 10^{-5} : 1$,于 20℃温度下反应 5 小时;反应结束后,用含质量分数为 1%的 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止,再经洗涤挤压后,40℃温度下真空干燥 196 小时,得到门尼值为 97 的稀土聚异戊二烯橡胶。

[0035] 实施例 6:三氟甲磺酸钕 / 乙醇稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 3.6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和三异丁基铝组成的催化剂及制法和应用于异戊二烯聚合方法

[0036] 实施例 6 中将主催化剂三氟甲磺酸钕 / 二甲基亚砷稀土配合物变换为三氟甲磺酸钕 / 乙醇稀土配合物,其他条件和步骤同实施例 1,经聚合得到门尼值为 92 的稀土聚异戊二烯橡胶。

[0037] 实施例 7:三氟甲磺酸钕 / 正戊醇稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 4.0\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 三异丁基铝组成的催化剂及制法和应用于异戊二烯聚合方法

[0038] 实施例 7 中将主催化剂三氟甲磺酸钕 / 二甲基亚砷稀土配合物变换为三氟甲磺酸钕 / 正戊醇稀土配合物,其他条件和步骤同实施例 1,经聚合得到门尼值为 90 的稀土聚异戊二烯橡胶。

[0039] 实施例 8:三氟甲磺酸钕 / 异辛醇稀土配合物 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 3.0\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ 三异丁基铝组成的催化剂及制法和应用于异戊二烯聚合方法

[0040] 实施例 8 中将主催化剂三氟甲磺酸钕 / 二甲基亚砷稀土配合物变换为三氟甲磺酸钕 / 异辛醇稀土配合物,其他条件和步骤同实施例 1,经聚合得到门尼值为 86 的稀土聚异戊二烯橡胶。