

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F236/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98116977.5

[43]公开日 2000年2月9日

[11]公开号 CN 1243840A

[22]申请日 1998.7.30 [21]申请号 98116977.5
[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 杨继华 王朝阳 逢东芬 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4页 附图页数0页

[54]发明名称 环化丁苯胶的制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种可在较高浓度下制备环化丁苯胶的方法。

本发明采用商品丁苯胶为原料以卤代烷基铝-苯基氯催化体系于二甲苯中在高温及较高浓度下进行环化反应,制得特性粘度较原胶有大幅度降低,极易溶于芳烃、环己烷、二硫化碳等有机溶剂,几乎不含凝胶的环化丁苯胶,本发明的特点在于比已有方法明显提高了环化丁苯胶的制备效率达6倍。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

专利文献出版社出版

权利要求书

1. 一种环化丁苯胶的制备方法，其特征在于环化反应原料采用含77%丁二烯，23%苯乙烯， $[\eta]=2.10\text{dl/g}$ 的商品丁苯胶-1500；反应溶剂为二甲苯；环化浓度2-4%(W/V)；环化温度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，采用一氯二乙基铝，二氯一乙基铝，倍半乙基铝或相应的溴化物；(2) 卤代烃，采用沸点高、稳定、适于进行高温反应的苾基氯；反应程度通过催化剂用量及组成比控制，催化剂用量表示为 $\text{RX/SBR}=\text{克分子/克}$ ，其中RX代表苾基氯克分子数，SBR代表以克计量的丁苯胶，催化剂用量变化范围从 5×10^{-5} - 5×10^{-3} 克分子/克；催化剂组成可表示为 $\text{RX/R}_2\text{AlX}=\text{克分子比}$ ，其变化范围在0.5-5.0；环化结束后，以含4%2,6-二叔丁基对甲酚的正丁醇溶液终止反应过程，冷却后，反应物料每次以等体积的蒸馏水洗涤三次，有机相倾入过量乙醇中沉淀，减压干燥后产物收率近100%。

说明书

环化丁苯胶的制备方法

本发明涉及一种可在较高浓度下环化丁苯胶的方法。

按阳离子型机理进行并生成缩合六元环的分子内环化反应是1,3-双烯聚合物如聚异戊二烯、聚丁二烯等的一类化学转变反应。由于这类反应可使含不饱和双键的线性高分子链转变成含特殊多环结构的线性高分子链，反应后的分子链明显变短变粗，这种结构上的变化导致环化产物具有新的特殊性质，如高溶解性、低溶液粘度、高成膜性、良好光敏性、较好的耐热和强度性等，从而在光刻胶、胶粘剂、油漆、油墨、保护膜乃至橡胶改性剂等方面得到广泛应用。

丁苯橡胶是以丁二烯为主体与苯乙烯的共聚橡胶，预期在合适的催化剂及环化条件下能导致其中的丁二烯链节环化，从而生成一类新的环化产物。日本特开昭48-66684披露了以 $RX-R_2AlX$ (卤代烃-卤代烷基铝)体系低温($40^{\circ}C$)、低浓度(0.7%)环化顺1,4-聚丁二烯的方法，其中提到也可同样环化丁苯胶。E.A.Abdel-Razik在Polymer,29,1704(1988)上提出以 $AlCl_3-CCl_3COOH$ (或 $C_6H_5CH_2Cl$)以及 $TiCl_4-CCl_3COOH$ 催化剂在甲苯中于 $40^{\circ}C$ 在0.3%更低浓度下可环化丁苯胶，但从他报导的数据来看，反应是不成功的，首先是产物特性粘度没有明显降低，反而高于环化前的丁苯胶，其次产物的红外光谱与未环化的丁苯胶并无太大差别，又无NMR数据做进一步表征，显然他所选用的催化剂和环化条件并不适于进行丁苯胶的环化。中国专利ZL92104793.2中公开了一种使用 $RX-R_2AlX$ 催化体系在二甲苯介质中高温($120^{\circ}C$)、较高浓度(2-4%,W/V)制备环化顺丁胶的方法。

本发明的目的在于提出一种环化丁苯胶的制备方法，其特点是可在 $>2\%$ 的较高环化浓度下成功环化丁苯胶。

本发明采用中国专利ZL92104793.2已指出的使用 $RX-R_2AlX$ 催化体系在二甲苯介质中高温、较高浓度制备环化顺丁胶的类似方法，在 $120^{\circ}C$ 下以2-4%浓度成功进行了丁苯胶的环化，制得特性粘度较原胶大幅度降低、有机溶剂溶解度大为提高、丁二烯链节明确具有六元环结构的环化丁苯胶。

本发明的原理在于，既然 $RX-R_2AlX$ 催化体系在低温、低浓度是顺丁胶和丁苯胶的有效环化催化剂，在提高反应温度时必会因增强链转移反应而抑制分子间交联反应，故可使丁苯胶象顺丁胶一样在2-4%较高环化浓度下

说明书

仍可成功环化。如此与已知的0.7%低浓度方法相比本发明方法的优点在于明显提高了环化丁苯胶的制备效率达6倍。

环化反应原料采用含丁二烯77%，苯乙烯23%， $[\eta]=2.10\text{dl/g}$ 的商品丁苯胶-1500；反应溶剂为二甲苯；环化浓度2-4%(W/V)；环化温度 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，采用一氯二乙基铝，二氯一乙基铝，倍半乙基铝或相应的溴化物；

(2) 卤代烃，采用沸点高、稳定、适于进行高温反应的苄基氯；

反应程度通过催化剂用量及组成比控制，催化剂用量表示为 $\text{RX/SBR}=\text{克分子/克}$ ，其中RX代表苄基氯克分子数，SBR代表以克计量的丁苯胶，催化剂用量变化范围从 5×10^{-5} - 5×10^{-3} 克分子/克；催化剂组成可表示为 $\text{RX/R}_2\text{AlX}=\text{克分子比}$ ，其变化范围在0.5-5.0；环化结束后，以含4%2,6-二叔丁基对甲酚的正丁醇溶液终止反应过程，冷却后，反应物料每次以等体积的蒸馏水洗涤三次，有机相倾入过量乙醇中沉淀，减压干燥后产物收率近100%。

所得产物视环化程度为弹性体、塑性体或粉末；产物特性粘度较原胶有较大幅度降低，在 30°C 甲苯中的 $[\eta]$ 可达0.2-1.5dl/g；产物极易溶于苯、甲苯、二甲苯、环己烷、氯仿、二硫化碳等有机溶剂，几乎不含凝胶；NMR测定表明共聚物中丁二烯链节的环化程度可达15-100%；一定条件下二甲苯溶剂分子可参与环化，致使产物收率有时超过100%。

本发明提供的实施例如下：

实施例1：

将丁苯胶溶于二甲苯，经 G_2 漏斗过滤后成一定浓度备用。环化试剂一氯二乙基铝、苄基氯预先配成1克分子/升二甲苯溶液备用。

在具有电磁搅拌子的250ml干燥烧瓶中，经氮气置换三次后，加入100ml2%浓度的丁苯胶二甲苯溶液，置于 120°C 油浴磁搅拌予热20分钟，氮气保护下以注射器注入2ml1M浓度的苄基氯二甲苯溶液，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，本反应浓度为2%，催化剂用量及配比为 $\text{RX/SBR}=1 \times 10^{-3}$ 克分子/克， $\text{RX/R}_2\text{AlX}=2$ 克分子比。此时反应液由浅红色变为深红色，并明显放热，继续搅拌反应20分钟后，以含防

说 明 书

老剂-264的正丁醇终止反应，此时溶液成淡绿色。移出烧瓶冷却后，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於40°C下真空干燥得2.08g粉末物质，本反应转化率为104%，产物 $[\eta]$ 为0.18dl/g，凝胶量0.7%，易溶於芳香烃、环己烷、氯仿等有机溶剂，NMR测定丁二烯链节环化程度接近100%。

实施例2:

在具有电磁搅拌子的250ml干燥烧瓶中，经氮气置换三次后，加入100ml2%浓度的丁苯胶二甲苯溶液，置於120°C油浴磁搅拌予热20分钟，氮气保护下以注射器注入1ml1M浓度的苄基氯二甲苯溶液，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，本反应浓度为2%，催化剂用量及配比为 $RX/SBR=5 \times 10^{-4}$ 克分子/克， $RX/R_2AlX=1$ 克分子比。此时反应液由浅红色变为深红色，并明显放热，继续搅拌反应20分钟后，以含防老剂-264的正丁醇终止反应，此时溶液成淡绿色。移出烧瓶冷却后，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於40°C下真空干燥得1.93g粉末物质，本反应转化率为96.5%，产物 $[\eta]$ 为0.21dl/g，凝胶量0.2%，易溶於芳香烃、环己烷、氯仿等有机溶剂，NMR测定丁二烯链节环化程度为96.8%。

实施例3:

以实施例1相同的操作方法，仅苄基氯二甲苯溶液加入量为0.8ml。本反应浓度为2%，催化剂用量及配比为 $RX/SBR=4 \times 10^{-4}$ 克分子/克， $RX/R_2AlX=0.8$ 克分子比。最终得到1.92g塑性物质。本反应转化率为96%，产物 $[\eta]$ 为0.53dl/g，凝胶量2.1%，易溶於芳香烃、环己烷、氯仿等有机溶剂，NMR测定丁二烯链节环化程度为50.9%。

实施例4:

以实施例1相同的操作方法，仅苄基氯二甲苯溶液加入量为0.5ml。本反应浓度为2%，催化剂用量及配比为 $RX/SBR=2.5 \times 10^{-4}$ 克分子/克， $RX/R_2AlX=0.5$ 克分子比。反应过程中颜色变化不大，为浅红色。最终得到1.9g胶态物质。本反应转化率为95%，产物 $[\eta]$ 为1.47dl/g，凝胶量0.7%，易溶於芳香烃、环己烷、氯仿等有机溶剂，NMR测定丁二烯链节环化程度为16.9%。

实施例5:

说 明 书

在具电磁搅拌子的250ml干燥烧瓶中,经氮气置换三次后,加入100ml4%浓度的丁苯胶二甲苯溶液,置于120°C油浴磁搅拌预热20分钟,氮气保护下以注射器注入2ml1M的苄基氯二甲苯溶液,5分钟后再以注射器注入2ml1M的一氯二乙基铝二甲苯溶液,本反应浓度为4%,催化剂用量及配比为RX/丁苯胶= 5×10^{-4} 克分子/克, RX/R₂AlX=1克分子比。此时反应液由浅红色变为暗红色,并明显放热,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,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。得发泡、脆性物质4.82g,转化率120.5%,特性粘数[η]为0.40dl/g,极易溶于芳香溶剂、环己烷和氯仿,几乎无凝胶;NMR测定丁二烯链节环化程度为70.5%,有一定量二甲苯参与环化物中。

实施例6:

以实施例5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。最终得发泡、脆性物质4.40g,转化率110.0%,特性粘数[η]为0.45dl/g,易溶于芳烃、环己烷和氯仿,几乎无凝胶;NMR测定丁二烯链节环化程度为68.0%,有一定量二甲苯参与环化物中。