



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90104211.0

[51] Int.Cl⁵

C08F 4/52

(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 李兴民 张喜田

[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

C08F279/02

说明书页数: 2 附图页数:

[54] 发明名称 苯乙烯和丁二烯接枝共聚催化剂

[57] 摘要

本发明属于苯乙烯和丁二烯接枝共聚催化剂。本发明采用稀土催化剂组成是 $NdX_3 \cdot 2THF$ (1) $-AlR_3$ (2) ($X=Cl, Br; R=-C_2H_5, -i-C_4H_9$), 使丁二烯在苯乙烯存在下进行高顺式-1,4 聚合, 然后无需转移, 精制等处理直接实施聚丁二烯和苯乙烯的接枝共聚。

< 21 >

权 利 要 求 书

1、一种苯乙烯和丁二烯接枝共聚催化剂，其特征在于采用组成 $\text{NdX}_3 \cdot 2\text{THF}$ (1) — AlR_3 (2) 的稀土催化剂，其中 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ， $\text{R}=-\text{C}_2\text{H}_5, i-\text{C}_4\text{H}_9$ 组成，(2)和(1)的摩尔比为20~40，用前在苯乙烯中陈化9~24小时(3)， $\text{NdX}_3 \cdot 2\text{THF}$ 是由给定量的 NdL_3 ($\text{L}=\text{CH}_3\text{CO}_2-$ ， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2-$ ， CF_3CO_2-)，和给定量的 $\text{R}'\text{X}$ ($\text{R}'=\text{三苯基亚甲基, 新戊基, } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-$)，在四氢呋喃中于 $-78-0^\circ\text{C}$ 下反应4~24小时，然后浓缩至出现沉淀为止，在 $-30-0^\circ\text{C}$ 下静置24小时，过滤除去溶液后用己烷洗涤三次，室温下干燥，反应瓶中加入给定量的丁二烯的苯乙烯溶液，后加入给定量的(3)，在 $20-70^\circ\text{C}$ 下反应3~8小时，再于 $100-150^\circ\text{C}$ 下反应2~6小时，产物用乙醇洗涤三次后，减压干燥得苯乙烯和丁二烯的接枝共聚物。

苯乙烯和丁二烯接枝共聚催化剂

本发明属于苯乙烯和丁二烯接枝共聚催化剂。

苯乙烯和丁二烯的接枝共聚物广泛用于高抗冲击性材料和胶乳。这种接枝共聚物合成方法，一般采用将纯制的聚丁二烯溶于溶剂中，然后加入苯乙烯和催化剂进行聚合。这种方法的主要缺点是聚丁二烯需要纯制，需大量的溶剂，最后还要除去这些溶剂，操作十分繁杂。其主要的原因是尚未找到一种合适的催化剂，使丁二烯在苯乙烯中聚合并能保持较高的聚合活性和高顺式-1, 4聚丁二烯链节。

本发明的目的在于开发一种稀土催化剂，使丁二烯在苯乙烯存在下进行高顺式-1, 4聚合，然后无需转移，精制等处理直接实施聚丁二烯和苯乙烯的接枝共聚，扩大稀土催化剂的应用领域。

本发明的稀土催化剂是由 $\text{NdX}_3 \cdot 2\text{THF}$ (1) — AlR_3 (2) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -i-\text{C}_4\text{H}_9$) 组成。(2)和(1)的摩尔比为10~50，用前在苯乙烯中陈化9~24小时(3)。 $\text{NdX}_3 \cdot 2\text{THF}$ 是由给定量的 NdL_3 ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CO}_2-, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2-, \text{CF}_3\text{CO}_2-$)和给定量的 $\text{R}'\text{X}$ ($\text{R}' =$ 三苯基亚甲基，新戊基， $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-$)在给定量的四氢呋喃中于 $-78 \sim 25^\circ\text{C}$ 下反应4~24小时，然后浓缩至开始出现沉淀为止，在 $-30 \sim 25^\circ\text{C}$ 下静置24小时，过滤除去溶液后用己烷洗涤三次，室温下干燥即可。

反应瓶中加入给定量的丁二烯的苯乙烯溶液，然后加入给定量的(3)，在 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ 下反应3~8小时。再于 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 下反应

2~6小时。产物用乙醇洗涤三次后，经减压干燥得苯乙烯和丁二烯的接枝共聚物。这一共聚物中丁二烯部分的顺式-1,4含量为92~97%，且在共聚物中不含凝胶。

本发明提出的钕催化剂特点是，在苯乙烯存在下可使丁二烯聚合，共聚合活性无明显下降，还可使聚丁二烯仍保持较高的顺式-1,4结构，且不含凝胶。另一特点是，因为苯乙烯作为溶剂，无存在上述溶剂问题，操作简便。

实施例1，

反应瓶中加入8.5Kg(CF_3CO_2)₃Nd和10.6Kg(C_2H_5)₂AlCl，在56.9升四氢呋喃中-20℃下反应18小时，然后浓缩至开始出现沉淀为止，在0℃下静置24小时。过滤除去溶液后，沉淀物用己烷洗涤三次，室温下干燥得1。

实施例2，

将9Kg苯乙烯中通入1Kg丁二烯，并加入0.6升(3) (其中(2)和(1)的摩尔比为30, (1)含量, 10.8g/升)，在50℃下反应5小时，然后再于130℃下反应3小时。用上述方法处理产物得6.7Kg苯乙烯和丁二烯接枝共聚物。