



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103242511 A

(43) 申请公布日 2013.08.14

(21) 申请号 201310177780.2

(22) 申请日 2013.05.07

(71) 申请人 黎明化工研究设计院有限责任公司

地址 471000 河南省洛阳市王城大道69号

(72) 发明人 于文杰 朱小树 董火成 孙嘉鹏

李宁

(51) Int. Cl.

C08G 61/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高效稳定的催化体系及其在环烯烃聚合配方中的应用

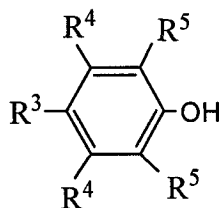
(57) 摘要

本发明公开了一种高效稳定的催化体系及其在环烯烃聚合配方中的应用,包含助催化剂:烷基铝或烷氧基烷基铝,主催化剂:WCl₆或WOCl₄的酚溶液,其特征是主、助催化剂组分中都加有保护剂,所述保护剂是指部分醇解的大位阻有机卤硅烷。该催化体系包含有保护剂,较少的用量即可达到较好保护效果,降低主、助催化剂对水和氧气的敏感度。包含上述催化体系的环烯烃聚合用A、B组配方,环烯烃在使用前无需进行脱水处理,对生产环境宽容度大,聚环烯烃材料废品率低。

1. 一种催化体系,包含助催化剂:烷基铝或烷氧基烷基铝,主催化剂:WCl₆或WOCl₄的酚溶液,其特征是主、助催化剂组分中都加有保护剂,所述保护剂是指部分醇解的大位阻有机卤硅烷。

2. 根据权利要求1所述的催化体系,其特征是助催化剂组分中保护剂与助催化剂的摩尔比是1:100~10:100;主催化剂组分中保护剂与主催化剂的摩尔比是10:100~25:100;助催化剂与主催化剂的摩尔比是3:1~15:1。

3. 根据权利要求1所述的催化体系,其特征是所述助催化剂选自烷基铝或烷氧基烷基铝,其结构式:(R¹O)_xR²_yAlCl_z,其中R¹、R²为1-12个碳原子的烷基,R¹、R²可以相同,也可以不同;x值取0~1.25,y值取1~3,x+y+z=3;助催化剂可为单一化合物,或两种及两种以上的混合物;所述主催化剂选自WCl₆或WOCl₄的酚溶液,酚结构式如下:



其中R³、R⁴、R⁵取H、F、Cl、Br或1-12个碳原子的烷基,R³、R⁴、R⁵可以相同,也可以不同。

4. 根据权利要求3所述的催化体系,其特征是所述酚选自壬基酚、对叔丁基酚、对正丁基苯酚、对甲基苯酚、对辛基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二异丙基苯酚、2,6-二甲基苯酚或2,4,6-三甲基苯酚中的一种或任意组合;酚与钨的摩尔比为1:1~3:1。

5. 根据权利要求1所述的催化体系,其特征是所述大位阻有机卤硅烷的结构式为:R⁶SiX¹₃,其中R⁶为C₃₋₁₂的有位阻烷基、环烷基或苯环,X¹为F、Cl、Br或I。

6. 根据权利要求5所述的催化体系,其特征是所述大位阻有机卤硅烷选自异丙基三氯硅烷、异丁基三氯硅烷、异丁基三溴硅烷、叔丁基三氯硅烷、环戊基三氟硅烷、环戊基三氯硅烷、环己基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、氯苯基三氯硅烷、溴苯基三氯硅烷;所述醇选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇;醇与大位阻有机卤硅烷的摩尔比为0.5:1~2:1。

7. 根据权利要求1所述的催化体系,其特征是所述部分醇解的大位阻有机卤硅烷是由以下方法制备的:

在氮气保护下,向反应器中添加大位阻有机卤硅烷,搅拌下滴加醇,反应温度控制在10~40℃,滴加完毕后,继续搅拌反应1h以上,整个反应过程,鼓氮气转移出生成的气体,即得到部分醇解的大位阻有机卤硅烷。

8. 根据权利要求7所述的催化体系,其特征是当大位阻有机卤硅烷室温为固体时,大位阻有机卤硅烷先溶解到惰性溶剂中,再滴加醇,所述惰性溶剂选自石油醚、环己烷、环戊烷、四氯化碳、甲苯、二甲苯、氯苯。

9. 权利要求1~8之一所述的催化体系在环烯烃聚合配方中的应用,包括A、B组分:A组分包含助催化剂、保护剂与环烯烃,助催化剂与环烯烃的摩尔比为0.5:100~2:100;B组分包含主催化剂、保护剂与环烯烃,其中,主催化剂与环烯烃的摩尔比为0.1:100~0.8:100。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征是环烯烃选自双环戊二烯、降冰片烯、乙叉降

冰片烯、环戊烯、三环戊二烯、四环戊二烯、甲基四环戊二烯、甲基四环十二碳烯中的一种或任意组合。

一种高效稳定的催化体系及其在环烯烃聚合配方中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及环烯烃聚合工艺,具体涉及环烯烃聚合催化体系及其在环烯烃聚合配方中的应用。

背景技术

[0002] 环烯烃发生开环移位聚合 (ROMP) 是合成多功能新材料的有效手段之一,由于其具有活性聚合的特点,广受研究人员的关注。特别是具有较大环张力的降冰片烯类环烯烃,比如双环戊二烯 (DCPD),经 ROMP 得到的聚双环戊二烯材料已大规模产业化。

[0003] 对环烯烃聚合影响最大的因素是催化体系的选择,选择的标准一般是:(1) 催化剂制备工艺简单,价廉易得;(2) 对环烯烃聚合具有较高的催化活性;(3) 稳定性好,杂质耐受性高。

[0004] 专利文献 US4400340 采用对叔丁基苯酚改性 WCl_6 得到主催化剂,助催化剂选为一氯二乙基铝 (Et_2AlCl),该催化体系活性高,但对水、氧气敏感。当反应组分中水的添加量与 W 的摩尔比为 1 : 2.1 时, A、B 组分放置 1.5h,双环戊二烯聚合至最高温度时间为 50s;放置 24h,聚合至最高温度时间延长至 98s。

[0005] 针对钨、铝催化体系稳定性差,研究人员做了大量的工作,通过改变 WCl_6 上的配体来提高主催化剂的稳定性,但稳定性与催化活性往往不可兼得。专利文献 US5082909 提出用 2,6-二氯-4-甲基苯酚改性 $WOCl_4$,主催化剂耐水解性提高,但与环烯烃的相溶性降低。而专利文献 US4981931 采用氢化烷基锡替代烷基铝,提高了助催化剂的稳定性,却降低了反应活性,同时增加了成本。

[0006] 专利文献 US5939504、US5728785 提出了用钨卡宾催化剂,通过三苯基磷来控制反应速度,该催化体系兼具了稳定性和活性,但钨卡宾催化剂合成工艺复杂,价格过高,限制了其大规模产业化应用。

[0007] 目前,工业上解决催化体系稳定性差的问题多采用方法是:原料在使用前必须进行脱水干燥,保证料液中的水分低于 100ppm,在使用的过程中用惰性气体进行保护。然而,当生产环境湿度大时,催化体系仍然容易活性降低,导致聚合反应不完全,材料废品率高。

发明内容

[0008] 本发要解决的第一个技术问题是提供一种高效稳定的催化体系。该催化体系包含有保护剂,较少的用量即可达到较好保护效果,降低主、助催化剂对水和氧气的敏感度。

[0009] 本发明解决的另一个技术问题是提供一种包含上述催化体系的环烯烃聚合用 A、B 组分配方。该组分中的环烯烃在使用前无需进行脱水处理,对生产环境宽容度大,聚环烯烃材料废品率低。

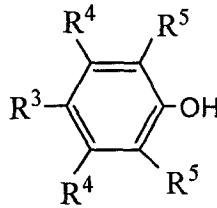
[0010] 为解决本发明的第一个技术问题,本发明的催化体系包含助催化剂 (a): 烷基铝或烷氧基烷基铝;主催化剂 (b): WCl_6 或 $WOCl_4$ 的酚溶液。主、助催化剂组分中都加有保护剂 (c),所述保护剂是指部分醇解的大位阻有机卤硅烷。助催化剂组分中 c 与 a 的摩尔比首选

1 : 100 ~ 10 : 100 ; 主催化剂组分中 c 与 b 的摩尔比首选 10 : 100 ~ 25 : 100 ; a 与 b 的摩尔比首选 3 : 1 ~ 15 : 1。

[0011] 本发明的助催化剂选自烷基铝或烷氧基烷基铝, 其结构式: $(R^1O)_xR^2_yAlCl_z$, 其中 R^1 、 R^2 为 1-12 个碳原子的烷基, R^1 、 R^2 可以相同, 也可以不同; x 值取 0 ~ 1.25, y 值取 1 ~ 3, $x+y+z = 3$ 。助催化剂可为单一化合物, 或两种及两种以上的混合物。

[0012] 本发明的主催化剂选自 WCl_6 或 $WOCl_4$ 的酚溶液, 主催化剂既要反应活性高, 又要与单体环烯烃的相容性好。以下结构式的酚适宜本发明:

[0013]



[0014] 其中 R^3 、 R^4 、 R^5 可取 H、F、Cl、Br 或 1-12 个碳原子的烷基, R^3 、 R^4 、 R^5 可以相同, 也可以不同。酚可选自壬基酚、对叔丁基酚、对正丁基苯酚、对甲基苯酚、对辛基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二异丙基苯酚、2,6-二甲基苯酚或 2,4,6-三甲基苯酚中的一种或任意组合。酚与钨的摩尔比首选 1 : 1 ~ 3 : 1。

[0015] 本发明所述的保护剂可采用大位阻有机卤硅烷发生部分醇解反应制得。大位阻有机卤硅烷可以是结构式为 $R^6SiX^1_3$ 的卤硅烷, 其中 R^6 为 C_{3-12} 的有位阻烷基、环烷基、苯环等, X^1 为 F、Cl、Br 或 I。如可选择异丙基三氯硅烷、异丁基三氯硅烷、异丁基三溴硅烷、叔丁基三氯硅烷、环戊基三氟硅烷、环戊基三氯硅烷、环己基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、氯苯基三氯硅烷、溴苯基三氯硅烷等位阻较大的有机卤硅烷。醇可选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。醇与有大位阻有机卤硅烷的摩尔比首选 0.5 : 1 ~ 2 : 1。

[0016] 本发明所述保护剂可采用以下方法制备:

[0017] 在氮气保护下, 向反应器中添加大位阻有机卤硅烷, 搅拌下滴加醇, 反应温度控制在 10 ~ 40°C, 滴加完毕后, 继续搅拌反应 1h 以上, 整个反应过程, 鼓氮气转移出生成的气体, 即得到部分醇解的大位阻有机卤硅烷。

[0018] 大位阻有机卤硅烷室温为固体的情况下, 为了控制反应速度, 可借助惰性溶剂, 大位阻有机卤硅烷先溶解到惰性溶剂中, 再滴加醇。惰性溶剂可选自石油醚、环己烷、环戊烷、四氯化碳、甲苯、二甲苯、氯苯等。

[0019] 本发明的环烯烃优选降冰片烯类环烯烃, 从价廉易得的角度出发优先选择双环戊二烯 (DCPD)。可在 DCPD 中添加其它环烯烃共聚, 其它环烯烃可选自降冰片烯、乙叉降冰片烯、环戊烯、三环戊二烯、四环戊二烯、甲基四环戊二烯、甲基四环十二碳烯等中的一种或任意组合。

[0020] 本发明所述的催化体系用于环烯烃聚合配方, 包括 A、B 组分: A 组分包含 a、c 与环烯烃, 其中 c 与 a 的摩尔比首选 1 : 100 ~ 10 : 100, a 与环烯烃的摩尔比首选 0.5 : 100 ~ 2 : 100; B 组分包含 b、c 与环烯烃, 其中 c 与 b 的摩尔比首选 10 : 100 ~ 25 : 100, b 与环烯烃的摩尔比首选 0.1 : 100 ~ 0.8 : 100, a 与 b 的摩尔比首选 3 : 1 ~ 15 : 1。

[0021] A、B 组分按照反应注射成型 (RIM) 工艺, 在高速搅拌下快速充分混合均匀, 注入到模具中, 模具温度保持在 60-70°C, 固化后可得到聚环烯烃材料。

[0022] 本发明的催化体系具有较高的催化活性,在保护剂的存在下,提高了主、助催化剂遇水和氧气的稳定性,较少的保护剂用量即可对主、助催化剂达到较好的保护效果。该催化体系用于环烯烃聚合配方,组分中环烯烃水分较高时,催化活性不降低。对生产环境宽容度大,材料废品率低。

具体实施方式

[0023] 以下通过具体实施实例对本发明作进一步说明。以下实施例中所述份数为质量份。

[0024] 保护剂的制备

[0025] 1L 三口烧瓶抽真空、氮气置换 3 次。在氮气保护下,三口烧瓶中添加 411g 环戊基三氯硅烷,搅拌下滴加 64g 无水甲醇,反应温度控制在 20 ~ 25℃,3.5h 内滴完,继续搅拌反应 1h,整个反应过程,鼓氮气转移走生成的 HCl 气体。反应产物记为保护剂 P,密封保存备用。

[0026] WCl_6 /酚溶液的制备

[0027] 2L 三口烧瓶抽真空、氮气置换 3 次。在氮气保护下,三口烧瓶中添加 300mL 含有 240g WCl_6 的无水甲苯溶液。搅拌升温至 40℃,采用恒压漏斗滴加 100mL 含有 80g 2,6-二叔丁基-4 甲基苯酚的无水甲苯溶液。升温至 70℃,反应 4h,降温,料液温度降低到 50℃,采用恒压漏斗滴加 180mL 含有 150g 对壬基酚的无水甲苯溶液,1.5h 内滴完,料温升至 70℃,反应 20h。整个反应过程,鼓氮气转移走生成的 HCl 气体。反应完毕后,补无水甲苯至钨的浓度为 1.0mol/L,密封保存备用。

[0028] 实施例 1

[0029] 环烯烃聚合配方 A 组分的制备:室温,氮气保护下,在 600mL 的双环戊二烯 (DCPD) 中添加 6.0mL 的一氯二乙基铝 (Et_2AlCl) 和 0.36g 的保护剂 P,分为三等份,记为 A_1 、 A_2 、 A_3 。
B 组分的制备:室温,氮气保护下,在 400mL 的 DCPD 中添加 6.0mL 的上述 WCl_6 /酚溶液和 0.18g 的保护剂 P,分为三等份,记为 B_1 、 B_2 、 B_3 。其中所用 DCPD 水分为 195ppm。A、B 组分制备好后充氮气密闭保存, A_1 、 B_1 放置 30s 后进行聚合反应, A_2 、 B_2 放置 2h 后反应, A_3 、 B_3 放置 24h 后进行反应。

[0030] 对比例 1

[0031] 除 A 组分中不添加保护剂 P 外,其它与实施例 1 相同。

[0032] 对比例 2

[0033] 除 B 组分中不添加保护剂 P 外,其它与实施例 1 相同。

[0034] 对比例 3

[0035] 除 A、B 组分中都不添加保护剂 P 外,其它与实施例 1 相同。

[0036] 实施例 1 及对比例 1 ~ 3 中的 A、B 两组分按照 RIM 工艺,在高速搅拌下快速充分混合均匀,注入到模具中,模具温度保持在 60-70℃,固化脱模得到聚双环戊二烯 (PDCPD) 材料。实施例 1 及对比例 1 ~ 3 聚合反应速度见表 1。

[0037] 表 1 实施例 1 ~ 4 中 DCPD 聚合反应速度

[0038]

配方	测试项目	聚合速度			
		实施例 1	对比例 1	对比例 2	对比例 3
A ₁ B ₁	凝胶时间 (s)	12	13	15	18
	放热时间 (s)	53	60	55	62
A ₂ B ₂	凝胶时间 (s)	13	200	65	220
	放热时间 (s)	54	520	230	580
A ₃ B ₃	凝胶时间 (s)	12	不反应	230	不反应
	放热时间 (s)	54		610	

[0039] 放热时间是指 A、B 两组分混合至最高温度时间。

[0040] 实施例 2

[0041] 环烯烃聚合配方 A 组分的制备: 室温, 氮气保护下, 在 600mL 的 DCPD 中添加 6.0mL 的一氯二乙基铝 (Et₂AlCl) 和 0.30g 的保护剂 P, 分为二份, 记为 A₁、A₂。B 组分的制备: 室温, 氮气保护下, 在 400mL 的 DCPD 中添加 6.0mL 的上述 WCl₆/ 酚溶液和 0.15g 的保护剂 P, 分为二份, 记为 B₁、B₂。其中所用 DCPD 水分为 55ppm。A、B 组分制备好敞口保存, A₁、B₁ 放置 30s 后进行聚合反应, A₂、B₂ 放置 2h 后反应。

[0042] 对比例 4

[0043] 除 A、B 组分中都不添加保护剂 P 外, 其它与实施例 5 相同。

[0044] 对比例 5

[0045] 除 A、B 放置过程中充氮气密闭保存外, 其它与实施例 6 相同。

[0046] 实施例 5 ~ 7 中的 A、B 两组分按照 RIM 工艺, 在高速搅拌下快速充分混合均匀, 注入到模具中, 模具温度保持在 60-70°C, 固化脱模得到 PDCPD 材料。实施例 5 ~ 7 中 DCPD 聚合反应速度见表 2。

[0047] 表 2 实施例 5 ~ 7 中 DCPD 聚合反应速度

[0048]

配方	测试项目	聚合速度		
		实施例 2	对比例 4	对比例 5
A ₁ B ₁	凝胶时间 (s)	13	18	17
	放热时间 (s)	53	61	58
A ₂ B ₂	凝胶时间 (s)	16	50	18
	放热时间 (s)	65	200	60

[0049] 放热时间是指 A、B 两组分混合至最高温度时间。