



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90104210.2

[51] Int.Cl⁵

C08F212/08

[43] 公开日 1991年12月18日

[22] 申请日 90.6.6
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
 地址 130022 吉林省长春市斯大林大街 109 号
 [72] 发明人 金鹰泰 王丕新 李刚
 张喜田 裴奉奎 李学

[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 宋天平

C08F 4/52
 // (C08F212/08,236:02)

说明书页数: 3 附图页数:

[54] 发明名称 苯乙烯和双烯烃共聚催化剂

[57] 摘要

本发明属于苯乙烯和双烯烃(包括异戊二烯和丁二烯)共聚催化剂。

本发明提出的稀土催化剂是由 L_nL_3 (或 $L_nL \cdot nL'$)(1)-RX(2)-AlR' $_m$ H $_{3-m}$ (3)-BS $_x$ (4)(Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; L = Cl, Br, 环烷酸根, 辛酸根, CF $_3$ CO $_2^-$, 磷酸酯; L' = 异丙醇, 四氢呋喃, n = 0~3; R' = CH $_3^-$, C $_2$ H $_5^-$, n-C $_4$ H $_9^-$, i-C $_4$ H $_9^-$, n-C $_6$ H $_{17}^-$, 异丁基, 异戊基, m = 2-3); R = 三苯基亚甲基, 新戊基, Sn, Al, Si, X = Cl, Br; B = 苯基 S = CH $_3^-$, Cl $^-$, K = 0~2) 组成。

<21>

权 利 要 求 书

1、一种苯乙烯和双烯烃共聚催化剂，其特征在于采用稀土催化剂，它的组成为 L_nL_3 (或 $L_nL \cdot nL'$) (1) — $RX—AlR'_mH_3$ (3) — BS_k (4)，其中 $L_n=Nd$ ， $L=Cl \cdot Br$ ，环烷酸根，辛酸根， CF_3CO_2- ，磷酸酯， L' = 异丙醇，四氢呋喃， $n=0 \sim 3$ ， $R'=CH_3-$ ， C_2H_5- ， $n-C_4H_9-$ ， $i-C_4H_9-$ ， $n-C_8H_{17}-$ ，异丁异戊基， $m=2 \sim 3$ ， $R=$ 三苯基亚甲基，新戊基， $Sn, Al, Si, B=$ 苯基， $S=CH_3-$ ， $Cl-$ ， $k=0 \sim 2$ 。(2) 和(1) 的摩尔比为 $0.5 \sim 20$ ，(3) 和(1) 的摩尔比为 $2 \sim 100$ ，将给定量的(1) 和(3) 加入反应瓶中，然后依次加入异戊二烯(或丁二烯，或和丁二烯)，苯乙烯，(2) 和(3) 在 $0 \sim 70^\circ C$ 下反应 $2 \sim 13$ 小时，用含 0.1% 防老剂—2, 6, 4 和含 1% 盐酸的乙醇溶液洗涤产物，得苯乙烯和异戊二烯，苯乙烯和丁二烯及苯乙烯，异戊二烯和丁二烯共聚物，双烯烃部分的顺式—1, 4 链节含量为 $13.5\% \sim 97.6\%$ ，苯乙烯含量为 $8 \sim 80\%$ 。

苯乙烯和双烯烃共聚催化剂

本发明属于苯乙烯和双烯烃(包括异戊二烯和丁二烯)共聚催化剂。

通常用锂、镍、钴和钛催化剂,如Brit. Pat., 1,077,160;1,177,597;日特许,昭45-24588,44-26476,42-7795, U.S. Pat., 3,445,446;3,972,863,实施苯乙烯和双烯烃的共聚。

本发明的目的在于开发一种稀土催化剂,能使苯乙烯和异戊二烯,苯乙烯和丁二烯二元共聚,还能使苯乙烯,异戊二烯和丁二烯三元共聚,扩大稀土催化剂应用领域。

本发明提出的稀土催化剂是由 LnL_3 (或 $\text{LnL}_3 \cdot n\text{L}'$)(1) — RX (2) — $\text{AlR}_m\text{H}_{3-m}$ (3) — BS_k (4) ($\text{Ln}=\text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$; $\text{L}=\text{Cl, Br}$, 环烷酸根, 辛酸根, CF_3CO_2- , 磷酸酯; $\text{L}'=\text{异丙醇, 四氢呋喃}$, $n=0\sim 3$; $\text{R}'=\text{CH}_3-$, C_2H_5- , $n-\text{C}_4\text{H}_9-$, $i-\text{C}_4\text{H}_9$, $n-\text{C}_8\text{H}_{17}-$, 异丁异戊基, $m=2-3$); $\text{R}=\text{三苯基亚甲基, 新戊基, Sn, Al, Si}$, $\text{X}=\text{Cl, Br}$; $\text{B}=\text{苯基}$, $\text{S}=\text{CH}_3-$, $\text{Cl}-$, $k=0\sim 2$) 组成。其中(2)和(1)的摩尔比为 $0.5\sim 20$, (3)和(1)的摩尔比为 $2-100$ 。

将给定量的(1)和(3)加入于反应瓶中,然后依次加入异戊二烯(或丁二烯,或和丁二烯)、苯乙烯、(2)和(4),在 $0^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 下反应 $2\sim 13$ 小时。反应结束后用含 0.1% 防老剂-2,6,4和 1% 盐酸的乙醇溶液洗涤上述产物,经减压干燥获得苯乙烯和异戊二烯,苯乙烯和丁二烯及苯乙烯、异戊二烯和丁二烯共聚物。共聚物中双烯烃部分的顺式-1,4键节含量为 $13.5\sim 97.6\%$,苯乙

烯含量为8~30%。

本发明的稀土催化剂的特点是：

1、用该催化剂可使苯乙烯和异戊二烯二元共聚，可获得异戊二烯部分顺式-1,4和苯乙烯含量较高的嵌段共聚物。

2、也可使苯乙烯和丁二烯共聚，可获得丁二烯部分的顺式-1,4和苯乙烯含量较高的嵌段共聚物。

3、还可使苯乙烯、异戊二烯和丁二烯三元共聚。

本发明的实施例1：

反应瓶中加入290克三氟乙酸钕和280克新戊基溴，依次加入1039克异戊二烯、2446克苯乙烯、299克三甲基铝和15.1升二氯苯，在25℃下反应13小时。然后用含0.1%防老剂-2,6,4和1%盐酸的乙醇溶液洗涤上述产物，经减压干燥得3200克苯乙烯和异戊二烯共聚物。其二元共聚物的玻璃化转变温度为50℃。

本发明的实施例2：

反应瓶中加入290克三氟乙酸钕和2195克三辛基铝，然后依次加入274克新戊基溴、2000克苯乙烯、10升丁二烯溶液（浓度为200克/升二氯苯）和5.0升二氯苯，在50℃下反应8小时。其它处理方法同实施例1。得3550克苯乙烯和丁二烯共聚物。其二元共聚物的玻璃化转变温度为0℃。

本发明的实施例3：

反应瓶中加入1449克三氟乙酸钕和1100克三辛基铝，然后依次加入33.3升丁二烯溶液（浓度为200克/升二氯苯），6660克异戊二烯、6660克苯乙烯、1370克新戊基溴和35升二氯苯，在50℃下

反应8小时。其它处理方法同实施例1。得19500克苯乙烯、异戊二烯和丁二烯共聚物。其三元共聚物的玻璃化转变温度为62.6℃。