

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴



[12] 发明专利申请公开说明书

C08F 4/14

C08F 4/70

C08F 36/06

[11] CN 85 1 01897 A

CN 85 1 01897 A

[43] 公开日 1986年8月20日

[21] 申请号 85 1 01897

[22] 申请日 85. 4. 1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 吉林省长春市斯大林大街109号

[72] 发明人 刘国智 沈 琪 郭秀光

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 王之华 宋天平

[54] 发明名称 制备中乙烯基聚丁二烯的铁催化剂

[57] 摘要

本发明为制备中乙烯基聚丁二烯的铁催化剂。这类催化剂包含铁化合物, 烷基铝化合物, 含氮化合物和卤化物四个组份。当上述四个组份以摩尔比为1:50~100:1~5:5~14时可以组成一类使丁二烯聚合1, 2含量约为50%的橡胶的高活性铁催化剂。

本发明提供的催化剂的特点是添加第四组份卤化物后可以使催化剂的催化活性比过去的三组份体系的活性有明显提高, 而且可以根据橡胶的使用要求通过对第四组份用量的变化以调节聚合物的分子结构。

242/8602184/12

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1. 一类制备中乙烯基聚丁二烯橡胶的铁催化剂。这类催化剂由铁化合物、有机铝化合物、含氮化合物和第四组份组成。其特征在于第四组份是卤化物。铁化合物可以是羧酸铁、羧酸亚铁、烷氧基铁。有机铝化合物可以是三烷基铝、三芳基铝、烷基氢化铝。含氮化合物可以是苈菲啉、联吡啶。卤化物可以是有机卤化物、烷基卤化铝。有机铝化合物和铁化合物的摩尔比可是20/1到200/1。含氮化合物和铁化合物的摩尔比为0.5/1到7/1。卤化物和铁化合物的摩尔比为2/1到16/1。

2. 按权项1所述的铁催化剂中铁化合物选用环烷酸亚铁、三异丙氧基铁。含氮化合物选用苈菲啉。有机铝化合物选用三异丁基铝。卤化物选用烯丙基氯。一氯二乙基铝。铝/Fe摩尔比是40/1~100/1。N/Fe摩尔比1/1到5/1。Cl/Fe摩尔比是5/1到14/1。

制备中乙烯基聚丁二烯的铁催化剂

本发明是用于丁二烯聚合的改性铁催化剂。

美国专利 4-168-244 曾指出由铁化合物、有机铝化合物和含氮化合物组成的催化剂可以使丁二烯聚合成高分子量弹性体。章哲彦等人在合成橡胶工业 5-378(1982)、刘国智等人在高分子通讯 5389(1984)上也分别报导了由铁化合物、有机铝化合物和联吡啶或邻菲罗啉组成的三组份催化剂可使丁二烯聚合得 1,2 含量约为 50% 的中乙烯基聚丁二烯弹性体。本发明是在上述体系的基础上，对它们进行了改性本发明提供的是一类由铁化合物、有机铝化合物、含氮化合物和卤化物组成的四组份催化剂。本发明提供的催化剂和已知的催化剂相比有以下优点：(1)催化活性比已知的任一铁催化体系的活性都高；(2)催化剂可在很宽的范围内具有高活性并且可以根据聚丁二烯橡胶的使用要求，通过催化剂组份配比的变化对聚合物的分子结构进行调节；

本发明提到的含铁化合物指的是羧酸铁、羧酸亚铁、烷氧基铁，它们是辛酸铁、癸酸铁、环烷酸亚铁、环烷酸铁、异丙氧基铁、丁氧基铁。有机铝化合物指的是铝的烷基、环烷基或芳基化合物、烷基氢化铝，它们是三乙基铝、三异丁基铝、三苯基铝、一氢二异丁基铝。含氮化合物指的是联吡啶、邻菲罗啉。卤化物可以是烷基卤化铝，有机卤化物如一氯二乙基铝、二氯乙基铝、烯丙基氯、烯丙基溴、苄基氯。

本发明提出的催化体系中各组份的比例和浓度可在很宽的范围内具有催化活性。当然，任一组份的最适用量与其它组份的用量都有关系。而且要得到性能合乎需要的聚合物，催化剂的用量与各组分之间

的比例必须限制在较窄的范围内。有机铝化合物和铁化合物的摩尔比为 20/1 到 200/1。较好的范围是 40/1 到 100/1。含氮化合物和铁化合物的摩尔比为 0.5/1 到 7/1。较好的范围是 1/1 到 5/1。卤化物和铁化合物的摩尔比为 2/1 到 16/1。较好的范围是 5/1 到 14/1。

聚合所用的溶剂可以是芳烃或烷烃即汽油、己烷、苯、甲苯。

聚合温度可以从 0℃ 到 80℃。最好的温度范围是 20℃ 到 50℃。

聚合体系需除氧、除水。

本发明的实施可通过以下的例子得以进一步阐明。实例中所列聚合物的 η 是在甲苯溶液中于 30℃ 测得。聚合物的微观结构是用 Perkin-Elmer 580B 测得。

实 施 例 1

聚合瓶经除氧、除水处理后，依次加入 10% 的丁二烯汽油溶液。然后加入环烷酸亚铁 ($\text{Fe}(\text{naph})_2$) 吩菲啉 (Phen)、一氯二乙基铝 (Cl-I) 和三异丁基铝 ($\text{Al}(\text{i-Bu})_3$) (Al)。聚合瓶塞紧后于 30℃ 聚合 5 小时后，用含防老剂的酒精溶液终止反应。胶于真空下干燥。结果列于表 1。表 1 中的实验编号 8.4 是不加一氯二乙基铝的聚合结果。

表 1

编号	毫摩尔/每摩尔		丁二烯		收率 [η]		微观结构 (%)		
	Fe	Al	phen	Cl-I	(%)	(分/克)	顺1.4	反1.4	1.2
1	0.015	0.75	0.015	0.075	87.7	17.8	40.1	44	55.5
2	0.010	1.00	0.05	0.100	64.2	14.7	42.1	21.0	36.9
3	0.015	0.75	0.015	0	25.2	18.2	39.0	9.8	51.2
4	0.010	1.00	0.05	0	18.1				

实 施 例 2

采用烯丙基氯 (Cl-I) 作为第四组份的聚合结果见表 2。

其它操作同实施例 1。

表 2

编号	毫摩尔/每摩尔		丁二烯		收率 [η]		微观结构 (%)		
	Fe	Al	phen	Cl-I	(%)	(分/克)	顺1.4	反1.4	1.2
1	0.015	0.75	0.015	0.075	94.5	18.2	41.2	6.7	52.1
2	0.015	0.75	0.015	0	25.2	18.2	39.0	9.8	51.2
3	0.010	1.00	0.05	0.14	60.1	10.6	44.4	8.4	52.2
4	0.010	1.00	0.05	0	18.1				

实 施 例 3

实施例 3 列出了用三异丙氧基铁和 $Al(i-Bu)_3 \cdot \text{苧菲} \cdot \text{罗啉} \cdot \text{烯丙基氯}$ 组成的催化剂对丁二烯的聚合结果。其它操作同实施例 1。

表 3

编号	毫摩尔/每摩尔丁二烯				收 率 (%)
	Fe*	Al	phen	Cl-I	
1	0.02	1.2	0.04	0.12	87
2	0.02	1.2	0.04	0	34

* Fe 是 $Fe(Oi-pr)_3$ 聚合温度 $15^\circ C$

实 施 例 4

实施例 4 说明了添加了第四组份烯丙基氯后。不仅可以提高催化活性。而且还可以调节聚合物的分子量。操作同实施例 1。

编号 毫摩尔/每摩尔丁二烯

编号	Fe	Al	phen	Cl-I	收 率	[η]
					(%)	(分升/克)
1	0.025	2.0	0.050	0.10	97.6	11.7
2	0.025	2.0	0.050	0.375	95.7	5.0
3	0.020	2.0	0.050	0.10	98.2	15.1
4	0.020	2.0	0.050	0.24	97.7	7.0