



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104245758 B

(45)授权公告日 2016.10.05

(21)申请号 201280069469.X

(22)申请日 2012.12.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104245758 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据

13/328,569 2011.12.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/069822 2012.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/090764 EN 2013.06.20

(73)专利权人 马萨诸塞州大学

地址 美国马萨诸塞州

专利权人 茵菲恩国际有限公司

(72)发明人 鲁道夫·弗斯 菲利浦·狄米特夫

拉吉夫·库玛 雅各·艾莫特

华均

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 许静 黄灿

(51)Int.Cl.

C08F 110/10(2006.01)

C08F 4/14(2006.01)

C08F 4/16(2006.01)

C08F 4/22(2006.01)

(56)对比文件

CN 101955558 A,2011.01.26,

CN 102007149 A,2011.04.06,

WO 2006/074211 A1,2006.07.13,

US 3850897 A,1974.11.26,

CN 102046671 A,2011.05.04,

CN 1753918 A,2006.03.29,

US 2004/0059076 A1,2004.03.25,

CN 102137875 A,2011.07.27,

EP 0436775 A2,1991.07.17,

审查员 郭文珊

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

聚合引发系统和制造高度反应性烯烃官能聚合物的方法

(57)摘要

本发明提供一种用于制造高度反应性烯烃聚合物的方法,其中至少50mol.%的聚合物链具有末端双键,和一种用于实现所述方法的新颖聚合引发系统。

1. 一种用于制备具有至少50 mol.%外烯烃含量的聚丁烯的方法,其中异丁烯或含异丁烯单体混合物的反应物在非极性聚合介质中与经含氧和/或硫路易斯碱络合的路易斯酸催化剂及视需要含有的一定量的溶剂组成的预形成络合物接触,所述路易斯酸与所述路易斯碱在所述溶剂中络合,并且用引发剂引发所述反应物聚合,其中所述路易斯酸催化剂为式 MR''_mY_n 的路易斯酸,其中M为由Fe、Ga、Hf、Zr和W中选出的金属; R'' 为烷基;Y为卤素;m为0或1至5的整数;并且n为1至6的整数,其条件是 $m+n$ 等于金属M的原子价;并且所述引发剂为式RX的化合物,其中X为卤素原子;R为能够形成稳定碳阳离子的烷基,并且其中与基团X连接的碳键联基团R为叔碳、苄基碳或烯丙基碳,并且其中所述引发剂在所述催化剂引入之前或之后被引入反应物中。

2. 如权利要求1所述的方法,其中M为Ga或Fe并且 R'' 为 C_1 至 C_8 烷基。

3. 如权利要求1所述的方法,其中m为0或1。

4. 如权利要求1所述的方法,其中Y为Cl或Br。

5. 如权利要求1所述的方法,其中所述路易斯碱由以下中选出:非环状二烷基醚,其中所述非环状二烷基醚的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出;具有5元至7元环基的碱性环状醚;二烷基酮,其中所述二烷基酮的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出; C_1 至 C_{12} 脂肪醇; C_1 至 C_{12} 脂肪醛;非环状脂肪族酯,其中所述非环状脂肪族酯的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出;具有5元至7元环基的环状脂肪族酯;二烷基硫化物,其中所述二烷基硫化物的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出;碱性二烷基硫羰基化合物,其中所述碱性二烷基硫羰基化合物的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出;和其混合物。

6. 如权利要求5所述的方法,其中所述路易斯碱由以下中选出:非环状二烷基醚,其中所述非环状二烷基醚的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出;具有5元至7元环基的碱性环状醚;碱性二烷基酮,其中所述碱性二烷基酮的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出; C_1 至 C_4 脂肪醇; C_1 至 C_4 脂肪醛;非环状脂肪族酯,其中所述非环状脂肪族酯的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出;具有5元至7元环基的环状脂肪族酯;二烷基硫化物,其中所述二烷基硫化物的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出;碱性二烷基硫羰基化合物,其中所述碱性二烷基硫羰基化合物的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出;和其混合物。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述非极性聚合介质由饱和 C_4 烃、不饱和 C_4 烃和其混合物中选出。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述异丁烯或含异丁烯的单体混合物由以下中选出:纯异丁烯;以 C_4 精炼厂馏分总质量计含有介于5%与50%之间的丁烯-1、介于2%与40%之间的丁烯-2、介于2%与60%之间的异丁烷、介于2%与20%之间的正丁烷和至多0.5%丁二烯的 C_4 精炼厂馏分,其中所有百分比按质量计;和纯异丁烯与所述 C_4 精炼厂馏分的混合物。

9. 如权利要求1所述的方法,其中所述络合物在每升反应物1mM至200 mM路易斯酸-路易斯碱络合物的浓度下与所述异丁烯或含异丁烯的单体混合物接触。

10. 如权利要求1所述的方法,其中所述路易斯酸和所述路易斯碱通过将所述路易斯酸溶解在溶剂中以形成溶液并且随后向所述溶液中添加所述路易斯碱来络合。

11. 如权利要求1所述的方法,其中所述聚合方法连续进行。

12. 如权利要求1所述的方法,其中所述聚丁烯产物具有至少70 mol.%外烯烃含量。

13. 一种用于催化异丁烯或含异丁烯的单体混合物的反应物在非极性溶剂中聚合以提

供具有至少50 mol.%外烯烃含量的聚丁烯产物的催化剂-引发剂体系,其中所述催化剂是由与含氧和/或硫路易斯碱络合的路易斯酸催化剂及视需要含有的一定量的溶剂组成的预形成络合物,所述路易斯酸与所述路易斯碱在所述溶剂中络合,并且其中所述路易斯酸催化剂为式 MR^mY_n 的路易斯酸,其中M为由Fe、Ga、Hf、Zr和W中选出的金属; R^m 为烷基; Y 为卤素; m 为0或1至5的整数;并且 n 为1至6的整数,其条件是 $m+n$ 等于所述金属M的原子价;并且所述聚合经由式RX的引发剂引发,其中X为卤素原子;R为能够形成稳定碳阳离子的烷基,并且其中与基团X连接的碳键联基团R为叔碳、苄基碳或烯丙基碳,并且其中所述引发剂在所述催化剂引入之前或之后被引入反应物中。

14. 如权利要求13所述的催化剂-引发剂体系,其中M为Ga或Fe并且 R^m 为 C_1 至 C_8 烷基。

15. 如权利要求13所述的催化剂-引发剂体系,其中 m 为0或1。

16. 如权利要求13所述的催化剂-引发剂体系,其中Y为Cl或Br。

17. 如权利要求13所述的催化剂-引发剂体系,其中所述路易斯碱由以下中选出:非环状二烷基醚,其中所述非环状二烷基醚的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出;具有5元至7元环基的碱性环状醚;二烷基酮,其中所述二烷基酮的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出; C_1 至 C_{12} 脂肪醇; C_1 至 C_{12} 脂肪醛;非环状脂肪族酯,其中所述非环状脂肪族酯的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出;具有5元至7元环基的环状脂肪族酯;二烷基硫化物,其中所述二烷基硫化物的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出;碱性二烷基硫羰基化合物,其中所述碱性二烷基硫羰基化合物的每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烷基中选出;和其混合物。

18. 如权利要求17所述的催化剂-引发剂体系,其中所述路易斯碱由以下中选出:非环状二烷基醚,其中所述非环状二烷基醚的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出;具有5元至7元环基的碱性环状醚;碱性二烷基酮,其中所述碱性二烷基酮的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出; C_1 至 C_4 脂肪醇; C_1 至 C_4 脂肪醛;非环状脂肪族酯,其中所述非环状脂肪族酯的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出;具有5元至7元环基的环状脂肪族酯;二烷基硫化物,其中所述二烷基硫化物的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出;碱性二烷基硫羰基化合物,其中所述碱性二烷基硫羰基化合物的每个烷基独立地由 C_1 至 C_4 烷基中选出;和其混合物。

19. 如权利要求13所述的催化剂-引发剂体系,其中所述路易斯酸和所述路易斯碱通过将所述路易斯酸溶解在溶剂中以形成溶液并且随后向所述溶液中添加所述路易斯碱来络合。

聚合引发系统和制造高度反应性烯烃官能聚合物的方法

[0001] 相关申请案

[0002] 本申请案为2011年12月16日提交(16.12.2011)的USSN 13/328,569的接续申请案且主张其优先权,其全部教示以引用的方式并入本文中。

[0003] 本发明涉及一种用于制造高度反应性烯烃聚合物的方法,其中至少50mol.%的聚合物链具有末端双键,和一种用于实现所述方法的新颖聚合引发系统。

背景技术

[0004] 异丁烯(IB)的碳阳离子聚合为引起极大科学和工业关注的目标。聚异丁烯(PIB)的独特特性,化学上稳定完全饱和聚合物使其成为范围从医疗装置到无灰(无金属)分散剂/清洁剂的应用中适合用作机油和燃料添加剂的所需材料。这些无灰分散剂/清洁剂的特征为具有来源于低分子量(数量平均分子量($\overline{M}_n$)为约500至约5000)PIB或具有烯烃端基的聚丁烯(IB与C₄烯烃的共聚物)的寡胺端基的油溶性表面活性剂。

[0005] 已开发两种制造低分子量IB与烯烃端基的均聚物或共聚物的主要工业方法。“常规”方法使用C₄混合物和卤化铝类催化系统并且产生具有较高三取代烯烃含量的聚丁烯。由于三取代烯烃端基的低反应性,因此聚丁烯需经氯化以与顺丁烯二酸酐反应以得到聚丁烯二酸酐,其随后与寡亚烷基亚胺反应以产生聚丁烯二酰亚胺型无灰分散剂/清洁剂。另一方法在低温下进行的聚合反应中采用纯IB进料流和具有醇或醚的BF₃络合物类催化剂,其产生具有较高外烯烃端基含量的高度反应性PIB(HR PIB)。与常规聚丁烯的三取代烯烃相比,PIB外烯烃在热“烯”反应中易与顺丁烯二酸酐反应以产生PIB丁二酸酐并且随后产生聚异丁烯二酰亚胺无灰分散剂。由于最终产物不含氯,因此HR PIB比常规聚丁烯更合乎需要。但是,BF₃难以处理并且聚合物可能含有氟。另外,如上文所指出,这种方法需要纯的IB进料流和低温(例如-30℃)并且因此产生较昂贵产品。

[0006] 上述工业化生产HR PIB的方法已通过拉斯(Rath)的美国专利第5,408,018号(和DE-A 2702604)报导。一系列方法改善随后在拉斯等人的美国专利第6,407,186号、第6,753,389号和第7,217,773号和威丁(Wettling)等人的美国专利第6,846,903号、第6,939,943号和第7,038,008号中报导。先前同样描述使用不同温度状况和较短驻留时间的经改良方法(例如巴克斯特(Baxter)等人的美国专利第6,562,913号和第6,683,138号)。所有这些揭露内容描述用BF₃催化剂和醇或醚共催化剂进行的聚合作用。此类催化方法尤其当与通常可获得的经混合C₄萃余液I流一起利用时可在聚合物中留下残余的氟。至少量氟的存在由于HF释放而在下游功能化反应器中产生问题并且因此需要昂贵的除氟后处理。

[0007] 因此已进行许多尝试以找到生产HR PIB的其它方法。举例而言,具有接近定量的外烯烃端基的PIB已通过如下方法获得:使叔氯化物封端的PIB(PIB-Cl)与诸如叔丁醇钾和乙醇碱的强碱在回流四氢呋喃(THF)中反应20至24小时(肯尼迪(Kennedy),J.P.;常(Chang),V.S.C.;史密斯(Smith),R.A.;伊凡(Iván),B.高分子通报(Polym.Bull.)1979,7,575);用甲基烯丙基三甲基硅烷淬灭活性PIB(尼尔森(Nielsen),L.V.;尼尔森(Nielson),R.R.;高(Gao),B.;考布斯(Kops),J.;伊凡(Ivan),B.聚合物(Polymer)1997,38,2528);用

位阻碱(例如2,5-二甲基吡咯或1,2,2,6,6-五甲基哌啶)淬灭活性PIB(辛米森(Simison), K.L.;斯托克斯(Stokes), C.D.;哈里森(Harrison), J.J.;斯托雷(Storey), R.F.大分子(Macromolecules)2006, 39, 2481);用烷氧基硅烷或乙醚化合物淬灭活性PIB(斯托雷, R.F.;肯普(Kemp), L.L, 美国专利申请公开案2009/0318624A1, 2009年12月24日);和使活性PIB与一硫化物反应接着用碱分解所得铈盐(摩根(Morgan).D.L.;斯托克斯, C.D.;迈尔霍佛(Meierhoefer), M.A.;斯托雷, R.F.大分子2009, 42, 2344)。但是, 所有以上方法由于其涉及低温下在中等极性溶剂中的活性阳离子聚合并且采用昂贵反应物而为昂贵的。

[0008] 基于元素周期表第V族和第VI族氧化物的不含卤素金属催化剂的广泛揭露内容描述于施瓦特(Sigwart)等人的美国专利第6,441,110号中, 但这些催化剂为非均质的且提供不良单体转化率, 仅具有适量的外烯烃。另一基于来自元素周期系统第3周期至第12周期的金属以及腈配体和弱配位阴离子的催化系统描述于博内波尔(Bohnepoll)等人的美国专利第7,291,758号中。这些催化剂仅用于极性二氯甲烷溶液中;而非用于非极性全烃介质中。

[0009] 最近, 已报导结合一系列引发剂或外源水的 $\text{AlCl}_3\text{-OBu}_2$ 络合物引发IB的聚合作用并且在极性溶剂(CH_2Cl_2 /己烷, 80/20v/v)中在(-60℃至-20℃)温度范围内产生具有至多95%较高外烯烃端基的PIB(瓦西连科(Vasilenko), I.V.;弗罗洛夫(Frolov), A.N.;科斯特朱克(Kostjuk), S.V.大分子2010, 43(13), 5503-5507)。独立地, 类似结果在外源水作为引发剂在-20℃至20℃范围内的温度下与 CH_2Cl_2 中的 AlCl_3 或 FeCl_3 二烷基乙醚络合物结合中报导(刘(Lui), Q.;吴(Wu)Y.;张(Zhang), Y.;颜(Yan), P.F.;徐(Xu), R.W.聚合物2010, 51, 5960-5969)。但是, 由于需要极性溶剂 CH_2Cl_2 , 因此这种方法的商用潜能值得怀疑。已据报导 $\text{AlCl}_3\text{-OBu}_2$ 在无溶剂存在下和在无所添加引发剂或具有水作为所添加引发剂的情况下产生具有末端亚乙烯基键的PIB(考尼格(König)等人的USPG 2011/0201772A1)。但是, 未发现诸如卤化烷、醚、酯、醇和布朗斯特德(Brønsted)酸的常规阳离子引发剂直接引发含 AlCl_3 非极性介质中的聚合作用。因此仍需要用于在非极性烃介质中制备高度反应性PIB或聚丁烯的稳固和经济的方法。

发明内容

[0010] 目前已发现与路易斯酸/路易斯碱络合物的某些组合结合使用的常规阳离子引发剂在-30℃至+50℃的温度下引发烃溶剂中IB的聚合作用且提供高产率的高度反应性PIB。

[0011] 本发明催化剂-引发剂系统的催化剂包含在非极性介质中与路易斯碱(B)络合的路易斯酸催化剂(MR^+Y_n^-)。路易斯酸对于路易斯碱的亲合力应为以使得路易斯酸可至少部分与常规阳离子引发剂(RX)相互作用从而使引发异丁烯阳离子聚合作用的 R^+ 能够形成。最初络合的路易斯碱应能够实现增长的碳阳离子链快速去质子化以在阳离子链异构化或碱扩散至不含碱溶液之前形成外烯烃。若路易斯碱不与路易斯酸络合, 则增长的碳阳离子的去质子化至少最初相对于异构化作用将不会足够快以得到所需高产率的外烯烃。若路易斯酸与路易斯碱的相互作用如此强以致其阻止与常规引发剂的相互作用, 则聚合作用将为低效的或完全不会发生。在存在或不存在外源水的情况下, 路易斯酸或路易斯酸-路易斯碱络合物必须进一步能够与常规引发剂相互作用。如通过在质子阱(例如2,6-二叔-丁基吡啶或“DTBP”)存在的情况下转化的完全损失所证明, 即使在常规引发剂存在的情况下, 单体转化实质上取决于外源水的催化剂为不合适的。

具体实施方式

[0012] 适用于本发明实践的路易斯酸催化剂可由通式(MR''_mY_n)表示,其中M由Fe、Ga、Hf、Zr和W中选出;优选为Ga或Fe,更优选为Ga; R'' 为烃基,优选为 C_1 至 C_8 烃基,更优选为 C_1 至 C_8 烷基; m 为0或1至5的整数,优选为0或1,更优选为0; Y 为卤素(F、Cl、Br),优选为Cl或Br,更优选为Cl,并且 n 为1至6的整数,优选为3至5,其条件是 $m+n$ 等于M的原子价。如本文所用,术语“烃基”意谓含有氢和碳原子且通过碳原子直接与化合物的其余部分键结的化合物的化学基团。基团可含有除碳和氢外的一个或多个原子(“杂原子”),其条件是不影响基团的基本烃基性质。

[0013] 路易斯碱(B)由含氧和/或硫亲核试剂(诸如醚、醇、酮、醛和酯)和含硫亲核试剂(诸如硫醚和硫酮)中选出。合适的路易斯碱特定实例包括非环状二烷基醚,其中每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烃基中选出;具有5元至7元环基的环状醚;二烷基酮,其中每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烃基中选出; C_1 至 C_{12} 脂肪醇; C_1 至 C_{12} 脂肪醛;非环状脂肪族酯,其中每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烃基中选出;具有5元至7元环基的环状脂肪族酯;二烷基硫化物,其中每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烃基中选出;和二烷基硫羰基化合物,其中每个烷基独立地由 C_1 至 C_{12} 烃基中选出。以上路易斯碱的烃基优选为烷基且更优选为 C_1 至 C_4 烷基。以上路易斯碱的烃基和环状脂肪族基可各自独立地经杂原子或含杂原子部分取代且可进一步经不明显干扰此类化合物充当路易斯碱能力的其它取代基(例如 C_1 至 C_4 “低碳数烷基”)取代。

[0014] 将“引发剂”定义为在存在或不存在外源水和存在质子阱的情况下可引发聚合作用的化合物。本发明引发剂(RX)包含烃基R基,其中与基团X连接的碳键联基团R为叔碳、苄基碳或烯丙基碳,其烃基可形成稳定碳阳离子(例如叔丁基 $^+$)和为卤素的X基。

[0015] 聚合介质必须实质上或完全为非极性介质,诸如己烷或饱和和不饱和 C_4 烃的混合物。

[0016] 在本发明聚合方法中,原料可为纯异丁烯或经混合的含有异丁烯的 C_4 烃基原料,诸如由例如石脑油热裂化或催化裂化操作产生的 C_4 馏分。因此,合适的原料以进料总质量计通常将含有至少10%,并且至多100%异丁烯(按质量计)。除异丁烯外,适合用作工业上重要原料的常规 C_4 馏分以总进料质量计通常将含有介于约5%与约50%之间的丁烯-1、介于约2%与约40%之间的丁烯-2、介于约2%与约60%之间的异丁烷、介于约2%与约20%之间的正丁烷和至多约0.5%丁二烯,所有百分比均按质量计。含有异丁烯的原料亦可含有其它少量非 C_4 可聚合烯烃单体,例如通常小于25%,优选小于约10%且最优选小于5%,诸如丙二烯、丙烯和 C_5 烯烃。 C_4 馏分可通过常规方法纯化以去除水、极性杂质和二烯。

[0017] 如本文所用,术语“聚丁烯”意欲不仅包括异丁烯均聚物而且包括异丁烯共聚物和常规 C_4 馏分的一个或多个其它 C_4 可聚合单体以及含有5个碳原子的非 C_4 烯系不饱和烯烃单体,其条件是这些共聚物以聚合物数量平均分子量($\overline{M}_n$)计通常含有至少50%,优选至少65%且最优选至少80%异丁烯单元(按质量计)。

[0018] 路易斯酸与路易斯碱可通过例如将路易斯酸溶解于溶剂(例如二氯甲烷或1,2-二氯乙烷)中以形成溶液且随后向溶液中添加路易斯碱同时搅拌溶液来络合。可向含有溶剂的聚合介质中添加络合物;或者可在向聚合介质中添加络合物之前去除溶剂。

[0019] 络合物中路易斯酸与路易斯碱的摩尔比将通常维持在约1:0.5至约1:2,优选约1:

0.7至约1:1.5,更优选约1:0.8至约1:1.2,诸如约1:0.9至约1:1.1或1:1范围内。

[0020] 本发明方法中所用路易斯酸-路易斯碱络合物的量可结合引发剂和单体浓度、反应时间和温度来控制以实现聚丁烯聚合物产物的目标 $\overline{M}_n$ 、丁烯转化率和聚丁烯产率。鉴于以上因素,路易斯酸-路易斯碱络合物通常所采用的量足以在每升反应混合物毫摩尔路易斯酸-路易斯碱络合物的浓度下接触约1mM至约200mM,优选约5mM至约100mM和更优选约10mM至约50mM,诸如约10mM至约30mM的液相反应混合物中的丁烯单体。

[0021] 引发剂通常所采用的量足以在每升介质毫摩尔引发剂的浓度下接触约1mM至约200mM,优选约5mM至约100mM且更优选约10mM至约50mM,诸如约10mM至约30mM的液相反应混合物中的丁烯单体且与路易斯酸-路易斯碱络合物量无关。

[0022] 聚合反应可分批、半连续或连续进行。在工业规模上,聚合反应优选连续进行。可使用常规反应器,诸如管状反应器,管束反应器或环形反应器,亦即反应材料连续循环的管状或管束反应器。

[0023] 相较于环或分支形成,聚合反应在液相中进行以引起线型或链型聚合。因此,若使用在环境温度下为气体的进料,则优选控制反应压力和/或将进料溶解于惰性溶剂或液体稀释剂中,以将进料维持在液相中。包含进料的典型C₄馏分在压力下为液体且不需要溶剂或稀释剂。适用于方法的典型稀释剂包括C₃至C₆烷烃,诸如丙烷、丁烷、戊烷、异丁烷和其类似物。

[0024] 路易斯酸-路易斯碱络合物通常作为部分或完全溶解于溶剂中的液体或作为固体引入反应器中。聚合作用优选在足以使C₄进料在反应温度下维持在液态的压力或更高压力下进行。引发剂可与路易斯酸-路易斯碱络合物一起引入呈液体形式的单体进料或反应混合物中,或优选通过与路易斯酸-路易斯碱络合物添加管线分开的管线引入呈液体形式的单体进料或反应混合物中。

[0025] 液相反应混合物温度通常通过常规手段控制在约-30℃至约+50℃,优选约-10℃至约+30℃,更优选0℃至约+20℃,诸如0℃至约+10℃。

[0026] 待聚合丁烯的驻留时间可为约5秒至几小时,但通常将为约1分钟至约300分钟,诸如2分钟至约120分钟,优选约5分钟至约60分钟。

[0027] 为确保催化剂在反应器内均匀分布,可通过混合,或使用诸如挡板或摆动隔板的合适隔板,或通过使反应器管横截面尺寸化使反应器内容物产生湍流,以使得建立合适的流速。

[0028] 本发明方法通常以实现在约20%至多约100%,优选约50%至约100%和更优选约70%至约100%范围内的异丁烯转化率的方式进行。温度控制和催化剂进料速率的组合使用准许形成聚丁烯,以聚合物总摩尔计它具有约400道尔顿至约4000道尔顿,优选约700道尔顿至约3000道尔顿,更优选约1000道尔顿至约2500道尔顿的 $\overline{M}_n$;通常约1.1至约4.0,优选约1.5至约3.0的分子量分布(MWD),大于50mol.%,优选大于60mol.%,更优选大于70mol.%,诸如约80mol.%至约95mol.%的外烯烃含量;小于约20mol.%,诸如小于约15mol.%,优选小于约10mol.%,更优选小于约5mol.%的四取代烯烃含量;和小于约10mol.%,诸如小于约5mol.%,优选小于约2mol.%,更优选小于约1mol.%的氯含量。

[0029] 一旦实现聚合物的目标分子量,则聚合物产物可从反应器排出且传送至使聚合催化剂去活化并且终止聚合作用的介质中。合适的去活化介质包括水、胺、醇和苛性碱。聚异

丁烯产物随后可通过蒸馏出剩余C₄烃和低分子量寡聚物而分离。优选地通常通过用水或苛性碱洗涤去除残留量的催化剂。

[0030] 将进一步参照以下实例理解本发明,这些实例并不意欲且不应解释为列举本发明范畴内的所有可能实施例。

[0031] 实例

[0032] 路易斯酸(LA)路易斯碱(LB)络合物的制备

[0033] 所有操作在干燥N₂气氛布劳恩(MBraun)150-M手套箱(马萨诸塞州纽柏立波特创新技术公司(Innovative Technology Inc., Newburyport, MA))中进行。LA(3.9mmol)首先溶解于20ml配备有带隔膜螺旋盖的小瓶中的3.36ml二氯甲烷中。将小瓶冷却至0℃以形成1M络合物。随后逐滴添加LB(3.9mmol)历时1分钟,同时搅拌溶液。将溶液保持在+25℃并且在制备1小时内使用。

[0034] 聚合

[0035] 聚合作用在干燥N₂气氛布劳恩150-M手套箱(马萨诸塞州纽柏立波特创新技术公司)中进行。以重量分析方式测定产率。数量平均分子量($\overline{M}_n$)和多分散指数(PDI)通过尺寸排阻色谱法测定。通过¹H NMR测定端基分布。未反应的氯化PIB(PIB-Cl)的量通过质子NMR波谱学测定,该量为反应是否可进一步驱动完成的一个指标。

[0036] 实例1(比较)

[0037] 摩尔比为1:1的LA.LB络合物AlCl₃.二丁醚(0.022M)用于在-20℃下于己烷中聚合异丁烯(IB)(1M)20分钟。IB和己烷在75ml配备有带隔膜螺旋盖的培养管中预混合。最后添加LA.LB络合物。使用过量NH₄OH水溶液淬灭聚合作用。

[0038]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol.%)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
8	1800	10	86	8	-	7	-

[0039] 如表所示,在无添加引发剂的情况下,AlCl₃在己烷中聚合IB。引发是通过低效和其量难以控制的外源水进行。单体转化率低并且多分散性高。

[0040] 实例2(比较)

[0041] IB的聚合作用如实例1中但在存在LA.LB络合物AlCl₃.二异丙醚(0.02M)的情况下在0℃下进行。

[0042]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol.%)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
31	3400	3.6	64	=	-	23	-

[0043] 单体转化率仍为低且多分散性仍为高。较高聚合温度提高产率但同时产生较多异构化。

[0044] 实例3(比较)

[0045] 摩尔比为1:1的LA.LB络合物AlCl₃.二丁醚(0.022M)用于在异丙苯醇(CumOH, 0.018M)和2,6-二叔-丁基吡啶(DTBP, 0.006M)存在下在-40℃下于二氯甲烷/己烷(80/20,

v/v)中聚合IB(1M)3分钟。IB、己烷、CumOH和DTBP在75ml配备有带隔膜螺旋盖的培养管中预混合。最后添加LA.LB络合物。用过量NH₄OH水溶液淬灭聚合作用。

[0046] 单体转化率:0%。

[0047] 当用DTBP(质子阱)抑制链转移时用所添加的引发剂未实现转化率表明引发仅通过外源水进行。作为所添加的引发剂的异丙苯醇无法被己烷中的AlCl₃电离。

[0048] 实例4(比较)

[0049] IB的聚合作用如实例1中进行但持续60分钟。

[0050]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
21	2000	8.7	82	8	0	10	-

[0051] 尽管增加聚合时间,但单体转化率仍为低且多分散性仍为高。

[0052] 实例5(比较)

[0053] IB的聚合作用如实例4中但在2-氯-2,4,4-三甲基戊烷或“TMPCl”(0.015M)存在下进行。

[0054]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
21	2000	2.3	79	9	0	11	-

[0055] 比较实例5与实例4表明当AlCl₃为LA时,TMPCl未引发聚合作用。转化率、Mn和端基分布实质上保持相同。

[0056] 实例6(比较)

[0057] 摩尔比为1:1的LA.LB络合物AlCl₃.二异丁醚(0.022M)用于在TMPCl(0.015M)和DTBP(0.006M)存在下在0℃下于己烷中聚合IB(1M)20分钟。IB、己烷、TMPCl和DTBP在75ml配备有带隔膜螺旋盖的培养管中预混合。最后添加LA.LB络合物。用过量NH₄OH水溶液淬灭聚合作用。

[0058] 单体转化率:0%

[0059] 如同实例3一样,当DTBP(质子阱)抑制链转移时用所添加的引发剂未实现转化率表明引发仅通过外源水进行。作为所添加的引发剂的TMPCl无法被己烷中的AlCl₃.二异丁醚电离。

[0060] 实例7(比较)

[0061] 摩尔比为1:1的LA.LB络合物AlCl₃.二异丙醚(0.02M)用于在叔丁醇或“tBuOH”(0.015M)存在下在0℃下于己烷中聚合IB(1M)20分钟。IB、己烷和tBuOH在75ml配备有带隔膜螺旋盖的培养管中预混合。最后添加LA.LB络合物。用过量甲醇淬灭聚合作用。

[0062]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)
-----------	----	-----	---------------

[0063]

			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
11	900	2.1	92	4	0	4	0

[0064] 尽管外烯烃含量增加,但相对于实例2(外源水作为引发剂)作为所添加的引发剂的tBuOH未提高转化率。

[0065] 实例8(比较)

[0066] 除了使用氯化异丙苯基(CumCl)代替TMPCl并且使用AlCl₃.二异丙醚代替AlCl₃.二异丁醚外,IB的聚合作用如实例6中进行。

[0067] 单体转化率:2%

[0068] 如同实例6一样,当DTBP(质子阱)抑制链转移时用所添加的引发剂未实现转化率表明引发仅通过外源水进行。作为所添加的引发剂的CumCl无法被己烷中的AlCl₃.二异丙醚电离。

[0069] 实例9(比较)

[0070] 摩尔比为1:1的LA.LB络合物GaCl₃.二异丙醚(0.02M)用于在0℃下在己烷中聚合IB(1M)20分钟。IB和己烷在75ml配备有带隔膜螺旋盖的培养管中预混合。添加LA.LB络合物使聚合作用开始。用过量NH₄OH水溶液淬灭聚合作用。

[0071]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
26	1700	1.9	68	16	0	10	5

[0072] 在不存在引发剂并且引发仅通过外源水进行的情况下,单体转化率仍为低的。

[0073] 实例10(本发明)

[0074] 摩尔比为1:1的LA.LB络合物GaCl₃.二异丙醚(0.02M)用于在TMPCl(0.02M)存在下在0℃下于己烷中聚合IB(1M)20分钟。IB、己烷和TMPCl在75ml配备有带隔膜螺旋盖的培养管中预混合。添加LA.LB络合物使聚合作用开始。用过量NH₄OH水溶液淬灭聚合作用。

[0075]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
100	900	2.1	77	9	0	8	7

[0076] 实例11(比较)

[0077] LA GaCl₃(0.02M)用于在TMPCl(0.02M)和异丙醚(0.02M)存在下在0℃下于己烷中聚合IB(1M)20分钟。IB、己烷、异丙醚和TMPCl在75ml配备有带隔膜螺旋盖的培养管中预混合。添加1M GaCl₃于己烷(0.02M)中的溶液使聚合作用开始。用过量NH₄OH水溶液淬灭聚合作用。

[0078]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
82	700	2.1	33	0	36	18	14

[0079] 与实例10比较。当路易斯碱(异丙醚)最初不与GaCl₃络合时,外烯烃含量由于异构化和裂化而降低。

[0080] 实例12(本发明)

[0081] 除了使用2-氯-2-甲基丙烷(tBuCl)代替TMPCl外,IB的聚合作用如实例10中进行。
[tBuCl]=0.01M。

[0082]

单体转化率(%)	Mn	PDI	端基分布(mol.%)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
57	1700	1.5	70	8	0	6	16

[0083] 与实例10比较,相对于TMPCl较低浓度的tBuCl产生较高的MW和类似的外烯烃含量。

[0084] 实例13(比较)

[0085] IB的聚合作用如实例10中进行,但使用2-羟基-2-甲基丙烷(tBuOH)代替TMPCl。

[0086]

单体转化率(%)	Mn	PDI	端基分布(mol.%)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
4	900	3.0	52	0	27	13	0

[0087] 与实例10比较。相对于TMPCl在tBuOH作为引发剂的情况下显著异构化和裂化并且几乎不转化。

[0088] 实例14(本发明)

[0089] IB的聚合作用如实例12中进行,除了聚合时间增加至40分钟外。

[0090]

单体转化率(%)	Mn	PDI	端基分布(mol.%)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
77	1700	1.6	80	11	0	7	2

[0091] 与实例12比较。较长反应时间增加转化率,降低PIB-Cl含量并且增加恒定MW的外烯烃含量。

[0092] 实例15(比较)

[0093] IB的聚合作用如实例12中但在无TMPCl的情况下进行。

[0094]

单体转化率(%)	Mn	PDI	端基分布(mol.%)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
26	1700	1.9	68	16	0	10	5

[0095] 与实例12比较。在不存在引发剂并且仅通过外源水引发的情况下,单体转化率为低的。

[0096] 实例16(比较)

[0097] IB的聚合作用如实例15中但在2,6-二-叔丁基吡啶(DTBP)存在下进行:[DTBP]=0.005M。

[0098]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
2	—	—	93	0	0	0	7

[0099] 与实例15比较。链转移经DTBP(质子阱)抑制,表明引发仅通过外源水进行。

[0100] 实例17(本发明)

[0101] IB的聚合作用如实例10中,但在[DTBP]=0.005M存在下进行。

[0102]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
30	1000	1.7	67	6	0	5	22

[0103] 与实例10比较。产率降低但未通过DTBP消除。维持MW和外烯烃含量。与在AlCl₃的情况下的实例6比较,在DTBP存在下未实现转化。

[0104] 实例18(本发明)

[0105] IB的聚合作用如实例10中,但在+10℃下进行。

[0106]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
100	1000	2.1	75	11	0	12	2

[0107] 与实例10比较。在较高温度下维持转化率、MW和外烯烃含量。

[0108] 实例19(本发明)

[0109] IB的聚合作用如实例10中,但在[IB]=4M下进行。

[0110]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
70	1900	1.7	78	9	0	8	5

[0111] 与实例10比较,较低的催化剂与单体摩尔比增加MW且降低产率,但维持外烯烃含量。

[0112] 实例20(本发明)

[0113] IB的聚合作用如实例10中,但使用GaCl₃.2,4-二甲基-3-戊酮LA.LB络合物进行。

[0114]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
65	1200	1.4	81	8	0	7	4

[0115] 与实例10比较。酮有效作为路易斯碱,具有类似MW和外烯烃含量,但转化率较低。

[0116] 实例21(比较)

[0117] IB的聚合作用如实例10中,但使用GaCl₃.三乙胺LA.LB络合物进行。

[0118] 单体转化率:0%

[0119] 与实例10比较。三乙胺不为有效碱。

[0120] 实例22(比较)

[0121] IB的聚合作用如实例10中,但使用SnCl₄.二异丙醚LA.LB络合物进行。

[0122] 单体转化率:0%

[0123] 与实例10比较。SnCl₄不为有效路易斯酸催化剂。

[0124] 实例23(比较)

[0125] IB的聚合作用如实例10中,但使用SbCl₅.二异丙醚LA.LB络合物进行。

[0126] 单体转化率:0%

[0127] 与实例10比较。SbCl₅不为有效路易斯酸催化剂。

[0128] 实例24(本发明)

[0129] IB的聚合作用如实例10中,使用FeCl₃.二异丙醚LA.LB络合物进行。

[0130]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)				
			外烯烃	内烯烃	三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
47	900	1.5	91	4	0	2	3

[0131] 与实例10比较,FeCl₃为有效的路易斯酸催化剂,具有MW类似的较高外烯烃含量,但转化率较低。

[0132] 实例25(本发明)

[0133] 摩尔比为1:1的LA.LB络合物FeCl₃.氯甲基乙醚(0.02M)用于在tBuCl(0.02M)存在下在0℃下于己烷中聚合IB(1M)20分钟。IB、己烷和tBuCl在75ml配备有带隔膜螺旋盖的培养管中预混合。添加LA.LB络合物使聚合作用开始。用过量NH₄OH水溶液淬灭聚合作用。

[0134]

单体转化率 (%)	Mn	PDI	端基分布 (mol. %)			
			外烯烃	内烯烃和三取代烯烃	四取代烯烃	PIB-Cl
85	600	---	60	14	12	14

[0135]

实例 26

使用不同路易斯酸和路易斯碱组合和络合物在 0℃下于己烷中聚合[IB] = 1M, [TMPCl] = 0.02 M持续 20 分钟。在每种情况下, 用 NH₄OH 终止聚合作用。

#	L.A.LB	[L.A.LB] (M)	可溶 络合 物	本发明 (I) 比较 (C)	产率 (%)	Mn	PDI	Mn (NMR)	[PIB] (M)	外烯烃 (%)	内烯烃 (%)	三取代烯 烃 (%)	四取代烯 烃 (%)	PIB-Cl (%)
a	TaCl ₅ .iPr ₂ O	0.01	否	C	4			2200	0.0010	17		19	22	42
b	TaCl ₅ .iPr ₂ O	0.02	否	C	23	1600	6.9	1900	0.0071	22		34	27	17
c	MoCl ₅ .iPr ₂ O	0.01	是	C	34	1000	4.8	1200	0.0169	28		30	21	21
d	MoCl ₅ .iPr ₂ O	0.02	是	C	100	1400	2.9	900	0.0640	28		37	22	13
e	InCl ₃ .iPr ₂ O	0.01	否	C	0									
f	InCl ₃ .iPr ₂ O	0.02	否	C	0									
g	GaCl ₃ .tBuOH	0.01	是	I	8	400	1.3	460	0.0108	75	10		6	9
h	GaCl ₃ .tBuOH	0.02	是	I	24	900	1.2	460	0.0316	82	7		5	6
i	GaCl ₃ .γBuL*	0.01	是	I	16			600	0.0162	50		28	20	2
j	GaCl ₃ .γBuL	0.02	是	I	50			600	0.0501	48		29	21	2
k	GaCl ₃ .AcN**	0.01	否	C	5			1100	0.0028	17		15	9	59
l	GaCl ₃ .AcN	0.02	否	C	25			1100	0.0132	13		27	11	49
m	VCl ₃ .iPr ₂ O	0.01	否	C	0									
n	VCl ₃ .iPr ₂ O	0.02	否	C	0									
o	WCl ₄ .iPr ₂ O	0.01	是	I	1			1000	0.0001	80	7		7	6
p	WCl ₄ .iPr ₂ O	0.02	是	I	9			700	0.0071	78	8		9	5

[0136]

* γ -丁内酯
** 丙烯酸腈

实例 27 (本发明)

在 0℃ 下于己烷中聚合[IB] = 1 M, [TMPCl] = 0.02 M 持续 20 分钟。用 NH₄OH 终止。

#	L.A.LB	[L.A.LB] (M)	产率 (%)	Mn PDI	Mn (NMR)	[PIB] (M)	外烯烃 (%)	外烯烃-cpld ^{**} (%)	三取代烯烃 (%)	四取代烯烃 (%)
a	HfCl ₄ .Pr ₂ O	0.01	50		1500	0.0195	40	13	29	19
b	HfCl ₄ .Pr ₂ O	0.02	100		1300	0.0553	52	5	27	17
c*	HfCl ₄ .Pr ₂ O	0.02	92		1500	0.0369	46	10	24	19
d	HfCl ₄ .1.5iPr ₂ O	0.01	15		650	0.0142	53	24	14	10
e	HfCl ₄ .1.5iPr ₂ O	0.02	34		600	0.0328	51	25	14	10

*[tBuCl] = 0.02 M, 用 MeOH 终止

**已偶合的外烯烃 (二聚)

实例 28 (本发明)

在 0℃ 下于己烷中通过[HfCl₄.iPr₂O] = 0.02 M (经由 450 nm PTFE 膜过滤的 DCM 溶液), [tBuCl] = 0.01 M 聚合[IB] = 1 M。用 MeOH 终止。

#	时间(分钟)	产率 (%)	Mn PDI	Mn (NMR)	[PEB] (M)	外烯烃 (%)	外烯烃-cpld (%)	三取代烯烃 (%)	四取代烯烃 (%)
a	5	64		1700	0.0229	48	7	25	20
b	10	72		1750	0.0247	47	7	27	19
c	20	89		1500	0.0352	49	7	24	20
d	40	99		1500	0.0403	52	7	23	18
e	60	100		1100	0.0534	56	7	22	16

[0137]

实例 29 (本发明)

在 0°C 下聚合 IB = 35%、1-丁烯 = 10%、2-丁烯 = 6%、己烷 = 49% 的 C₄ 进料组成物中的 IB。

#	[GaCl ₃ .iPr ₂ O] [TMPCl]	时间 (分 钟)	产率 (%)	Mn (NMR)	Mn (GPC)	PDI	外烯烃 (%)	PIB-Cl (%)	内烯烃 (%)	四取代烯烃 (%)
a	0.01	20	9	900	1000	1.9	55	36	6	2
b	0.01	60	10	1100	1200	3.3	66	21	9	4
c	0.02	20	19	1200	1700	2.5	75	15	7	4
d	0.02	60	33	1500	1900	2.4	85	3	8	4
e	0.01	20	18	1100	1200	3.2	66	23	8	3
f	0.01	60	19	1100	1300	3.1	69	17	10	4
g	0.02	20	28	1300	1500	2.7	81	7	7	4
h	0.02	60	36	1300	1700	2.7	81	7	7	4

实例 30 (本发明)

在 0°C 下聚合 IB = 44%、1-丁烯 = 26.4%、反 2-丁烯 = 14.7%、己烷 = 14.5% 的 C₄ 进料组成物中的 IB。

#	[GaCl ₃ .iPr ₂ O] [TMPCl]	时间 (分 钟)	产率 (%)	Mn (NMR)	Mn (GPC)	PDI	外烯烃 (%)	PIB-Cl (%)	内烯烃 (%)	四取代烯烃 (%)
a	0.01	20	10	1200	1600	3.1	64	27	6	3
b	0.01	60	14	1600	1700	3.1	70	17	9	4
c	0.02	20	27	1400	1600	2.6	74	15	8	4
d	0.02	60	46	1300	1400	3.0	85	4	8	3

[0138] 尽管已提供某些代表性实施例和细节以说明本发明,但对于所属领域的技术人员而言显而易见可在不脱离本发明范畴的情况下,可由本文所揭露的那些内容中进行各种产

物和方法的改变。所附权利要求书限定本发明范畴。

[0139] 所有引用的专利、试验程序、优先权文件和其它引用文件以引用的方式全部并入，并入程度使得这些材料符合本说明书且对于所有权限，其中准许此类以引用的方式并入。

[0140] 依据一组数字上限和一组数字下限描述本发明的某些特征。本说明书揭露由这些上下限的任何组合形成的所有范围。应了解除非另外指明，否则本文所阐述的上限和下限以及范围和比率限制可独立地组合并且这些限制的所有组合均在本发明范畴内。