



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102485756 A

(43) 申请公布日 2012.06.06

(21) 申请号 201010580720.1

C08F 6/02(2006.01)

(22) 申请日 2010.12.03

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号  
中国石油大厦

申请人 中国科学院长春应用化学研究所

(72) 发明人 白晨曦 李正 赵纯 叶青

孙艳红 张学全 王佛松

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理

有限责任公司 11013

代理人 谢小延

(51) Int. Cl.

C08F 136/08(2006.01)

C08F 4/54(2006.01)

C08F 4/52(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种稀土异戊橡胶绝热聚合方法

(57) 摘要

本发明涉及一种稀土异戊橡胶绝热聚合方法;异戊二烯单体和有机溶剂在室温下进入3个串联聚合釜中的第一聚合釜,同时加入稀土催化剂,反应1~6h,反应完成后加入含有0.5%的防老剂2,6-二叔丁基对甲基苯酚的己烷溶液进行终止反应;异戊二烯单体的浓度为5~20g/100mL己烷;催化剂的Nd的摩尔数与加入单体的克数比为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6} : 1$ ;本方法可大幅度降低稀土异戊橡胶生产中的能源消耗,能耗降低50~60%左右,从而大幅度降低稀土异戊橡胶的生产成本,所得异戊橡胶的分子量呈单峰分布,顺式含量>97wt%。

1. 一种稀土异戊橡胶绝热聚合方法,其特征在于:异戊二烯单体和有机溶剂在室温进入3个串联聚合釜中的第一聚合釜,同时加入稀土催化剂,反应1~6h,反应完成后加入含有0.5%的防老剂2,6-二叔丁基对甲基苯酚的己烷溶液进行终止反应,加入量是异戊二烯单体加入质量的1~5%,然后进入储胶罐,再经凝聚、挤压、干燥,得到产品;

异戊二烯单体的浓度为5~20g/100mL己烷;

催化剂的Nd的摩尔数与加入单体的克数比为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6} : 1$ ;

所用稀土催化的组成是:

- A. 异丙氧基钕或异丁氧基钕;
- B. 三异丁基铝、二乙基氢化铝中的一种或二种以上的混合物;
- C. 特丁基氯或倍半乙基铝;

其摩尔比为:A : B : C = 1 : 5 ~ 20 : 1-5。

## 一种稀土异戊橡胶绝热聚合方法

### 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种稀土异戊橡胶绝热聚合方法。

### 背景技术：

[0002] 天然橡胶是轮胎制造的最重要原料，是与国民经济和国家安全密切相关的重要物资。我国天然橡胶资源不足，发展空间极其有限。同时我国又是天然橡胶消费大国，自给率严重，因此大力发展合成天然橡胶——异戊橡胶的必要性和紧迫性毋庸置疑。

[0003] 异戊橡胶是以乙烯工程副产碳五资源中的重要组分——异戊二烯为单体，通过定向聚合人工合成的高顺式异戊橡胶。在世界异戊橡胶工业生产中，一方面聚合装置、溶剂和单体等需要预热至设定的聚合温度，消耗一定的能量；另一方面，在聚合过程中，由于单体聚合产生大量聚合热，为使聚合装置保持设定的聚合温度，防止聚合体系温度的升高，避免催化剂催化性能的改变，影响聚合物结构参数从而影响聚合物性能，聚合装置需要冷却，从而耗费大量能量。

[0004] 目前异戊橡胶在我国国内工业化技术尚不成熟，国外也只有溶液聚合技术用于稀土异戊橡胶生产，而在溶液聚合条件下如何降低能耗和生产成本尚未见报导。

[0005] 由于稀土催化体系具有聚合活性和聚合物微观结构在较宽的范围内受温度影响波动小特点，这为在绝热条件下生产稀土异戊橡胶提供了可能。绝热聚合技术由于省去了聚合过程中的加热或冷却的方式，从而可节省大量的能源，大幅度降低稀土异戊橡胶的生产成本。

[0006] US6871752B2 公开了高顺 1,4 结构含量 ( $\geq 96\%$ ) 和窄分子量分布 (分布指数  $< 3.0$ ) 的聚异戊二烯具有优异的性能，优于钛系异戊橡胶，接近于天然橡胶，甚至在某些性能方面还优于天然橡胶。

[0007] 中科院长春应化所的专利 CN85102250 公开了异戊二烯在稀土催化剂作用下的本体聚合。异戊二烯在稀土催化剂作用下，所用的催化剂为钨（或锆钨富集物）化合物 - 氯化烷基铝 - 烷基铝（或氢化烷基铝）体系和三氯化钨（或锆钨富集物）- 醇 - 三烷基铝体系，比较能节约能耗。

[0008] 意大利埃尼凯姆·埃拉斯托麦里公司的专利 CN 86103812 公开了通过在一种稀土催化剂体系存在下和无溶剂时进行聚合的方法制造异戊二烯聚合物和共聚物。

[0009] 中科院长春应化所的专利 CN101045768A 公开了一种用稀土催化体系合成高顺 1,4 聚合稀土催化剂和制备异戊橡胶的方法。其聚合工艺是用 5L 间歇釜制备的，其制备工艺先将釜预热到反应温度，而且具有撤热功能，不属于绝热聚合反应，其反应采用含有 2,6-一二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液进行终止，将多余组分乙醇带到后处理回收系统给生产造成负担，另外催化剂用量大，造成产品灰分高，经济成本过高。

[0010] 但是以上技术尚属于试验室技术，尚未体现中试技术，而且都存在顺式 1,4 结构含量偏低（红外分析 95-96% 左右）的问题。

[0011] 锦州石化公司的专利 CN1544492A 公开了用稀土催化体系合成顺丁橡胶绝热聚合

生产技术,能耗降低 30-40%,尽管丁二烯和异戊二烯结构相似,但是聚合反应条件不同,聚合物产品特性不同,顺丁橡胶和异戊橡胶生产工艺不同,利用顺丁橡胶装置必须通过改造和部分单元重新设计才可能生产异戊橡胶。

[0012] CN101880344A 提出了一种稀土异戊橡胶的绝热聚合方法,但是其催化体系是采取稀土酸性磷酸盐或稀土羧酸盐,如  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$  或者  $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ 。其工艺存在催化体系主催化剂(稀土)及助催化剂烷基铝用量大,这会造成产品灰分高,而且最终反应温度超过  $80^\circ\text{C}$ ,给产品质量带来问题,反应釜台数较多(7釜),反应时间长(8-24小时)。

#### 发明内容:

[0013] 本发明的目的是提供一种异戊二烯在稀土催化剂作用下的绝热聚合工艺。在较高的聚合温度下引发异戊二烯聚合,获得高顺 1,4 结构含量( $\geq 97\%$ )和窄分子量分布( $< 3.0$ )的异戊橡胶。

[0014] 本发明制备方法如下:

[0015] 异戊二烯单体和有机溶剂在常温下进入 3 个串联聚合釜中的第一聚合釜,同时加入稀土催化剂,依靠自身聚合反应热反应 1~6h,聚合完成后加入含有 0.5%防老剂己烷溶液进行终止反应,然后进入储胶罐,再经凝聚、挤压、干燥,得到产品。

[0016] 本发明所用稀土催化体系的组成是:

[0017] 稀土催化剂的组成是:

[0018] A. 异丙氧基钕或异丁氧基钕;

[0019] B. 三异丁基铝、二乙基氢化铝中的一种或二种以上的混合物;

[0020] C. 特丁基氯或倍半乙基铝;

[0021] 其摩尔比为:A : B : C = 1 : 5~20 : 1-5。

[0022] 异戊二烯单体的浓度为 5~20g/100mL。

[0023] 该催化剂的 Nd 的摩尔数与异戊二烯单体的克数比为  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6} : 1$ 。

[0024] 本发明所用有机溶剂为饱和脂肪族化合物及其混合物,优选己烷、庚烷或异链烷烃,加入量与异戊二烯单体加入量质量比为 4~20 : 1。

[0025] 含有 0.5%的防老剂己烷溶液加入量是异戊二烯单体加入量的 0.1 质量%~5 质量%。

[0026] 防老剂是 2,6,4(BHT),即 2,6-二叔丁基对甲基苯酚。

[0027] 本发明所涉及的绝热聚合适用于单聚合釜装置,也适用于多聚合釜装置;可适用于连续聚合方式,也适用于间歇聚合方式。

[0028] 本发明异戊二烯单体、溶剂和稀土催化剂进料温度控制在常温  $20-25^\circ\text{C}$ 。

[0029] 该发明所用的聚合釜无任何加热或冷却装置。

[0030] 本发明可大幅度降低稀土异戊橡胶生产中的能源消耗,能耗降低 50-60%左右,从而大幅度降低稀土异戊橡胶的生产成本。

#### 具体实施方式:

[0031] 计量罐中异戊二烯单体和溶剂从底部进入第一聚合釜,同时催化剂经计量罐进入第一聚合釜底部。聚合釜无任何加热或冷却装置。聚合完成后胶液进入终止釜。加入含有

防老剂的己烷溶液并兼做终止剂进行终止反应,然后进入储胶罐,在进入后处理工段进行凝聚、挤压、干燥及包装。

[0032] 聚合物的分子量及分子量分布:采用 Waters 凝胶渗透色谱仪测定,测试温度为 30℃,溶剂为四氢呋喃,内标为聚苯乙烯。

[0033] 微观结构:采用二硫化碳涂膜法,在 PE SPECTRUM-1000 型红外光谱仪上进行测试。

[0034] 性能测试:采用无锡鑫园电子化工设备有限公司生产的 MV2-90E 型门尼粘度仪在 100℃按 GB/T1232.1-2000 测定门尼粘度。

[0035] 实施例 1

[0036] 聚合装置采用间歇聚合装置,聚合釜体积为 10L,稀土催化剂的进料量为:

[0037] 异丙氧基钕己烷溶液:3.1mol/L,3ml;

[0038] 三异丁基铝的己烷溶液:3.96mol/L,0.6ml;

[0039] 倍半乙基铝的己烷溶液:0.6mol/L,0.9ml。

[0040] 在氮气保护下,向 10L 干燥除氧的聚合釜中加入 6824mL 的己烷溶剂,1176mL 的异戊二烯(800g 单体,此时单体浓度为 10g/100mL)。进料温度为常温 20℃,而后加入上述配制好的催化剂,催化剂 Nd 的摩尔数与加入单体的克数比为  $1.0 \times 10^{-7} : 1$ 。反应 2 小时后,加入含 0.5%防老剂的己烷溶液 60mL 兼做终止剂进行终止聚合,经凝聚釜凝聚后进行挤压干燥,得异戊二烯聚合产物 7200g。聚合物收率为 90%。经红外光谱测得顺 1,4 结构含量为 97.8%,门尼粘度为 75 ( $ML_{1+4}^{100^\circ C}$ )。试验产品各项指标合格。

[0041] 实施例 2

[0042] 聚合装置采用间歇聚合装置,聚合釜体积为 400L,同实例 1 催化体系相同。在氮气保护下,向 400L 干燥除氧的聚合釜中加入的 170L 己烷溶剂,29.4L 的异戊二烯(20kg 单体,此时单体浓度为 10g/100mL)。进料温度为常温 20℃,而后加入上述配制好的催化剂,催化剂 Nd 的摩尔数与加入单体的克数比为  $1.0 \times 10^{-7} \text{mol/g}$ 。反应 2 小时后,反应加含 0.5%防老剂的己烷溶液 1500mL 兼做终止剂进行终止聚合,经凝聚釜凝聚后进行挤压干燥,得异戊二烯聚合产物 18.4kg。聚合物收率为 92%。经红外光谱测得顺 1,4 结构含量为 97.3%,门尼粘度为 81 ( $ML_{1+4}^{100^\circ C}$ )。试验产品各项指标合格。估算能耗成本为 720 元/吨。

[0043] 实施例 3

[0044] 聚合装置采用连续聚合装置,聚合釜体积为 20L,为 3 个聚合釜连续聚合装置,并配有胶液罐、终止釜和后处理装置(包括凝聚、后处理回收、挤压干燥等单元)。异戊二烯进料量为 3.0L/h,溶剂己烷的进料量为 17L/h。异戊二烯和己烷混合后在室温 20℃下与稀土催化剂同时进入第一聚合釜。稀土催化剂的进料量为:

[0045] 异丙氧基钕己烷溶液:0.31mol/L,1.92mmol/h,6.20ml/h;

[0046] 三异丁基铝的己烷溶液:3.96mol/L,48.0mmol/h,12.12ml/h;

[0047] 倍半乙基铝的己烷溶液:0.6mol/L,11.16mmol/h,18.6ml/h。

[0048] 连续聚合 2 小时后进入终止罐,加含 0.5%防老剂的己烷溶液 153ml/h 兼做终止剂进行终止聚合,然后连续进入储胶罐,经凝聚、挤压、包装得稀土异戊橡胶产品。生产量为 1.83Kg/小时。经红外光谱测得顺 1,4 结构含量为 97.1%,门尼粘度为 79 ( $ML_{1+4}^{100^\circ C}$ )。试验产品各项指标合格。估算能耗成本为 700 元/吨。

**[0049] 实施例 4**

[0050] 同实施例 3, 催化体系中异丁氧基钨代替异丙氧基钨。稀土催化剂的进料量和操作条件同实施例 3, 连续聚合 2 小时后进入终止罐, 加含 0.5% 防老剂的己烷溶液兼做终止剂进行终止聚合, 然后连续进入储胶罐, 经凝聚、挤压、包装得稀土异戊橡胶产品。生产量为 1.93Kg/小时。经红外光谱测得顺 1,4 结构含量为 97.2%, 门尼粘度为 83 (ML<sub>1+4</sub><sup>100°C</sup>)。试验产品各项指标合格。估算能耗成本为 750 元 / 吨。

**[0051] 实施例 5**

[0052] 同实施例 3, 催化体系中, 催化体系中二乙基氢化铝代替三异丁基铝, 稀土催化剂的进料量和操作条件同实施例 3, 连续聚合 2 小时后进入终止罐, 加含 0.5% 防老剂的己烷溶液兼做终止剂进行终止聚合, 然后连续进入储胶罐, 经凝聚、挤压、包装得稀土异戊橡胶产品。生产量为 1.85Kg/小时。经红外光谱测得顺 1,4 结构含量为 97.0%, 门尼粘度为 88 (ML<sub>1+4</sub><sup>100°C</sup>)。试验产品各项指标合格。估算能耗成本为 720 元 / 吨。

**[0053] 实施例 6**

[0054] 同实施例 3, 催化体系中, 特丁基氯代替倍半乙基铝, 稀土催化剂的进料量和操作条件同实施例 3, 连续聚合 2 小时后进入终止罐, 加含 0.5% 。