



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88102210.1

[51] Int.Cl⁴
C08F 36/08

[43] 公开日 1989年11月8日

[22] 申请日 88.4.13
 [71] 申请人 中科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 王佛松 杨彩云 郑玉莲 龚志

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
 代理人 廖玉珍 曹桂珍

C08F 4/52 C08F 2/02

说明书页数: 5 附图页数:

[54] 发明名称 稀土催化体系双烯本体聚合

[57] 摘要

稀土催化体系双烯本体聚合, 提供一种用单体稀释催化剂的本体聚合方法。所用催化体系包括(a)至少一种周期表三副族元素的环烷酸盐、磷酸酯或氯化物, (b)至少一种氯化烷基铝, (c)至少一种烷基铝或其氢化物, (d)氯化稀土醇合物体系中含有至少一种醇。组份(b)与组份(a)之比等于或小于10, 组份(c)与组份(a)之比等于或大于5, 组份(d)与组份(a)之比等于或小于10。

<21>

权 利 要 求 书

1、 稀土催化体系的异戊二烯本体聚合，其特征在于用异戊二烯代替已烷稀释催化剂，催化剂各组份之间不进行陈化，直接用于本体聚合。

2、 根据权利要求1所述的 本体聚合，其特征在于其适用于环烷酸稀土体系。氯化稀土醇合物体系和磷酸酯稀土体系。

稀土催化体系双烯本体聚合

本发明属于稀土络合催化双烯烃定向聚合。

1985年王佛松等(中国专利CN85102250)采用少量己烷稀释的稀土催化剂进行了异戊二烯的本体聚合,得到具有高顺-1,4结构、性能优异的本体稀土异戊橡胶。其中虽然用于催化剂溶剂的己烷量很少,但在工业上仍不可避免有回收溶剂装置。

本发明的目的是提供一种以异戊二烯代替己烷稀释稀土催化剂的异戊二烯本体聚合新方法。

按新方法聚合时,只要用异戊二烯将稀土催化剂各组份稀释至所需浓度,催化剂不进行三元陈化,而直接用于异戊二烯本体聚合。在工业上不仅免除溶剂装置,而且省去催化剂陈化工序,更进一步简化了聚合流程。

本发明适用于各种稀土催化剂体系,如环烷酸稀土体系,氯化稀土醇合物体系和磷酸酯稀土体系。本发明提供一种以单体为催化剂的稀释剂的双烯烃本体

聚合方法，它尤其适用于聚合丁二烯，异戊二烯或丁二烯与异戊二烯的共聚，得到具有高顺-1·4结构、性能优良的聚合物。所用的稀土催化剂组份包括：

(a)、至少一种周期表三副族、原子序数为57至71之间元素的环烷酸盐、磷酸酯或氯化物。

(b)、至少一种化学式为 ALR_2CL 、 $ALRCL_2$ 或 $AL_2R_3CL_3$ 的氯化烷基铝，其中R为烷基。

(c) 至少一种化学式为 ALR_2R' 的烷基铝，其中R为烷基，R'是R或氢。

(d)、氯化稀土醇合物体系中包括至少一种化学式为ROH的醇，其中R为烷基或烷芳基。

(E)、组份(b)与组份(a)之比等于或小于10，组份(c)与组份(a)之比等于或大于5。

(F)、组份(d)与组份(a)之比等于或小于10。

聚合在 $-78^{\circ}C$ — $100^{\circ}C$ 之间都能进行，聚合溶液呈混浊，显然是非均相体系。

实施例1

在乾燥、除氧、充氮的玻璃聚合瓶中加异戊二烯355·2毫升(240克)，加入 $7·5 \times 10^{-4}$ 克分子/毫升

的三乙基铝 (AlEt_3) 异戊二烯溶液 3.0 毫升, 含钕量 2.5×10^{-5} 克分子/毫升和醇/钕克分子比为 4 的 $\text{NdCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的异戊二烯溶液 3.0 毫升, 30°C 聚合 3 小时, 得到聚异戊二烯 217.8 克。用压膜法在 PE-577 型红外光谱仪上测得顺-1,4 结构含量为 95.6% 。用乌式粘度计在 30°C 甲苯溶液中由一点法测得 $[\eta] = 3.30$ (dl/g)。按部颁标准测定橡胶加工性能, 测得生胶门尼 $\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}} = 52.5$, 硫化胶拉伸强度 $T_s = 29.8 \text{ MPa}$ 。

实施例2

在乾燥、除氧、充氮的玻璃聚合瓶中加异戊二烯 355.2 毫升, 加入 7.5×10^{-4} 克分子/毫升的 AlEt_3 异戊二烯溶液 2.8 毫升, 含锆量 2.5×10^{-5} 克分子/毫升和醇/锆克分子比为 4 的 $\text{PrCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的异戊二烯溶液 2.8 毫升, 30°C 聚合 5 小时, 得到聚异戊二烯 226.8 克。测得顺-1,4 结构含量为 95.3% , $[\eta] = 4.71$ (dl/g), 生胶门尼 $\text{ML}_{1+4}^{100^\circ\text{C}} = 80$, 硫化胶拉伸强度 $T_s = 29.2 \text{ MPa}$ 。

实施例3

在乾燥、除氧、充氮的玻璃聚合瓶中加异戊二烯
 355.2 毫升加入 5.0×10^{-4} 克分子/毫升的三异丁基
 铝 (AL(1-Bu)₃) 异戊二烯溶液 3.4 毫升, 含钕量
 2.5×10^{-5} 克分子/毫升和 Cl/Nd 克分子比为 3 的 Nd
 (P₅₀₇)₃ 与 Al(C₂H₅)₂Cl 混合的异戊二烯溶液 3.4 毫升
 (P₅₀₇ 为 $\begin{matrix} \text{R}^{\text{O}} \\ \text{RO} \end{matrix} \text{P}-\text{O}-\text{R} = \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$),
 $\begin{matrix} \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ $\begin{matrix} | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

30 °C 聚合 3 小时, 得到聚异戊二烯 186.4 克。测得顺
 -1.4 结构含量为 95.8%, $[\eta] = 1.67$ (dl/g),
 生胶门尼 ML₁₊₄^{100°C} = 40.8, 硫化胶拉伸强度 T_b
 = 30.7 MPa。

实施例 4

在乾燥、除氧、充氮的玻璃聚合瓶中加异戊二烯
 355.2 毫升, 加入 5.0×10^{-4} 克分子/毫升的 AL(1-
 Bu)₃ 异戊二烯溶液 3.4 毫升, 含钕量 2.5×10^{-5} 克
 分子/毫升和 Cl/Nd 克分子比为 3 的 Nd (P₂₀₄)₃ 与 Al
 (C₂H₅)₂Cl 混合的异戊二烯溶液 3.4 毫升
 (P₂₀₄ 为 $\begin{matrix} \text{RO} \\ \text{RO} \end{matrix} \text{P}-\text{O}-\text{R} = \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$)
 $\begin{matrix} \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ $\begin{matrix} | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

215.2克。测得顺-1,4结构含量为95.6%， $[\eta] = 5.47$ (dl/g)，生胶门尼 $ML_{110+04^\circ C} = 81$ ，硫化胶拉伸强度 $T_8 = 30.4$ MPa。

实施例5 用直接萃取法(稀土催化合成橡胶文集，科学出版社，1980年，P₃₁₈)，以异戊二烯代替汽油做为萃取剂得到的环烷酸稀土异戊二烯溶液用做催化剂。

在乾燥、除氧、充氮的玻璃聚合瓶中加异戊二烯88.8毫升(60克)，加入 7.5×10^{-4} 克分子/毫升 $Al(i-Bu)_3$ 异戊二烯溶液0.56毫升，含钕量 2.5×10^{-5} 克分子/毫升和Cl/Nd克分子比为3的 $Nd(naph)_3$ 与 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 混合的异戊二烯溶液0.56毫升，30℃聚合3小时，得到聚异戊二烯27.8克。