

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 36/00

C08F 4/54

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99121287.8

[43]公开日 2001年5月16日

[11]公开号 CN 1295087A

[22]申请日 1999.11.5 [21]申请号 99121287.8  
[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159号  
共同申请人 中国石油化工集团公司  
[72]发明人 董为民 杨继华 逢束芬 王佛松

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 芳烃改进的双烯烃聚合稀土催化剂及制备方法

[57]摘要

本发明属于芳烃改进的双烯烃聚合稀土催化剂及制备方法。该催化剂的组成为 稀土羧酸盐、氯化稀土配合物；有机铝化合物；含有卤素的化合物；芳烃。在 催化剂配制过程中引入芳烃的稀土催化剂，除保持制得高顺-1,4 含量 >95%、高线性度无凝胶的聚丁二烯、聚异戊二烯以及丁二烯-异戊二烯共聚物的特点外，还具有催化活性明显提高且可通过改变芳烃类型及用量有效调节聚合产物分子量的特点。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种芳烃改进的双烯烃聚合稀土催化剂，其特征在于其组成有  $\text{LnA}_3\text{-AlR}_3\text{-X-Ar}$  为代表的稀土化合物催化剂体系及  $\text{LnCl}_3\cdot 3\text{L-AIR}_3\text{-Ar}$  为代表的氯化稀土催化剂体系：Ln 是代表 La~Lu 的稀土元素，选用其中活性最高的铈、镨两种元素；A 为羧酸根，这些羧酸根是环烷酸根、2-乙基己酸根、新癸酸根； $\text{AlR}_3$  为有机铝化合物，它们是三乙基铝、三异丁基铝、氢化二异丁基铝；X 为含氯的化合物，它们是一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、叔丁基氯、三甲基氯硅烷；L 为供电电子化合物，它们是异丙醇，磷酸三丁酯；Ar 为芳烃，它们是苯、甲苯、乙苯、异丙苯、二甲苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、三甲苯、六甲苯、乙烯基苯、二乙烯基苯、萘、二氢萘、四氢萘、蒽、菲。

2. 一种芳烃改进的双烯烃聚合稀土催化剂的制备方法，其特征在于催化剂的制备是在  $0\sim 50^\circ\text{C}$  下于饱和烃溶剂中进行陈化，陈化时间为 30 分钟~24 小时，可在少量单体存在下也可在无单体存在下进行，催化剂各组分的摩尔比：Al/Ln 比为 20~40，Cl/Ln 比为 2.0~4.0，芳烃/Ln 比为 1~500，单体/Ln 比为 2~10。

# 说明书

## 芳烃改进的双烯烃聚合稀土催化剂及制备方法

本发明属于芳烃改进的双烯烃聚合稀土催化剂及制备方法。

由稀土化合物组成的催化剂是丁二烯、异戊二烯高顺式聚合的有效催化剂体系，但其催化活性和聚合产物的分子量主要是靠改变稀土化合物和烷基铝的用量来调节。为提高催化活性和降低聚合产物的分子量，就必须增大催化剂和烷基铝的用量。有文献以向单体溶液中引入添加剂的方式，报道了一系列不同结构和极性的化合物对稀土催化双烯烃聚合的影响，以期获得催化活性剂和分子量调节剂。任守经等在“稀土催化合成橡胶文集，中国科学院长春应用化学研究所第四研究室著，科学出版社，1980年，55页；高分子通讯，1982，第6期，435页”中研究了大量添加剂的作用特点，发现只有某些烯丙基衍生物，如3-碘丙烯、二- $\alpha$ -丙烯醚在降低催化活性的同时有降低聚合物分子量的作用。Throckmorton M C在美国专利U.S. Pat. No. 4,663,405中公开一种以乙烯基氯、乙烯基溴调节双烯烃聚合产物分子量的方法，但上述试剂对稀土催化剂活性有一定的负作用。此外，日本合成橡胶公司在专利GB 2,101,616A中公开一种在脂肪烃溶剂中混合芳烃如甲苯以调节聚合产物分子量的方法，聚合介质中的芳烃有降低聚合产物分子量的作用，但同时也因其参与在活性中心上同单体的竞争配位作用而明显降低稀土催化剂的催化活性。

本发明的目的是提供一种芳烃改进的双烯烃聚合稀土催化剂及制备方法。在催化剂配制过程中引入芳烃的稀土催化剂，除保持制得高顺-1,4含量>95%、高线性度无凝胶的聚丁二烯、聚异戊二烯以及丁二烯-异戊二烯共聚物的特点外，还具有催化活性明显提高且可通过改变芳烃类型及用量有效调节聚合产物分子量的特点。

由于在稀土催化剂配制过程中引入的芳烃，可改善催化剂组分的溶解性能并与Lewis酸组分形成配合物，直接参与烷基化反应成为组成活性中心的配体，因此有助于生成数量较多、热稳定性能较高的活性中心，在提高稀土催化剂活性的同时降低聚合产物的分子量。

本发明提出的催化剂组成有 $\text{LnA}_3\text{-AlR}_3\text{-X-Ar}$ 为代表的稀土化合物

## 说 明 书

催化剂体系及 $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{L} - \text{AlR}_3 - \text{Ar}$ 为代表的氯化稀土催化剂体系： $\text{Ln}$ 是代表 $\text{La} \sim \text{Lu}$ 的稀土元素，选用其中活性最高的钕 $\text{Nd}$ 、镨 $\text{Pr}$ 两种元素； $\text{A}$ 为羧酸根，这些羧酸根是环烷酸根 $\text{naph}$ 、2-乙基己酸根 $\text{oct}$ 、新癸酸根 $\text{vers}$ ； $\text{AlR}_3$ 为有机铝化合物，它们是三乙基铝 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、三异丁基铝 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 、氢化二异丁基铝 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ ； $\text{X}$ 为含氯的化合物，它们是一氯二乙基铝 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、一氯二异丁基铝 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 、叔丁基氯 $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 、三甲基氯硅烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ； $\text{L}$ 为供电子化合物，它们是异丙醇 $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ，磷酸三丁酯 $\text{TBP}$ ； $\text{Ar}$ 为芳烃，它们是苯、甲苯、乙苯、异丙苯、二甲苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、三甲苯、六甲苯、乙烯基苯、二乙烯基苯、萘、二氢萘、四氢萘、蒽、菲。

催化剂的制备是在 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 下于饱和烃溶剂中进行陈化，陈化时间为30分钟~24小时，可在少量单体存在下也可在无单体存在下进行，催化剂各组分的摩尔比： $\text{Al/Ln}$ 比为 $20 \sim 40$ ， $\text{Cl/Ln}$ 比为 $2.0 \sim 4.0$ ，芳烃/ $\text{Ln}$ 比为 $1 \sim 500$ ，单体/ $\text{Ln}$ 比为 $2 \sim 10$ 。该催化剂适用于丁二烯、异戊二烯的顺式均聚合及二者的顺式共聚合，聚合在有溶剂存在下也可在无溶剂情况下进行，进行溶液聚合时采用饱和烃己烷、环己烷、庚烷为溶剂，单体浓度为 $8 \sim 20\text{g}/100\text{mL}$ ，催化剂用量 $\text{Ln}/$ 单体比为 $6 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}\text{mol/g}$ ，聚合温度为 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ ，聚合时间为 $1 \sim 4$ 小时；反应以含 $1\%$ 2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止，于过量乙醇中沉出聚合物，经乙醇洗涤挤压后，于 $40^\circ\text{C}$ 减压干燥24小时，称重计算单体转化率；在 $30^\circ\text{C}$ 甲苯溶液中测定聚合产物的特性粘数 $[\eta]$ ，并以 $[\eta]$ 表征聚合产物的分子量大小；以红外光谱及核磁谱测定产物的微观结构及组成。

本发明提出以下实施例作为进一步的说明：

实施例1：

在氮气保护下向干燥的 $15\text{mL}$ 催化剂配制管中依次加入 $4.0\text{mL}$ 甲苯、 $1.0\text{mL} 0.25\text{mol/L}$ 的 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 己烷溶液、 $2.5\text{mL} 0.25\text{mol/L}$ 的 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 己烷溶液、 $2.5\text{mL} 3.0\text{mol/L}$ 的 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 己烷溶液，此时 $[\text{Nd}] = 2.5 \times 10^{-5}\text{mol/mL}$ ， $\text{Nd/Al/Cl/甲苯}$ 的摩尔比为 $1.0/30/2.5/150$ ，于 $20^\circ\text{C}$ 下陈化30分钟后用于聚合。

## 说 明 书

---

在氮气保护下，向约150mL的干燥除氧的聚合瓶中加入80mL己烷、20mL异戊二烯和1.0mL催化剂溶液。此时单体浓度为13.6g/100mL，Nd/异戊二烯比为 $1.8 \times 10^{-6}$ mol/g。于50℃恒温水浴中反应4小时后，以2mL含1.0%2,6-二叔丁基对甲基苯酚的乙醇溶液终止聚合，再于过量乙醇中沉出聚合物，经乙醇洗涤挤压后，于40℃减压干燥24小时，得异戊二烯聚合产物12.9g，转化率95%， $[\eta]$ 为6.6dL/g，产物经红外光谱测定顺-1,4链节含量为95.6%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时将甲苯改为己烷的情况下，单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为60%、8.4dL/g。

### 实施例2:

如实施例1所述，在其他条件完全相同仅配制催化剂时以苯代替甲苯的情况下，此时Nd/苯比为1.0/180，所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为75%、6.4dL/g。

### 实施例3:

如实施例1所述，在其他条件完全相同仅配制催化剂时以乙苯代替甲苯的情况下，此时Nd/乙苯比为1.0/130，所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为80%、6.9dL/g。

### 实施例4:

如实施例1所述，在其他条件完全相同仅配制催化剂时以异丙苯代替甲苯的情况下，此时Nd/异丙苯比为1.0/115，所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为85%、6.7dL/g。

### 实施例5:

如实施例1所述，在其他条件完全相同仅配制催化剂时以邻-二甲苯代替甲苯的情况下，此时Nd/邻-二甲苯比为1.0/130，所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为90%、6.2dL/g。

### 实施例6:

如实施例1所述，在其他条件完全相同仅配制催化剂时以均三甲苯代替甲苯的情况下，此时Nd/均三甲苯比为1.0/115，所得单体转化率及

## 说 明 书

---

聚合产物的 $[\eta]$ 分别为68%、7.2dL/g。

### 实施例7:

如实施例1所述，在其他条件完全相同仅配制催化剂时以4.0mL5.62mol/L乙烯基苯己烷溶液代替甲苯的情况下，此时Nd/乙烯基苯比为1.0/90，所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为86%、7.0dL/g。

### 实施例8:

如实施例1所述，在其他条件完全相同仅配制催化剂时以4.0mL3.12mol/L二乙烯基苯己烷溶液代替甲苯的情况下，此时Nd/二乙烯基苯比为1.0/50，所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为70%、6.8dL/g。

### 实施例9:

在氮气保护下向干燥的催化剂配制管中依次加入1.0mL0.25mol/L的六甲苯己烷溶液、1.0mL0.25mol/L的Nd(naph)<sub>3</sub>己烷溶液、2.5mL0.25mol/L的Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl己烷溶液、2.5mL3.0mol/L的Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>己烷溶液、补加3.0mL己烷，此时[Nd]= $2.5 \times 10^{-5}$ mol/mL，Nd/Al/Cl/六甲苯的比为1.0/30/2.5/1.0，于50℃下陈化60分钟后用于聚合。

在氮气保护下，向约150mL的干燥除氧的聚合瓶中加入70mL己烷、30mL异戊二烯和1.0mL催化剂溶液。此时单体浓度为20g/100mL，Nd/异戊二烯比为 $1.2 \times 10^{-6}$ mol/g。于80℃反应2小时后，得异戊二烯聚合产物16.3g，转化率81%， $[\eta]$ 为5.0dL/g，产物经红外测定顺-1,4链节含量为94.8%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时将六甲苯己烷溶液改为己烷的情况下，单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为56%、6.1dL/g。

### 实施例10:

如实施例9所述，在其他条件完全相同仅配制催化剂时以1.0mL1.0mol/L萘的己烷溶液代替六甲苯己烷溶液的情况下，此时Nd/萘比为1.0/4.0，所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为75%、3.8dL/g。

## 说 明 书

---

### 实施例11:

如实施例9所述,在其他条件完全相同仅配制催化剂时以1.0mL 2.5mol/L二氢萘的己烷溶液代替六甲苯己烷溶液的情况下,此时Nd/二氢萘比为1.0/10,所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为70%、3.5dL/g.

### 实施例12:

如实施例9所述,在其他条件完全相同仅配制催化剂时以1.0mL 5.0mol/L四氢萘的己烷溶液代替六甲苯己烷溶液的情况下,此时Nd/四氢萘比为1.0/20,所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为72%、4.0dL/g.

### 实施例13:

如实施例9所述,在其他条件完全相同仅配制催化剂时以1.0mL 0.50mol/L蒽的己烷溶液代替六甲苯己烷溶液的情况下,此时Nd/蒽比为1.0/2.0,所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为65%、4.5dL/g.

### 实施例14:

如实施例9所述,在其他条件完全相同仅配制催化剂时以1.0mL 0.75mol/L菲的己烷溶液代替六甲苯己烷溶液的情况下,此时Nd/菲的比为1.0/3.0,所得单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为68%、4.8dL/g.

### 实施例15:

在氮气保护下向催化剂配制管中依次加入2.5mL 0.30mol/L的 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 环己烷溶液、2.5mL 3.0mol/L的 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 环己烷溶液、1.0mL 0.25mol/L的 $\text{Nd}(\text{oct})_3$ 环己烷溶液、4.0mL间-二甲苯,此时 $[\text{Nd}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{mol/mL}$ ,Nd/Al/Cl/间-二甲苯的比为1.0/30/3.0/130,于0℃下陈化2小时后备用.

在氮气保护下,向约80mL聚合瓶中依次加入50mL异戊二烯、2.0mL催化剂溶液,此时Nd/异戊二烯比为 $1.5 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ . 20℃下反应1小时后得异戊二烯聚合产物21.1g,转化率62%, $[\eta]$ 为3.2dL/g.

在其他条件完全相同仅配制催化剂时将间-二甲苯改为环己烷的情

## 说 明 书

---

况下，单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为45%、5.4dL/g。

### 实施例16:

如实施例15所述配制稀土催化剂溶液。在氮气保护下，向约150mL聚合瓶中依次加入含8g丁二烯的环己烷溶液、2g异戊二烯及一定量的环己烷，使单体总浓度达10g/100mL，然后加入0.8mL催化剂溶液，此时Nd/单体比为 $2.0 \times 10^{-6}$ mol/g。于50℃下聚合2小时后，得丁二烯-异戊二烯共聚合产物7.3g，转化率73.0%， $[\eta]$ 为5.2dL/g，产物经红外光谱、核磁谱测定表明为丁二烯、异戊二烯无规共聚物，两种单体链节顺-1,4含量分别为97.6%、95.3%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时将间-二甲苯改为环己烷的情况下，单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为64%、7.3dL/g。

### 实施例17:

在氮气保护下向催化剂配制管中依次加入4.0mL0.25mol/L的t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl庚烷溶液、2.5mL3.0mol/L的Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>庚烷溶液、1.0mL0.25mol/L的Nd(vers)<sub>3</sub>庚烷溶液、2.5mL甲苯，此时[Nd]= $2.5 \times 10^{-5}$ mol/mL，Nd/Al/Cl/甲苯的比为1.0/30/4.0/94，于20℃下陈化60分钟后备用。

在氮气保护下向约150mL的聚合瓶中加入100mL含10g丁二烯的庚烷溶液及0.24mL催化剂溶液，此时单体浓度为10g/100mL，Nd/丁二烯比为 $6 \times 10^{-7}$ mol/g。于50℃下反应3小时，得丁二烯聚合产物8.0g，转化率80%， $[\eta]$ 为7.0dL/g，产物经红外光谱测得顺-1,4链节含量为96.8%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时将甲苯改为庚烷的情况下，单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为62%、9.4dL/g。

### 实施例18:

在氮气保护下向催化剂配制管中依次加入2.5mL0.20mol/L的(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl庚烷溶液、2.5mL3.0mol/L的Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H的庚烷溶液、1.0mL0.25mol/L的Nd(vers)<sub>3</sub>庚烷溶液、4.0mL对-二甲苯，此时[Nd]= $2.5 \times 10^{-5}$ mol/mL，Nd/Al/Cl/对-二甲苯的比为1.0/30/2.0/130，于20℃下陈化60分钟后备用。



## 说 明 书

---

在氮气保护下向约150mL的聚合瓶中加入100mL含10g丁二烯的庚烷溶液，0.40mL催化剂溶液，此时单体浓度为10g/100mL，Nd/丁二烯比为 $1.0 \times 10^{-6}$ mol/g。于50℃下反应3小时，得丁二烯聚合产物8.5g，转化率85%， $[\eta]$ 为2.6dL/g。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时将对-二甲苯改为庚烷的情况下，单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为70%、4.4dL/g。

### 实施例19:

在氮气保护下向催化剂配制管中依次加入0.108gPrCl<sub>3</sub>·3(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)、1.7mL1.48mol/L丁二烯庚烷溶液、6.6mL甲苯、1.7mL6.0mol/L的Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>庚烷溶液，补加2.5mL庚烷，使[Pr]= $2.0 \times 10^{-5}$ mol/mL，Pr/Al/丁二烯/甲苯的比为1.0/40/10/250，于20℃下陈化24小时后备用。

在氮气保护下向约150mL聚合瓶中加入100mL含8.0g丁二烯的庚烷溶液、0.60mL催化剂溶液，此时Pr/丁二烯比为 $1.5 \times 10^{-6}$ mol/g。50℃下聚合4小时，得丁二烯聚合产物6.5g，转化率81%， $[\eta]$ 为9.0dL/g，经红外光谱测得顺-1,4链节含量为98.0%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时将甲苯改为庚烷的情况下，单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为60%、12.4dL/g。

### 实施例20:

在氮气保护下向催化剂配制管中依次加入0.262gPrCl<sub>3</sub>·3TBP、0.34mL1.48mol/L的丁二烯庚烷溶液，11.2mL苯，0.84mL6.0mol/L的Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>庚烷溶液，此时[Pr]= $2.0 \times 10^{-5}$ mol/mL，Pr/Al/丁二烯/苯的比为1.0/20/2/500，于20℃陈化24小时后备用。按实施例19所述条件进行丁二烯的聚合反应，得丁二烯聚合产物6.3g，转化率79%， $[\eta]$ 为8.2dL/g。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时将苯改为庚烷的情况下，单体转化率及聚合产物的 $[\eta]$ 分别为56%、11.8dL/g。