

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 8/48

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98116976.7

[43]公开日 2000年2月9日

[11]公开号 CN 1243837A

[22]申请日 1998.7.30 [21]申请号 98116976.7  
[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 扬继华 王朝阳 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3页 附图页数0页

[54]发明名称 环化氯丁胶及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种环化氯丁胶及其制备方法。

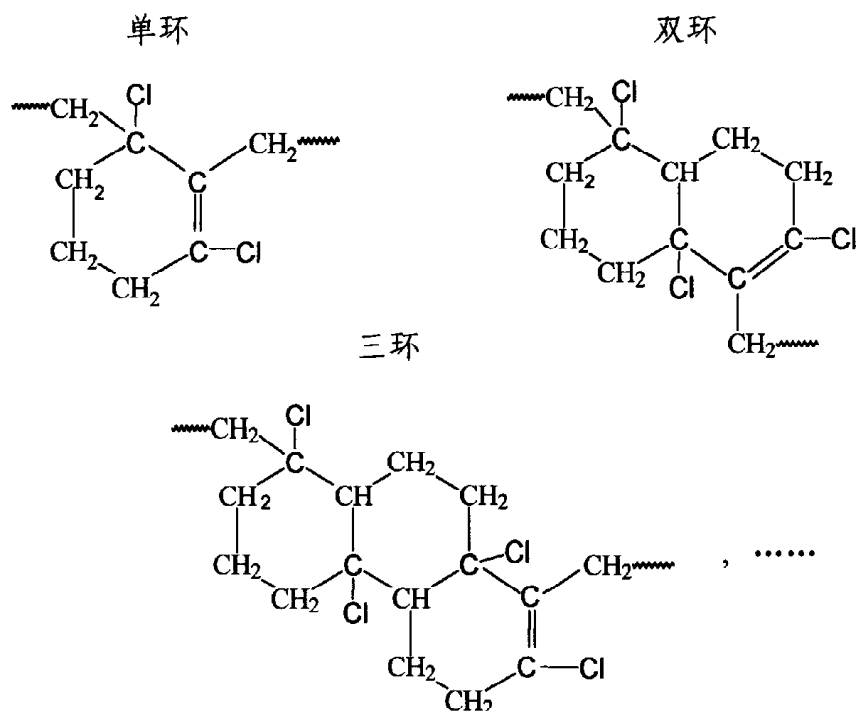
本发明采用商品氯丁胶-244为原料,以卤代烃-卤代烷基铝催化体系在二甲苯中进行环化反应制得特性粘度较原胶大幅度降低,易溶于芳烃、环己烷、氯仿等有机溶剂,几乎不含凝胶,具有与环化天然胶或环化顺丁胶类似的六元环结构链段的环化氯丁胶。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 一种环化氯丁胶，其特征在于具有如下的六元环结构链段，



其 $[\eta]$ 为 0.2-0.8dl/g，易溶于氯仿、芳烃、环己烷，不含凝胶，环化度为 10-80%；

2. 一种环化氯丁胶的制备方法，其特征在于环化反应原料采用商品氯丁胶-244， $[\eta]=1.48\text{dl/g}$ ；反应溶剂为二甲苯，环化浓度 $\leq 2\%$ (W/V)；环化温度 40-120℃；反应时间 20 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、二氯一乙基铝、倍半乙基铝、三氯化铝或相应的溴化物；(2) 卤代烃，采用氯代叔丁烷、烯丙基氯、苄基氯或相应的溴化物，高温反应时选用苄基氯，低温反应时选用氯代叔丁烷或烯丙基氯；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  $\text{RX}/\text{氯丁胶}=\text{克分子/克}$ ，其中  $\text{RX}$ -代表卤代烃克分子数，氯丁胶用量以克计量；催化剂用量变化范围在  $5 \times 10^{-4}$ - $5 \times 10^{-3}$  克分子/克；催化剂组成可表示为  $\text{RX}/\text{R}_2\text{AlX}=\text{克分子比}$ ，其变化范围为 0.5-5.0 克分子比；环化结束后，以含 4%2,6-二叔丁基对甲酚的乙醇或正丁醇溶液终止反应过程，然后以等体积的蒸馏水洗涤反应物料三次，再於过量乙醇中沉淀，减压干燥后产物收率近 100%。

# 说明书

## 环化氯丁胶及其制备方法

本发明涉及一种环化氯丁胶及其制备方法。

较早就已发现天然橡胶或1,4-聚异戊二烯橡胶在酸或路易斯酸作用下很易发生分子内环化反应，生成所谓环化橡胶，并在光刻胶、胶粘剂、油漆、油墨、保护膜等方面得到广泛应用。由于环化反应受阳离子机制控制，故1,4-聚丁二烯橡胶的环化较1,4-聚异戊二烯橡胶为难，仅在近期日本特开昭48-66684以及中国专利ZL92104793.2先后公开了以 $RX-R_2AlX$ (卤代烃-卤代烷基铝)催化体系低温(40°C)、低浓度(0.7%)和高温(120°C)、高浓度(2-4%)的环化方法方可使顺丁胶正常进行环化；预期聚氯丁二烯的环化更为困难，这可从异戊二烯、丁二烯、氯丁二烯三种单体结构上的差别，即在第二碳上分别带有 $CH_3$ 、 $H$ 、 $Cl$ 不同电性取代基推断出来；事实上，迄今为止文献未见合成环化氯丁胶的成功报导。

本发明目的在于提出一种环化氯丁胶以及使氯丁胶成功环化的方法，该方法采用上述日本和中国专利中已指出的可使顺1,4-聚丁二烯成功环化的 $RX-R_2AlX$ 催化体系，并特别提出优先使用二甲苯为溶剂，从而使氯丁胶同样反应生成具六元环结构的无凝胶、易溶的环化产物。

本发明的原理在于采用较强的催化体系及较好抑制交联副反应的二甲苯为溶剂，可克服氯丁胶的环化惰性及易交联的活泼性，从而保证氯丁胶的成功环化。

环化反应原料采用商品氯丁胶-244， $[\eta]=1.48dl/g$ ；反应溶剂为二甲苯；环化浓度 $\leq 2\%(W/V)$ ；环化温度40-120°C；反应时间20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、二氯一乙基铝、倍半乙基铝、三氯化铝或相应的溴化物；
- (2) 卤代烃，采用氯代叔丁烷、烯丙基氯、苄基氯或相应的溴化物，高温反应时选用苄基氯，低温反应时选用氯代叔丁烷或烯丙基氯；

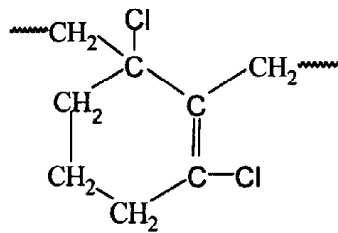
反应程度可通过催化剂用量及组成比控制；催化剂用量可表示为 $RX/氯丁胶=克分子/克$ ，其中 $RX$ -代表卤代烃克分子数，氯丁胶用量以克计量；催化剂用量变化范围在 $5 \times 10^{-4}$ - $5 \times 10^{-3}$ 克分子/克；催化剂组成可表示为 $RX/R_2AlX=克分子比$ ，其变化范围为0.5-5.0克分子比；环化结束后，以含

## 说 明 书

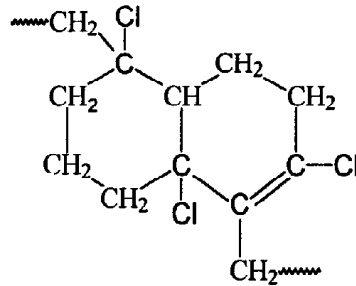
4%2,6-二叔丁基对甲酚的乙醇或正丁醇溶液终止反应过程，然后以等体积的蒸馏水洗涤反应物料三次，再於过量乙醇中沉淀，减压干燥后产物收率近100%。

环化产物视环化程度而为粉末或塑性物质，产物 $[\eta]$ 较原胶有较大幅度降低，可达0.2-0.8dl/g；产物在有机溶剂中的溶解度较原胶有明显改善，易溶於氯仿，较高温反应产物也易溶於芳烃、环己烷等，均几乎不含凝胶。对产物以红外、核磁、裂解色谱等表征，确定具有与环化天然胶或环化顺丁胶相类似的六元环结构链段，依据环化条件其环化度以NMR检定可达10-80%，在一定条件下溶剂分子可参与环化反应。

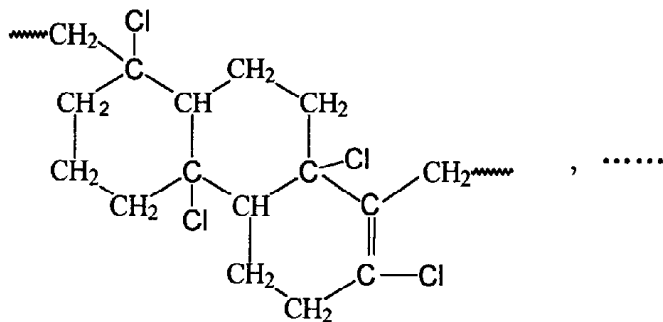
单环



双环



三环



本发明提供的实施例如下：

实施例1：

氯丁胶经素炼后剪碎溶於二甲苯，经G<sub>2</sub>漏斗过滤后成一定浓度备用。将环化试剂卤代烷基铝、卤代烃等预先配成1克分子/升二甲苯溶液备用。

在具电磁搅拌子的250ml干燥烧瓶中，经氮气置换三次后，加入100ml1%

## 说 明 书

浓度的氯丁胶二甲苯溶液，置于40°C水浴中磁搅拌予热20分钟，氮气保护下以注射器注入1ml1M浓度的烯丙基氯二甲苯溶液，5分钟后再以注射器注入1ml1M浓度的一氯二乙基铝二甲苯溶液，催化剂用量及配比为RX/氯丁胶=1 × 10<sup>-3</sup>克分子/克，RX/R<sub>2</sub>AlX=1克分子。继续搅拌反应20分钟后，以含防老剂-264的乙醇终止反应。移出烧瓶，反应液每次以100ml蒸馏水洗三次，有机相倾入150ml乙醇中沉淀，沉出物以乙醇压洗三次后于40°C下真空干燥得0.897g塑性物质，转化率为89.7%，产物[η]为0.47dl/g，易溶于氯仿，几乎没有凝胶，NMR测定环化度为35%。

### 实施例2:

在具电磁搅拌子的250ml干燥烧瓶中，经氮气置换三次后，加入100ml2%浓度的氯丁胶二甲苯溶液，置于120°C油浴中磁搅拌预热20分钟，氮气保护下以注射器注入1.2ml1M的苜基氯二甲苯溶液，5分钟后再以注射器注入1.2ml1M的一氯二乙基铝二甲苯溶液，催化剂用量及配比为RX/氯丁胶=6 × 10<sup>-4</sup>克分子/克，RX/R<sub>2</sub>AlX=1克分子比。继续搅拌反应20分钟后，以含防老剂-264的正丁醇终止反应。移出烧瓶，反应液冷至室温，用蒸馏水洗三次，有机相倾入150ml乙醇中沉淀。此后处理同实施例1。得黑色、起泡、脆性物质1.79g，转化率89.5%，特性粘数[η]为0.35dl/g，极易溶于芳香溶剂、环己烷和氯仿，几乎无凝胶，NMR测定环化度为62%。

### 实施例3:

以与实施例1相同的操作方法且试剂用量也完全一样，仅以氯代叔丁烷代替烯丙基氯进行环化反应。最终得0.92g塑性物质，转化率为92.0%，产物[η]为0.50dl/g，易溶于氯仿，几乎没有凝胶。NMR测定环化度为32%。

### 实施例4:

以与实施例2相同的操作方法且试剂用量也完全一样，仅以一溴二乙基铝代替一氯二乙基铝进行环化反应。最终得黑色、起泡、脆性物质1.86g，转化率93.0%，[η]为0.31dl/g，易溶于芳烃、环己烷和氯仿，几乎无凝胶。NMR测定环化度为65%。