

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F136/00

C08F 4/52

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99123072.8

[43]公开日 2001年5月30日

[11]公开号 CN 1296982A

[22]申请日 1999.11.19 [21]申请号 99123072.8
[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
[72]发明人 杨继华 逢束芬 董为民

[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8页 附图页数0页

[54]发明名称 用于双烯烃聚合和共聚合的稀土催化剂

[57]摘要

本发明属于可用于双烯烃聚合和共聚合的稀土催化剂。其组成为:a. 稀土化合物:环烷酸钨或新癸酸钨;b. 有机卤代烃:叔丁基氯、苄基氯或烯丙基氯;c. 混合的烷基铝:AlEt₃或 Al(i-Bu)₃与 Al(i-Bu)₂H的混合物。该催化剂活性明显高于使用单一烷基铝配制的催化剂活性,改变烷基铝的混合比例可调节聚合产物的分子量,AlEt₃情况下还会明显降低催化剂的绝对用量,制得的聚丁二烯、聚异戊二烯及丁二烯-异戊二烯共聚物的顺-1,4链节含量均>95%。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种用于双烯烃聚合和共聚合的稀土催化剂，由三组分构成：a. 一种稀土化合物：环烷酸钕或新癸酸钕；b. 一种有机卤代烃：叔丁基氯、苄基氯或烯丙基氯；其特征在于第三组分c为一种混合的烷基铝：三乙基铝与一氢二异丁基铝的混合物或三异丁基铝与一氢二异丁基铝的混合物；三个催化组分的摩尔比为：b:a在1.0~5.0之间，c:a在20~100之间，其中三乙基铝或三异丁基铝与一氢二异丁基铝的混合摩尔比在10~90:90~10之间，活性最高时的组成在50:50摩尔比；催化剂在饱和烃溶剂己烷或环己烷存在下配制，用溶液法或本体法进行丁二烯、异戊二烯的聚合和共聚合，溶液聚合时以饱和烃己烷或环己烷为溶剂；催化剂用量在 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ 摩尔钕/克单体水平下进行；聚合温度在0~60℃之间；聚合产物收率在70~95%之间；制得的聚丁二烯、聚异戊二烯及丁二烯-异戊二烯共聚物的顺-1,4链节含量均>95%。

2. 如权利要求1所述用于双烯烃聚合和共聚合的稀土催化剂，其特征在于所述第三组分为三乙基铝与一氢二异丁基铝的混合物。

3. 如权利要求1所述用于双烯烃聚合和共聚合的稀土催化剂，其特征在于所述第三组分为三异丁基铝与一氢二异丁基铝的混合物。

说明书

用于双烯烃聚合和共聚合的稀土催化剂

本发明涉及一种用于双烯烃聚合和共聚合的稀土催化剂。

已有诸多文献指出，由稀土元素化合物组成的催化体系可使丁二烯、异戊二烯定向聚合成顺-1,4单体链节含量>95%的均聚物或它们的共聚物。欧洲专利EP76535公开一种新催化体系，由以下三组分构成：a.一种稀土化合物，如三丁氧基钼或环烷酸钼；b.一种卤代烃，主要采用叔丁基氯、苯甲酰氯、苜基氯、烯丙基氯等，这类化合物显然比常用的氯代烷基铝化合物稳定、安全且便宜、易得；c.一种 AlR_3 或 AlR_2H ，虽然包括 $R=C_1-C_{18}$ 的诸多化合物，但主要采用一氢二异丁基铝 $Al(i-Bu)_2H$ 或三异丁基铝 $Al(i-Bu)_3$ 。据称使用该催化体系可制得顺-1,4含量>95%、高线性度的聚丁二烯、聚异戊二烯以及丁二烯-异戊二烯共聚物。

本发明的目的是提供一种用于双烯烃聚合和共聚合的稀土催化剂，该催化剂组成在所述专利的a及b两组分基本不变情况下，仅改变c组分的烷基铝成分，改用三乙基铝 $AlEt_3$ 或三异丁基铝 $Al(i-Bu)_3$ 与一氢二异丁基铝 $Al(i-Bu)_2H$ 的混合物，由此组成的催化剂除保持制得顺-1,4含量>95%、高线性度的聚丁二烯、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高于使用单一烷基铝配制的催化剂活性的特点，并且改变烷基铝混合比例能有效地调节均聚物或共聚物的分子量。使用 $AlEt_3$ 与 $Al(i-Bu)_2H$ 的混合物组成的催化剂较使用 $Al(i-Bu)_3$ 与 $Al(i-Bu)_2H$ 的混合物增活效果更为显著。

由于 $AlEt_3$ 或 $Al(i-Bu)_3$ 与 $Al(i-Bu)_2H$ 的混合物在催化反应中具有某种协同效应，故导致活性增高；同时因为 $AlEt_3$ 或 $Al(i-Bu)_3$ 与 $Al(i-Bu)_2H$ 的链转移能力不同，后者明显高于前二者，故通过 $AlEt_3/Al(i-Bu)_2H$ 或 $Al(i-Bu)_3/Al(i-Bu)_2H$ 的不同比例能有效地调节聚合产物的分子量，即以 $AlEt_3$ 或 $Al(i-Bu)_3$ 为主的体系产物分子量如嫌高，可以增加 $Al(i-Bu)_2H$ 份额调低，反之以 $Al(i-Bu)_2H$ 为主的体系产物分子量若偏低，可以增加 $AlEt_3$ 或 $Al(i-Bu)_3$ 份额调高，从而达到控制产物分子量的目的。此外，稀土催化剂因所用烷基铝比例较高，在催化剂绝对用量上较其它体系常居不利之地，

已知 AlEt_3 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 和 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 的分子质量分别为114、142和198，显然选用分子量较低的 AlEt_3 和 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 的混合物为c组分，还会明显降低催化剂的绝对用量。

本发明提出的催化体系由以下三个组分组成：a.一种稀土化合物，选用稀土元素中活性最高的钆的一种羧酸盐：环烷酸钆或新癸酸钆；b.一种有机卤代烃：叔丁基氯、苄基氯或烯丙基氯；c.一种混合的烷基铝：三乙基铝与一氢二异丁基铝的混合物或三异丁基铝与一氢二异丁基铝的混合物。三个催化组分的摩尔比如下：有机卤代烃对羧酸钆摩尔比b:a在1.0~5.0之间；混合铝对羧酸钆的摩尔比c:a在20~100之间，其中三乙基铝或三异丁基铝与一氢二异丁基铝的混合摩尔比在10~90:90~10之间，活性最高时的组成在50:50摩尔比左右。催化剂配制在饱和烃溶剂己烷或环己烷存在下进行。催化剂配制时加料顺序对催化效果影响不是非常重要，但一般采用b + $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ + a + AlEt_3 或 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 方式。制得的催化剂经室温短期陈化即可用于聚合，且随陈化时间延长活性没有明显变化。本发明的催化体系适用于丁二烯、异戊二烯的顺式均聚合，也适用于二者的顺式共聚合。聚合可在有溶剂存在下也可在无溶剂情况下进行，进行溶液聚合时用饱和烃己烷或环己烷为溶剂。催化剂用量视所要求的聚合产物分子量大小而在较宽范围内变化，一般在 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ 摩尔钆/克单体水平下进行。聚合在0~60℃或更高温度下进行，温度对聚合产物的分子量及分子量分布有影响，对其顺式结构含量无大影响。聚合经5小时后，以含1%2,6-二叔丁基对甲酚的乙醇溶液终止反应，再于过量乙醇中沉出聚合物，减压干燥后，称重计算转化率，在70~95%之间，明显高于相应条件下使用单一烷基铝时的单体转化率；在30℃甲苯溶液中测定产物的特性粘度 $[\eta]$ ；以红外或核磁谱仪测定产物的微观结构及共聚物的组成，所得聚丁二烯、聚异戊二烯或丁二烯-异戊二烯共聚物的顺-1,4链节含量均在95%以上。

本发明提供的实施例如下：

实施例1：

由氯化钆与环烷酸以直接萃取法制得环烷酸钆己烷溶液，其中钆含量

为 $[Nd]=2.5\times 10^{-4}$ mol/ml。氯代烃预先配成 2.5×10^{-4} mol/ml浓度的己烷溶液备用，各种烷基铝预先配成 2.5×10^{-3} mol/ml浓度的己烷溶液备用。

在氮气保护下向干燥的20ml催化剂配制管中依次加入3ml叔丁基氯己烷溶液、1.8ml $Al(i-Bu)_2H$ 己烷溶液、1ml环烷酸钕己烷溶液以及1.2ml $AlEt_3$ 己烷溶液，最后再加入3ml己烷，摇匀使其于室温下陈化30分钟后用于聚合。此时催化剂钕浓度为 2.5×10^{-5} mol/ml，叔丁基氯对环烷酸钕比为3mol/mol，总烷基铝对环烷酸钕比为30mol/mol，其中 $AlEt_3$ 对 $Al(i-Bu)_2H$ 摩尔比为40:60。

在氮气保护下，向约120ml的干燥除氧的聚合瓶中依次加入含8克丁二烯的己烷溶液、2克异戊二烯及一定量的己烷，使单体浓度达10克/100ml，摇匀后以注射器技术加入前已制得的催化剂0.4ml，此时Nd/单体的催化剂用量为 1×10^{-6} 摩尔/克，封闭后置于50℃恒温水浴中聚合，初期不时摇动，5小时后向瓶内加入2ml含1%2,6-二叔丁基对甲酚的乙醇溶液终止聚合，再于过量乙醇中沉出共聚物，经乙醇洗涤挤压后，于40℃减压干燥24小时，得丁二烯-异戊二烯共聚产物9.30克，转化率93.0%， $[\eta]$ 为5.2分升/克，催化剂对单体的总用量为0.51%(重量)。产物经红外、核磁测定表明为丁二烯-异戊二烯无规共聚物，两种单体链节顺-1,4含量分别为95.6%及95.3%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时单独使用 $Al(i-Bu)_2H$ 、 $Al(i-Bu)_3$ 、 $AlEt_3$ 且总烷基铝/环烷酸钕比仍为30mol/mol下，则聚合物产量、转化率、 $[\eta]$ 及催化剂总用量分别为，对 $Al(i-Bu)_2H$: 7.62克、76.2%、5.3分升/克及0.56%；对 $Al(i-Bu)_3$: 0.85克、8.5%、10.2分升/克及0.73%；以及对 $AlEt_3$: 6.08克、60.8%、7.7分升/克及0.47%。

实施例2:

如实施例1所述预先备好反应试剂。在氮气保护下向干燥的20ml催化剂配制管中依次加入3ml叔丁基氯己烷溶液、2ml $Al(i-Bu)_2H$ 己烷溶液、1ml环烷酸钕己烷溶液以及2ml $AlEt_3$ 己烷溶液，最后再加入2ml己烷，摇匀使其于室温下陈化30分钟后用于聚合。此时催化剂钕浓度为 2.5×10^{-5} mol/ml，叔丁基氯对环烷酸钕比为3mol/mol，总烷基铝对环烷酸钕比为40mol/mol。

其中AlEt₃对Al(i-Bu)₂H摩尔比为50:50。

在氮气保护下，向约120ml的干燥除氧的聚合瓶中加入含10克丁二烯的己烷溶液及一定量的己烷，使单体浓度达10克/100ml，摇匀后以注射器技术加入前已制得的催化剂0.32ml，此时Nd/单体的催化剂用量为 8×10^{-7} 摩尔/克，封闭后置于50℃恒温水浴中聚合，初期不时摇动，5小时后向瓶内加入2ml含1%2,6-二叔丁基对甲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，得丁二烯聚合产物9.50克，转化率95.0%， $[\eta]$ 为6.7分升/克，催化剂对单体的总用量为0.51%(重量)。红外测定表明聚合物的顺-1,4丁二烯含量为96.5%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时单独使用Al(i-Bu)₂H、Al(i-Bu)₃、AlEt₃且总烷基铝/环烷酸钕比仍为40mol/mol下，则聚合物产量、转化率、 $[\eta]$ 及催化剂总用量分别为，对Al(i-Bu)₂H: 7.45克、74.5%、7.0分升/克及0.56%; 对Al(i-Bu)₃: 2.53克、25.3%、8.9分升/克及0.74%; 以及对AlEt₃: 7.03克、70.3%、8.3分升/克及0.47%。

实施例3:

如实施例1所述预先备好反应试剂，但均以环己烷代替己烷。在氮气保护下向干燥的20ml催化剂配制管中依次加入3ml叔丁基氯环己烷溶液、1.2mlAl(i-Bu)₂H环己烷溶液、1ml环烷酸钕环己烷溶液以及1.8mlAlEt₃环己烷溶液，最后再加入3ml环己烷，摇匀使其于室温下陈化30分钟后用于聚合。此时催化剂钕浓度为 2.5×10^{-5} mol/ml，叔丁基氯对环烷酸钕比为3mol/mol，总烷基铝对环烷酸钕比为30mol/mol,其中AlEt₃对Al(i-Bu)₂H摩尔比为60:40。

在氮气保护下，向约120ml的干燥除氧的聚合瓶中加入10克异戊二烯及一定量的环己烷，使单体浓度达10克/100ml，摇匀后以注射器技术加入前已制得的催化剂0.4ml，此时Nd/单体的催化剂用量为 1×10^{-6} 摩尔/克，封闭后置于30℃恒温水浴中聚合，初期不时摇动，5小时后向瓶内加入2ml含1%2,6-二叔丁基对甲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8.29克，转化率82.9%， $[\eta]$ 为6.7分升/克，催化剂对单体的总用量为0.51%(重量)。红外测定表明产物的顺-1,4聚异戊二烯含量为95.7%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时单独使用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 AlEt_3 且总烷基铝/环烷酸铝比仍为30mol/mol下，则聚合物产量、转化率、 $[\eta]$ 及催化剂总用量分别为，对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ：4.66克、46.6%、6.5分升/克及0.56%；对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ：0.55克、5.5%、10.2分升/克及0.73%；对 AlEt_3 ：4.21克、42.1%、8.8分升/克及0.47%。

实施例4:

如实施例1所述预先备好反应试剂。在催化剂配制过程中仅以三异丁基铝代替三乙基铝与一氢二异丁基铝混合使用，所有其它配比及聚合过程均与实施例2完全一样。最终得聚丁二烯产物8.21克，转化率82.1%， $[\eta]$ 为7.0分升/克，催化剂对单体的总用量为0.63%(重量)。产物经红外测定表明顺-1,4丁二烯链节含量为96.9%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时单独使用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 AlEt_3 且总烷基铝/环烷酸铝比仍为40mol/mol下，则聚合物产量、转化率、 $[\eta]$ 及催化剂总用量分别为，对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ：7.45克、74.5%、6.5分升/克及0.56%；对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ：2.53克、25.3%、8.9分升/克及0.74%；以及对 AlEt_3 ：7.03克、70.3%、8.3分升/克及0.47%。表明三异丁基铝与一氢二异丁基铝混用也有比各自单用为高的聚合活性，但不如实施例2使用三乙基铝与一氢二异丁基铝混合那样明显。

实施例5:

如实施例1所述预先备好反应试剂。在氮气保护下向干燥的20ml催化剂配制管中依次加入3ml烯丙基氯己烷溶液、3ml $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 己烷溶液、1ml环烷酸铝己烷溶液以及3ml AlEt_3 己烷溶液，摇匀使其于室温下陈化30分钟后用于聚合。此时催化剂铝浓度为 2.5×10^{-5} mol/ml，烯丙基氯对环烷酸铝比为3mol/mol，总烷基铝对环烷酸铝比为60mol/mol，其中 AlEt_3 对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 摩尔比为50:50。

在氮气保护下，向约120ml的干燥除氧的聚合瓶中依次加入含8克丁二

烯的己烷溶液、2克异戊二烯及一定量的己烷，使单体浓度达10克/100ml，摇匀后以注射器技术加入前已制得的催化剂0.2ml，此时Nd/单体的催化剂用量为 5×10^{-7} 摩尔/克，封闭后置于50℃恒温水浴中聚合，初期不时摇动，5小时后向瓶内加入2ml含1%2,6-二叔丁基对甲酚的乙醇溶液终止聚合，再于过量乙醇中沉出共聚物，经乙醇洗涤挤压后，于40℃减压干燥24小时，得丁二烯-异戊二烯共聚产物8.55克，转化率85.5%， $[\eta]$ 为5.7分升/克，催化剂对单体的总用量为0.45%(重量)。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时单独使用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 AlEt_3 且总烷基铝/环烷酸钪比仍为60mol/mol下，则聚合物产量、转化率、 $[\eta]$ 及催化剂总用量分别为，对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$: 6.06克、60.6%、5.9分升/克及0.49%；对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$: 1.28克、12.8%、10.2分升/克及0.66%；对 AlEt_3 : 5.05克、50.5%、9.4分升/克及0.41%。

实施例6:

如实施例1所述预先备好反应试剂。在氮气保护下向干燥的20ml催化剂配制管中依次加入2ml苄基氯己烷溶液、3ml $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 己烷溶液、1ml环烷酸钪己烷溶液以及3ml AlEt_3 己烷溶液，最后再加1ml己烷，摇匀使其于室温下陈化30分钟后用于聚合。此时催化剂钪浓度为 2.5×10^{-5} mol/ml，苄基氯对环烷酸钪比为2mol/mol，总烷基铝对环烷酸钪比为60mol/mol，其中 AlEt_3 对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 摩尔比为50:50。

与实施例5完全一样的过程与条件下，以所得催化剂进行丁二烯-异戊二烯的共聚合，最终得丁二烯-异戊二烯共聚产物8.24克，转化率82.4%， $[\eta]$ 为5.0分升/克，催化剂对单体的总用量为0.45%(重量)。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时单独使用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 AlEt_3 且总烷基铝/环烷酸钪比仍为60mol/mol下，则聚合物产量、转化率、 $[\eta]$ 及催化剂总用量分别为，对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$: 5.82克、58.2%、4.9分升/克及0.49%；对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$: 1.05克、10.5%、10.0分升/克及0.66%；对 AlEt_3 : 4.95克、49.5%、9.0分升/克及0.41%。

实施例7:

如实施例1所述预先备好反应试剂。在配制催化剂过程中除AlEt₃对Al(i-Bu)₂H摩尔比为20/80代替50/50外，其它所有配比及聚合过程均与实施例5完全一样。最终得丁二烯-异戊二烯共聚产物7.80克，转化率78.0%，[η]为5.6分升/克，催化剂对单体的总用量为0.47%(重量)。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时单独使用Al(i-Bu)₂H、Al(i-Bu)₃、AlEt₃且总烷基铝/环烷酸钕比仍为60mol/mol下，则聚合物产量、转化率、[η]及催化剂总用量分别为，对Al(i-Bu)₂H: 6.06克、60.6%、5.9分升/克及0.49%；对Al(i-Bu)₃: 1.28克、12.8%、10.2分升/克及0.66%；对AlEt₃: 5.05克、50.5%、9.4分升/克及0.41%。

实施例8:

完全按实施例5的配方及过程制得催化剂。在氮气保护下，向约120ml的干燥除氧的聚合瓶中加入2克异戊二烯并冷冻入8克丁二烯，封闭后置于0℃恒温水浴中，以注射器技术加入前已制得的催化剂0.2ml，此时Nd/单体的催化剂用量为 5×10^{-7} 摩尔/克，聚合5小时后向瓶内加入2ml含1%2,6-二叔丁基对甲酚的乙醇溶液终止聚合，经乙醇洗涤挤压后，于40℃减压干燥24小时，得丁二烯-异戊二烯共聚产物7.05克，转化率70.5%，[η]为7.2分升/克，催化剂对单体的总用量为0.45%(重量)。产物经测定为丁二烯-异戊二烯无规共聚物，顺-1,4聚丁二烯链节含量为96.5%，顺-1,4聚异戊二烯含量为96.0%。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时单独使用Al(i-Bu)₂H、Al(i-Bu)₃、AlEt₃且总烷基铝/环烷酸钕比仍为60mol/mol下，于0℃进行丁二烯-异戊二烯共聚，则聚合物产量、转化率、[η]及催化剂总用量分别为，对Al(i-Bu)₂H: 4.28克、42.8%、6.8分升/克及0.49%；对Al(i-Bu)₃: 0.55克、5.5%、9.8分升/克及0.66%；对AlEt₃: 3.59克、35.9%、8.9分升/克及0.41%。

实施例9:

由氯化钕与新癸酸以直接萃取法制得新癸酸钕己烷溶液，其中钕含量为[Nd]= 2.5×10^{-4} mol/ml。按实施例5的配方和过程制备催化剂。

与实施例8完全相同的方法和条件下于0℃进行丁二烯-异戊二烯本体

共聚合，得丁二烯-异戊二烯共聚产物7.63克，转化率76.3%， $[\eta]$ 为6.8分升/克，催化剂对单体的总用量为0.43%(重量)。

在其他条件完全相同仅配制催化剂时单独使用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 AlEt_3 且总烷基铝/新癸酸钽比仍为60mol/mol下，于0℃进行丁二烯-异戊二烯共聚合，则聚合物产量、转化率、 $[\eta]$ 及催化剂总用量分别为，对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ ：4.67克、46.7%、6.5分升/克及0.47%；对 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ：1.13克、11.3%、9.0分升/克及0.64%；对 AlEt_3 ：4.15克、41.5%、8.4分升/克及0.37%。