

[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1080295A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92104793.2

[51]Int.Cl⁵

C08F136/06

[43]公开日 1994年1月5日

[22]申请日 92.6.17

[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 杨继华 逢束芬 孙涛 嵇显忠

[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 8/00

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 环化顺1,4聚丁二烯的制备工艺

[57]摘要

本发明是一种环化顺1,4聚丁二烯的制备工艺。本发明采用镍催化顺1,4聚丁二烯为原料,以卤代烷基铝-卤代烷烃体系,在高温及较高浓度进行环化反应,在以正丁醇终止反应后,加以水洗及环己烷溶液重沉淀程序,可得近100%收率的环化顺1,4聚丁二烯,其Al³⁺含量<10PPm。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种环化顺1,4聚丁二烯的制备工艺, 环化反应采用镍催化顺1,4聚丁二烯为原料, 反应溶剂为各种芳烃, 氯化烃, 如甲苯、二甲苯、氯苯等, 环化反应催化剂由两组分组成: (1) 卤代烷基铝 (2) 卤代烷烃, 环化反应温度100-140℃, 环化浓度2%~4% (W/V), 本发明的特征在于, 以正丁醇终止环化反应后, 每次以反应物料1/3-1倍量(体积)的蒸馏水振摇洗涤5-7次, 然后进行沉淀, 沉淀剂采用乙醇与丙酮的混合溶液, 按百分体积比, 乙醇:丙酮=(90:10)~(70:30), 欲沉淀物与沉淀剂比为0.8~1.2, 粗产物收率>100%, 干燥后的粗产物溶于环己烷成10%溶液, 经G2漏斗过滤后, 再于无水乙醇中重沉淀, 干燥后得最终产物收率近100%, Al³⁺含量<10ppm。

说 明 书

环化顺1,4聚丁二烯的制备工艺

本发明是一种环化顺1,4聚丁二烯的制备工艺。

近年来环化顺1,4聚丁二烯作为一种可光敏固化的新材料,在光刻胶、光保护膜等方面得到广泛应用,这类应用对产品的质量要求很高。制备高质量的环化顺1,4聚丁二烯(以下简称CBR)的关键技术有两点,一是采用合适的催化体系及环化条件,使环化反应正常进行,不产生分子间交联的付反应,产品不含凝胶;二是采用简单、易行、有效的后处理工艺去除产物中的杂质,务使产品的金属离子含量低。日本特开昭48-66684披露了一种以卤代烷基铝-卤代烷烃体系低温、低浓度(<1%)环化顺1,4聚丁二烯,反应完毕以含2,6,4的甲醇溶液终止体系,而后从甲醇中沉淀一到两次产物即成的制备方法;意大利(Angew Makromol. Chem., 88, 1(1980))公开了与日本专利类似的体系在高温(>100℃)及较高浓度(3%)环化顺1,4聚丁二烯,继而以环己胺加正丁醇终止环化过程,以甲醇沉出产物,溶于氯仿后再于甲醇中重沉淀即得最终产物的制备方法。这两种方法在适当控制环化条件下均可制得不含凝胶的环化产物,但均不能有效去除催化剂铝试剂引起的Al³⁺杂质,产物中Al³⁺含量达数百到一千ppm,这样的产物在环己烷中的溶液透明度不好,过滤性不好,稳定性差,易交联变质。此外,工艺中均采用甲醇做沉淀剂,毒性较大,不便于工业生产和操作。两种方法相比,高温较高浓度环化路线制备效率较高,催化剂用量稍低,优于低温低浓度环化路线。

本发明的目的是采用卤代烷基铝-卤代烷烃体系高温较高浓度环化顺1,4聚丁二烯的反应中,配合以水洗及重沉淀的产物后处理工艺,从而制得无凝胶,Al³⁺含量<10ppm的CBR产物。同时工艺

中采用特定的乙醇-丙酮混合溶剂代替甲醇做沉淀剂, 达到既降低试剂的毒害性, 又提高产物收率的目的。

本发明的制备工艺由环化反应及产物后处理两部分组成。

环化反应原料采用镍催化顺1, 4聚丁二烯, ($[\eta]=2.4\text{dl/g}$) 反应溶剂可为各种芳烃、氯代烃, 如甲苯、二甲苯、氯苯等, 但以二甲苯为最佳选择, 因其毒性小、沸点高、反应效果好; 环化浓度2-4% (W/V), 环化温度100-140°C, 反应时间10-40分钟。环化反应催化剂由两组分组成:

(1) 卤代烷基铝, 可采用一氯二乙基铝, 二氯乙基铝, 倍半乙基铝, 三氯化铝或相应的溴化物等, 最好使用一氯二乙基铝, 因易于控制反应过程;

(2) 卤代烷烃, 如氯代叔丁烷, 烯丙基氯, 四氯化碳, 苄基氯或相应的溴化物等, 但最好选用苄基氯, 因其沸点高, 稳定, 适于做高温反应试剂。反应程度可通过催化剂用量及组成比控制, 催化剂用量可表示为RX/顺丁胶=克分子比, 其中RX-代表卤代烷烃克分子数; 顺丁胶-以单体链节分子量计算的克分子数。其克分子比变化范围在0.005-0.050。催化剂组成可表示为: RX/卤代烷基铝=克分子比。其克分子比变化范围在0.5-3.0。以含4% 2, 6-二叔丁基对甲酚(2, 6, 4)的正丁醇溶液终止反应过程。

本发明产物后处理工艺包括在反应终止以后, 每次以反应物料1/3-1倍量(体积)的蒸馏水振摇洗涤物料5-7次, 然后进行沉淀, 沉淀剂采用乙醇与丙酮的混合溶液, 醇/酮百分体积比为

(90:10)~(70:30), 欲沉物料与沉淀剂比为0.8-1.2范围内, 可充分完成沉淀工序, 粗产物收率 $\geq 100\%$ 。使干燥后的粗产物溶于环己烷成10%溶液, 经G2漏斗过滤后, 再于无水乙醇中

重沉淀，干燥后最后产物收率近100%。

利用本发明的制备工艺所得产物可具有30~80%环化程度(NMR测定)，在30℃甲苯中测得 $[\eta]$ 为0.2-0.7 dl/g，基本无凝胶。等离子体光谱(ICP)检测Al³⁺含量<10ppm。产物易溶于有机溶剂，可配成30%环己烷溶液，呈淡黄色透明状，具有良好的成膜性及胶粘性，成品放置一年以上不变质。

本发明提供的实施例如下：

实施例一：

预先配制好顺丁胶二甲苯溶液(5.9% (W/W))，苄基氯二甲苯溶液(1克分子/升)，一氯二乙基铝二甲苯溶液(1克分子/升)及含4% 2, 6, 4的正丁醇溶液。

在一个装有机械搅拌、温度计、滴液漏斗的干燥通氮的玻璃瓶中，加入1.83Kg顺丁胶二甲苯溶液(含108克顺丁胶)，补加2.3升二甲苯，再加入24ml苄基氯二甲苯溶液(\odot -CH₂Cl/顺丁胶=0.012克分子/克分子)，搅拌下于油浴中逐渐加热到瓶内温度达115℃，在氮气保护下以注射针筒慢慢加入18ml一氯二乙基铝二甲苯溶液(A1Et₂Cl/顺丁胶=0.008克分子/克分子；此时， \odot -CH₂Cl/A1Et₂Cl=1.5克分子比反应液中顺丁胶浓度=2.5% (W/V))，继续反应20分钟后，加入80ml含2, 6, 4的正丁醇溶液终止反应。冷却后将反应液转移至带下口的洗涤瓶内，加入1.5升蒸馏水振摇洗涤，分去下层水液，再反复以蒸馏水洗涤有机相5次。最后分出的二甲苯胶液于等体积的含1% 2, 6, 4的乙醇与丙酮的混合溶剂(醇/酮~8/2)中沉淀出白色胶态物，以丙酮挤压洗涤两次，在60℃真空干燥箱中干燥20小时，得115克发泡状塑性物(粗产物收率>100%)。将其按10%浓度溶于环己烷，使该溶液经G2玻璃砂漏斗过滤，再于含1% 2, 6, 4的乙醇中重沉淀出胶态物，以

乙醇挤压洗涤两次后，在60℃真空干燥箱中干燥20小时，最后得发泡状的韧性淡黄色产物，重107克（收率~100%）。

本实施例产品在30℃甲苯中测得 $[\eta]$ 为0.47 dl/g，基本无凝胶，环化度为52%，ICP检测Al³⁺含量为6 ppm。

本工艺可通过催化剂组成配比等条件控制产物环化程度，合成过程中催化剂用量是可变的。为验证在高催化剂用量下本工艺去除催化剂杂质的可靠性，以下给出实例二。

实例二；

与实例一同样操作，仅提高加入的催化剂量，计加入92ml苄氯溶液（ $\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}/\text{胶} = 0.046$ 克分子/克分子）以及46ml AlEt₂Cl溶液（AlEt₂Cl/胶 = 0.023克分子/克分子，此时， $\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 比为2.0）其它操作及产物后处理均同实例一所述，最终得粉末状产物107克（收率~100%），产物环化过度，环化程度为78%， $[\eta] = 0.25$ dl/g，基本无凝胶，ICP检测Al³⁺为4 ppm。可见，高催化剂用量下本工艺去除催化剂杂质的效果也是可靠的。