



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107075211 B

(45) 授权公告日 2021. 07. 30

(21) 申请号 201580046084.5	(73) 专利权人 巴斯夫东南亚有限公司
(22) 申请日 2015.06.29	地址 新加坡新加坡市
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 107075211 A	(72) 发明人 D·汤普森 C·伦德
(43) 申请公布日 2017.08.18	(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
(30) 优先权数据 14175025.7 2014.06.30 EP 14175977.9 2014.07.07 EP 15173143.7 2015.06.22 EP	代理人 钟守期 杨月
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2017.02.27	(51) Int.Cl. C08L 23/22 (2006.01) C08J 3/03 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/CA2015/050609 2015.06.29	(56) 对比文件 JP 2009073931 A, 2009.04.09
(87) PCT国际申请的公布数据 W02016/000074 EN 2016.01.07	审查员 廖婷婷
权利要求书16页 说明书36页	

(54) 发明名称
用于聚异丁烯生产的新型抗附聚剂

(57) 摘要
本发明涉及一种通过LCST化合物来降低或防止聚异丁烯颗粒在水性介质中附聚的方法以及由此获得的高纯聚异丁烯。本发明还涉及包含所述高纯聚异丁烯或由其得到的聚异丁烯产品。

1. 一种制备水性淤浆的方法,所述水性淤浆包含多个悬浮于其中的聚异丁烯颗粒,所述方法至少包括以下步骤:

A) 使有机介质与水性介质接触,

所述有机介质包含

i) 聚异丁烯,和

ii) 有机稀释剂,

所述水性介质包含至少一种LCST化合物,所述LCST化合物的浊点为0至100℃,至少一种LCST化合物选自烷基纤维素、羟烷基纤维素、羟烷基烷基纤维素和羧烷基纤维素,和

至少部分地除去所述有机稀释剂,以获得含有聚异丁烯颗粒的水性淤浆,

其中所述水性介质还包含20,000ppm或更少的非LCST化合物,且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述非LCST化合物

- 选自单价或多价金属离子的羧酸盐。

2. 权利要求1的方法,其中所述非LCST化合物选自单价或多价金属离子的硬脂酸盐或棕榈酸盐。

3. 权利要求1的方法,其中所述非LCST化合物选自钠、钾、钙和锌的硬脂酸盐或棕榈酸盐。

4. 权利要求1的方法,其中所述LCST化合物的浊点为5至100℃。

5. 权利要求1的方法,其中所述LCST化合物的浊点为15至80℃。

6. 权利要求1的方法,其中所述LCST化合物的浊点为20至70℃。

7. 一种制备水性淤浆的方法,所述水性淤浆包含多个悬浮于其中的聚异丁烯颗粒,所述方法至少包括以下步骤:

A) 使有机介质与水性介质接触,

所述有机介质包含

i) 聚异丁烯,和

ii) 有机稀释剂,

所述水性介质包含至少一种选自以下的化合物:烷基纤维素、羟烷基纤维素、羟烷基烷基纤维素和羧烷基纤维素;

至少部分地除去所述有机稀释剂,以获得含有聚异丁烯颗粒的水性淤浆,

其中所述水性介质还包含20,000ppm或更少的非LCST化合物,且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述非LCST化合物

- 选自单价或多价金属离子的羧酸盐。

8. 权利要求7的方法,其中所述非LCST化合物选自单价或多价金属离子的硬脂酸盐或棕榈酸盐。

9. 权利要求7的方法,其中所述非LCST化合物选自钠、钾、钙和锌的硬脂酸盐或棕榈酸盐。

10. 权利要求1或7的方法,其中LCST化合物为浊点为0至100℃的LCST化合物,所述浊点通过以下方法中的至少一种测定:

- 2006年9月的DIN EN 1890,方法A
- 2006年9月的DIN EN 1890,方法C

- 2006年9月的DIN EN 1890,方法E
 - 2006年9月的DIN EN 1890,方法A,其中所测试的化合物的量从1g/100ml蒸馏水减少到0.05g/100ml蒸馏水
 - 2006年9月的DIN EN 1890,方法A,其中所测试的化合物的量从1g/100ml蒸馏水减少到0.2g/100ml蒸馏水。
11. 权利要求10的方法,其中LCST化合物为浊点为5至100℃的LCST化合物。
12. 权利要求10的方法,其中LCST化合物为浊点为15至80℃的LCST化合物。
13. 权利要求10的方法,其中LCST化合物为浊点为20至80℃的LCST化合物。
14. 权利要求1或7的方法,其中LCST化合物为浊点为0至100℃的LCST化合物,所述浊点通过以下方法中的至少一种测定:
- 2006年9月的DIN EN 1890,方法A
 - 2006年9月的DIN EN 1890,方法E
 - 2006年9月的DIN EN 1890,方法A,其中所测试的化合物的量从1g/100ml蒸馏水减少到0.05g/100ml蒸馏水。
15. 权利要求14的方法,其中LCST化合物为浊点为5至100℃的LCST化合物。
16. 权利要求14的方法,其中LCST化合物为浊点为15至80℃的LCST化合物。
17. 权利要求14的方法,其中LCST化合物为浊点为20至80℃的LCST化合物。
18. 权利要求1或7的方法,其中LCST化合物为浊点为0至100℃的LCST化合物,所述浊点通过以下方法中的至少一种测定:
- 2006年9月的DIN EN 1890,方法A
 - 2006年9月的DIN EN 1890,方法C
 - 2006年9月的DIN EN 1890,方法A,其中所测试的化合物的量从1g/100ml蒸馏水减少到0.05g/100ml蒸馏水。
19. 权利要求18的方法,其中LCST化合物为浊点为5至100℃的LCST化合物。
20. 权利要求18的方法,其中LCST化合物为浊点为15至80℃的LCST化合物。
21. 权利要求18的方法,其中LCST化合物为浊点为20至80℃的LCST化合物。
22. 权利要求1或7的方法,其中LCST化合物为浊点为10至90℃的LCST化合物,所述浊点通过以下方法测定:
- 2006年9月的DIN EN 1890,方法A,其中所测试的化合物的量从1g/100ml蒸馏水减少到0.05g/100ml蒸馏水。
23. 权利要求1或7的方法,其中所述烷基纤维素、羟烷基纤维素和羧烷基纤维素的取代度为0.5至2.8。
24. 权利要求23的方法,其中所述烷基纤维素、羟烷基纤维素和羧烷基纤维素的取代度为1.2至2.5。
25. 权利要求1或7的方法,其中所述包含聚异丁烯和有机稀释剂的有机介质由聚合反应获得。
26. 权利要求1或7的方法,其中所述有机介质由聚合反应获得并且还含有聚合反应的残余聚异丁烯。
27. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含10,000ppm或更少的非LCST化合物。

28. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含8,000ppm或更少的非LCST化合物。
29. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含5,000ppm或更少的非LCST化合物。
30. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含2,000ppm或更少的非LCST化合物。
31. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含1,000ppm或更少的非LCST化合物。
32. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含500ppm或更少的非LCST化合物,且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述非LCST化合物
- 选自单价或多价金属离子的羧酸盐。
33. 权利要求32的方法,其中所述非LCST化合物选自单价或多价金属离子的硬脂酸盐或棕榈酸盐。
34. 权利要求32的方法,其中所述非LCST化合物选自钠、钾、钙和锌的硬脂酸盐或棕榈酸盐。
35. 权利要求32的方法,其中所述水性介质包含100ppm或更少的非LCST化合物。
36. 权利要求32的方法,其中所述水性介质包含50ppm或更少的非LCST化合物。
37. 权利要求32的方法,其中所述水性介质包含30ppm或更少的非LCST化合物。
38. 权利要求32的方法,其中所述水性介质包含10ppm或更少的非LCST化合物。
39. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含0至5,000ppm且排除0ppm的单价或多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。
40. 权利要求39的方法,其中所述水性介质包含0至2,000ppm且排除0ppm的单价或多价金属离子的羧酸盐。
41. 权利要求39的方法,其中所述水性介质包含10至1,000ppm的单价或多价金属离子的羧酸盐。
42. 权利要求39的方法,其中所述水性介质包含50至800ppm的单价或多价金属离子的羧酸盐。
43. 权利要求39的方法,其中所述水性介质包含100至600ppm的单价或多价金属离子的羧酸盐。
44. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含0至5,000ppm且排除0ppm的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。
45. 权利要求44的方法,其中所述水性介质包含0至2,000ppm且排除0ppm的多价金属离子的羧酸盐。
46. 权利要求44的方法,其中所述水性介质包含10至1,000ppm的多价金属离子的羧酸盐。
47. 权利要求44的方法,其中所述水性介质包含50至800ppm的多价金属离子的羧酸盐。
48. 权利要求44的方法,其中所述水性介质包含100至600ppm的多价金属离子的羧酸盐。
49. 权利要求1或7的方法,其中在所述水性介质中单价或多价金属离子的硬脂酸盐、棕榈酸盐和油酸盐与LCST化合物的重量比为1:2至1:100。
50. 权利要求49的方法,其中在所述水性介质中单价或多价金属离子的硬脂酸盐、棕榈酸盐和油酸盐与LCST化合物的重量比为1:2至1:10。
51. 权利要求49的方法,其中在所述水性介质中单价或多价金属离子的硬脂酸盐、棕榈

酸盐和油酸盐与LCST化合物的重量比为1:5至1:10。

52. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含550ppm或更少的金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

53. 权利要求52的方法,其中所述水性介质包含400ppm或更少的金属离子的羧酸盐。

54. 权利要求52的方法,其中所述水性介质包含300ppm或更少的金属离子的羧酸盐。

55. 权利要求52的方法,其中所述水性介质包含250ppm或更少的金属离子的羧酸盐。

56. 权利要求52的方法,其中所述水性介质包含150ppm或更少的金属离子的羧酸盐。

57. 权利要求52的方法,其中所述水性介质包含100ppm或更少的金属离子的羧酸盐。

58. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含550ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

59. 权利要求58的方法,其中所述水性介质包含400ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

60. 权利要求58的方法,其中所述水性介质包含300ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

61. 权利要求58的方法,其中所述水性介质包含250ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

62. 权利要求58的方法,其中所述水性介质包含150ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

63. 权利要求58的方法,其中所述水性介质包含100ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

64. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含70ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

65. 权利要求64的方法,其中所述水性介质包含50ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

66. 权利要求64的方法,其中所述水性介质包含30ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

67. 权利要求64的方法,其中所述水性介质包含20ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

68. 权利要求64的方法,其中所述水性介质包含10ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

69. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含25ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

70. 权利要求69的方法,其中所述水性介质包含10ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

71. 权利要求70的方法,其中所述水性介质包含8ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

72. 权利要求70的方法,其中所述水性介质包含7ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

73. 权利要求70的方法,其中所述水性介质包含5ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

74. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含550ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述羧酸选自

具有6至30个碳原子的羧酸。

75. 权利要求74的方法,其中所述水性介质包含400ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

76. 权利要求74的方法,其中所述水性介质包含300ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

77. 权利要求74的方法,其中所述水性介质包含250ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

78. 权利要求74的方法,其中所述水性介质包含150ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

79. 权利要求74的方法,其中所述水性介质包含100ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

80. 权利要求74的方法,其中所述羧酸选自具有8至24个碳原子的羧酸。

81. 权利要求74的方法,其中所述羧酸选自具有12至18个碳原子的羧酸。

82. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含70ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子的羧酸。

83. 权利要求82的方法,其中所述水性介质包含50ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

84. 权利要求82的方法,其中所述水性介质包含30ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

85. 权利要求82的方法,其中所述水性介质包含20ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

86. 权利要求82的方法,其中所述水性介质包含10ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

87. 权利要求82的方法,其中所述羧酸选自具有8至24个碳原子的羧酸。

88. 权利要求82的方法,其中所述羧酸选自具有12至18个碳原子的羧酸。

89. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含25ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子的羧酸。

90. 权利要求89的方法,其中所述水性介质包含10ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

91. 权利要求89的方法,其中所述水性介质包含8ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

92. 权利要求89的方法,其中所述水性介质包含7ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

93. 权利要求89的方法,其中所述水性介质包含5ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐。

94. 权利要求89的方法,其中所述羧酸选自具有8至24个碳原子的羧酸。

95. 权利要求89的方法,其中所述羧酸选自具有12至18个碳原子的羧酸。

96. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质不含多价金属离子的羧酸盐,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子的羧酸。

97. 权利要求96的方法,其中所述羧酸选自具有8至24个碳原子的羧酸。

98. 权利要求96的方法,其中所述羧酸选自具有12至18个碳原子的羧酸。
99. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含100ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。
100. 权利要求99的方法,其中所述水性介质包含50ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐。
101. 权利要求99的方法,其中所述水性介质包含20ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐。
102. 权利要求99的方法,其中所述水性介质包含15ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐。
103. 权利要求99的方法,其中所述水性介质包含10ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐。
104. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质另外地或可选地包含100ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子的羧酸。
105. 权利要求104的方法,其中所述水性介质包含50ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐。
106. 权利要求104的方法,其中所述水性介质包含30ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐。
107. 权利要求104的方法,其中所述水性介质包含20ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐。
108. 权利要求104的方法,其中所述水性介质包含10ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐。
109. 权利要求104的方法,其中所述水性介质包含5ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐。
110. 权利要求104的方法,其中所述单价金属离子的羧酸盐为硬脂酸钠、棕榈酸钠和油酸钠以及硬脂酸钾、棕榈酸钾和油酸钾。
111. 权利要求104的方法,其中所述羧酸选自具有8至24个碳原子的羧酸。
112. 权利要求104的方法,其中所述羧酸选自具有12至18个碳原子的羧酸。
113. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质不含单价金属离子的羧酸盐,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子的羧酸。
114. 权利要求113的方法,其中所述羧酸选自具有8至24个碳原子的羧酸。
115. 权利要求113的方法,其中所述羧酸选自具有12至18个碳原子的羧酸。
116. 权利要求74的方法,其中所述羧酸选自单羧酸。
117. 权利要求116的方法,其中所述羧酸选自饱和单羧酸。
118. 权利要求116的方法,其中所述羧酸选自棕榈酸或硬脂酸。
119. 权利要求82的方法,其中所述羧酸选自单羧酸。
120. 权利要求119的方法,其中所述羧酸选自饱和单羧酸。
121. 权利要求119的方法,其中所述羧酸选自棕榈酸或硬脂酸。
122. 权利要求89的方法,其中所述羧酸选自单羧酸。

123. 权利要求122的方法,其中所述羧酸选自饱和单羧酸。
124. 权利要求122的方法,其中所述羧酸选自棕榈酸或硬脂酸。
125. 权利要求96的方法,其中所述羧酸选自单羧酸。
126. 权利要求125的方法,其中所述羧酸选自饱和单羧酸。
127. 权利要求125的方法,其中所述羧酸选自棕榈酸或硬脂酸。
128. 权利要求99的方法,其中所述羧酸选自单羧酸。
129. 权利要求128的方法,其中所述羧酸选自饱和单羧酸。
130. 权利要求128的方法,其中所述羧酸选自棕榈酸或硬脂酸。
131. 权利要求104的方法,其中所述羧酸选自单羧酸。
132. 权利要求131的方法,其中所述羧酸选自饱和单羧酸。
133. 权利要求131的方法,其中所述羧酸选自棕榈酸或硬脂酸。
134. 权利要求113的方法,其中所述羧酸选自单羧酸。
135. 权利要求134的方法,其中所述羧酸选自饱和单羧酸。
136. 权利要求134的方法,其中所述羧酸选自棕榈酸或硬脂酸。
137. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含500ppm或更少的层状矿物,相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。
138. 权利要求137的方法,其中所述水性介质包含200ppm或更少的层状矿物。
139. 权利要求137的方法,其中所述水性介质包含100ppm或更少的层状矿物。
140. 权利要求137的方法,其中所述水性介质包含50ppm或更少的层状矿物。
141. 权利要求137的方法,其中所述水性介质包含20ppm或更少的层状矿物。
142. 权利要求137的方法,其中所述水性介质不包含层状矿物。
143. 权利要求137的方法,其中所述层状矿物为滑石。
144. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质不包含除LCST化合物之外的分散剂、乳化剂或抗附聚剂。
145. 权利要求1或7的方法,其中聚异丁烯颗粒为任何形式和稠度的离散颗粒。
146. 权利要求145的方法,其中所述离散颗粒的粒度在0.05mm和25mm之间。
147. 权利要求145的方法,其中所述离散颗粒的粒度在0.1和20mm之间。
148. 权利要求1或7的方法,其中聚异丁烯颗粒的重均粒度为0.3至10.0mm。
149. 权利要求1或7的方法,其中如通过筛分所测定的,90重量%或更多的聚异丁烯颗粒的尺寸在12.50mm和1.6mm之间,并且80重量%或更多的聚异丁烯颗粒的尺寸在8.00mm和3.35mm之间。
150. 权利要求1或7的方法,其中所述水性介质包含1至2,000ppm的抗氧化剂和/或稳定剂,相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中抗氧化剂和稳定剂为2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸、3,5-二(叔)丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯、叔丁基-4-羟基苯甲醚、2-(1,1-二甲基)-1,4-苯二酚、三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯、二辛基二苯基胺、对甲酚和二环戊二烯的丁基化产物或2,4,6-三叔丁基苯酚、2,4,6-三异丁基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、2,4-二丁基-6-乙基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基羟基甲苯(BHT)、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、4-

叔丁基-2,6-二甲基苯酚、4-叔丁基-2,6-二环戊基苯酚、4-叔丁基-2,6-二异丙基苯酚、4,6-二叔丁基-2-甲基苯酚、6-叔丁基-2,4-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-3-甲基苯酚、4-羟基甲基-2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-苯基苯酚和2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚、2,2'-亚乙基-双[4,6-二叔丁基苯酚]、2,2'-亚乙基-双[6-叔丁基-4-异丁基苯酚]、2,2'-异亚丁基-双[4,6-二甲基-苯酚]、2,2'-亚甲基-双[4,6-二叔丁基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基-双[4-甲基-6-环己基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[4-甲基-6-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-(α,α' -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-环己基-4-甲基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-叔丁基-4-乙基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-叔丁基-4-甲基苯酚]、4,4'-亚丁基-双[2-叔丁基-5-甲基苯酚]、4,4'-亚甲基-双[2,6-二叔丁基苯酚]、4,4'-亚甲基-双[6-叔丁基-2-甲基苯酚]、4,4'-异亚丙基-联苯酚、4,4'-亚癸基-双酚、4,4'-亚十二烷基-双酚、4,4'-(1-甲基亚辛基)双酚、4,4'-亚环己基-双(2-甲基苯酚)、4,4'-亚环己基双酚和季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸]。

151. 权利要求150的方法,其中所述水性介质包含50至1,000ppm的抗氧化剂和/或稳定剂。

152. 权利要求150的方法,其中所述水性介质包含80至500ppm的抗氧化剂和/或稳定剂。

153. 权利要求1或7的方法,其中所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在100至3,000kg/mol 的范围内,或所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在3,001至10,000kg/mol的范围内。

154. 权利要求153的方法,其中所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在250至3,000kg/mol的范围内。

155. 权利要求153的方法,其中所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在100至2,000kg/mol的范围内。

156. 权利要求153的方法,其中所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在200至2,000kg/mol的范围内。

157. 权利要求153的方法,其中所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在350至1,800kg/mol的范围内。

158. 权利要求153的方法,其中所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在400至1500kg/mol的范围内。

159. 权利要求153的方法,其中所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在700至1300kg/mol。

160. 权利要求153的方法,其中所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在2,001至3,000kg/mol 的范围内。

161. 权利要求1或7的方法,其中所述聚异丁烯的数均分子量(M_n) 在5-1100kg/mol的范围内。

162. 权利要求161的方法,其中所述聚异丁烯的数均分子量(M_n) 在80至500kg/mol的范围内。

163. 权利要求1或7的方法,其中聚异丁烯具有的聚异丁烯的多分散性在1.1至6.0的范围内,所述多分散性由通过凝胶渗透色谱法测定的重均分子量与数均分子量的比值测出。

164. 权利要求163的方法,其中聚异丁烯具有的聚异丁烯的多分散性在3.0至5.5的范

围内。

165. 权利要求1或7的方法,其中所述聚异丁烯的门尼粘度为至少10,其中门尼粘度根据如下条件测得:ML 125°C1+8,ASTM D 1646-7,2012。

166. 权利要求165的方法,其中所述聚异丁烯的门尼粘度为10至80,其中门尼粘度根据如下条件测得:ML 125°C1+8,ASTM D 1646。

167. 权利要求165的方法,其中所述聚异丁烯的门尼粘度为20至80,其中门尼粘度根据如下条件测得:ML 125°C1+8,ASTM D 1646。

168. 权利要求165的方法,其中所述聚异丁烯的门尼粘度为25至60,其中门尼粘度根据如下条件测得:ML 125°C1+8,ASTM D 1646。

169. 权利要求1或7的方法,其中所述有机介质通过至少包括以下步骤的方法获得:

a) 提供包含有机稀释剂和异丁烯的反应介质

b) 使所述反应介质内的异丁烯在引发剂体系或催化剂的存在下聚合,以形成包含所述聚异丁烯、有机稀释剂和任选的残余异丁烯的有机介质。

170. 权利要求169的方法,其中所述异丁烯存在于反应介质中的量为0.01重量%至80重量%。

171. 权利要求170的方法,其中所述异丁烯存在于反应介质中的量为0.1重量%至65重量%。

172. 权利要求170的方法,其中所述异丁烯存在于反应介质中的量为10.0重量%至65.0重量%。

173. 权利要求170的方法,其中所述异丁烯存在于反应介质中的量为25.0重量%至65.0重量%。

174. 权利要求169的方法,其中所述有机稀释剂为氢氟烃;或由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为1至40的整数,其中y和z为整数且至少为1;或烷烃。

175. 权利要求174的方法,其中所述有机稀释剂为由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为1至30的整数,其中y和z为整数且至少为1。

176. 权利要求174的方法,其中所述有机稀释剂为由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为1至20的整数,其中y和z为整数且至少为1。

177. 权利要求174的方法,其中所述有机稀释剂为由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为1至10的整数,其中y和z为整数且至少为1。

178. 权利要求174的方法,其中所述有机稀释剂为由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为1至6的整数,其中y和z为整数且至少为1。

179. 权利要求174的方法,其中所述有机稀释剂为由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为2至20的整数,其中y和z为整数且至少为1。

180. 权利要求174的方法,其中所述有机稀释剂为由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为3至10的整数,其中y和z为整数且至少为1。

181. 权利要求174的方法,其中所述有机稀释剂为由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为3至6的整数,其中y和z为整数且至少为1。

182. 权利要求174的方法,其中所述有机稀释剂为由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为1至3的整数,其中y和z为整数且至少为1。

183. 权利要求174的方法,其中所述烷烃选自:丙烷、异丁烷、戊烷、甲基环戊烷、异己烷、3-甲基戊烷、2-甲基丁烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、3-乙基戊烷、2,2-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、3,3-二甲基戊烷、2-甲基庚烷、3-乙基己烷、2,5-二甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷、辛烷、庚烷、丁烷、乙烷、甲烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、己烷、甲基环己烷、环丙烷、环丁烷、环戊烷、甲基环戊烷、1,1-二甲基环戊烷、顺式-1,2-二甲基环戊烷、反式-1,2-二甲基环戊烷、反式-1,3-二甲基-环戊烷、乙基环戊烷、环己烷、甲基环己烷以及上述稀释剂的混合物。

184. 权利要求169的方法,其中步骤b)的聚合以淤浆聚合或溶液聚合的方式进行。

185. 权利要求184的方法,其中步骤b)的聚合以淤浆聚合的方式进行,并且80%的在淤浆聚合过程中获得的颗粒的尺寸为0.1至800 μm 。

186. 权利要求185的方法,其中80%的在淤浆聚合过程中获得的颗粒的尺寸为0.25至500 μm 。

187. 权利要求1或7的方法,其中50重量%或更多的聚异丁烯颗粒的粒度在3.35mm和8.00mm之间。

188. 权利要求187的方法,其中60重量%或更多的聚异丁烯颗粒的粒度在3.35mm和8.00mm之间。

189. 权利要求187的方法,其中70重量%或更多的聚异丁烯颗粒的粒度在3.35mm和8.00mm之间。

190. 权利要求187的方法,其中80重量%或更多的聚异丁烯颗粒的粒度在3.35mm和8.00mm之间。

191. 权利要求1或7的方法,其中在具有6个筛孔为19.00mm、12.50mm、8.00mm、6.30mm、3.35mm和1.60mm的筛的筛分实验中,发现50重量%或更多的聚异丁烯颗粒在8.00mm和3.35mm之间的筛中。

192. 权利要求191的方法,其中发现60重量%或更多的聚异丁烯颗粒在8.00mm和3.35mm之间的筛中。

193. 权利要求191的方法,其中发现70重量%或更多的聚异丁烯颗粒在8.00mm和3.35mm之间的筛中。

194. 权利要求191的方法,其中发现80重量%或更多的聚异丁烯颗粒在8.00mm和3.35mm之间的筛中。

195. 权利要求191的方法,其中发现90重量%或更多的聚异丁烯颗粒在8.00mm和3.35mm之间的筛中。

196. 权利要求1或7的方法,其中稀释剂的除去在0.1s至30s的时间范围内进行。

197. 权利要求196的方法,其中稀释剂的除去在0.5至10s内进行。

198. 权利要求1或7的方法,其中在0.1s至30s的时间范围内进行有机稀释剂的除去,使得水性淤浆包含小于10重量%的有机稀释剂,以包含在所得水性淤浆的聚异丁烯颗粒中的聚异丁烯计算。

199. 权利要求198的方法,其中进行有机稀释剂的除去,使得水性淤浆包含小于7重量%的有机稀释剂,以包含在所得水性淤浆的聚异丁烯颗粒中的聚异丁烯计算。

200. 权利要求198的方法,其中进行有机稀释剂的除去,使得水性淤浆包含小于5重

量%的有机稀释剂,以包含在所得水性淤浆的聚异丁烯颗粒中的聚异丁烯计算。

201. 权利要求198的方法,其中进行有机稀释剂的除去,使得水性淤浆包含小于3重量%的有机稀释剂,以包含在所得水性淤浆的聚异丁烯颗粒中的聚异丁烯计算。

202. 权利要求198的方法,其中进行有机稀释剂的除去,使得水性淤浆包含小于1重量%的有机稀释剂,以包含在所得水性淤浆的聚异丁烯颗粒中的聚异丁烯计算。

203. 权利要求198的方法,其中在0.5至10s内进行有机稀释剂的除去。

204. 权利要求169的方法,其中步骤b)分批进行或连续进行。

205. 权利要求204的方法,其中步骤b)连续进行。

206. 权利要求169的方法,其中在步骤b)中使用至少一种用于所述引发剂体系的控制剂。

207. 权利要求206的方法,其中所述至少一种控制剂包含乙烯、单取代或二取代的 C_3 - C_{20} 单烯,使用量为0.01至20重量%,基于步骤a)中所使用的单体计算。

208. 权利要求207的方法,其中所述至少一种控制剂包含单取代的 C_3 - C_{20} 单烯。

209. 权利要求207的方法,其中所述至少一种控制剂包含 $(C_3-C_{20})-1$ -烯。

210. 权利要求207的方法,其中所述至少一种控制剂包含1-丁烯。

211. 权利要求207的方法,其中所述至少一种控制剂的使用量为0.2至15重量%。

212. 权利要求207的方法,其中所述至少一种控制剂的使用量为1至15重量%。

213. 权利要求206或207的方法,其中所述至少一种控制剂包含二异丁烯,包含的量为0.001至3重量%,基于步骤a)中所使用的单体计算。

214. 权利要求213的方法,其中所述至少一种控制剂包含的量为0.01至2重量%。

215. 权利要求213的方法,其中所述至少一种控制剂包含的量为0.01至1.5重量%。

216. 权利要求169的方法,其中所述引发剂包含三氯化铝,异丁烯与三氯化铝的重量比为500至20000。

217. 权利要求216的方法,其中异丁烯与三氯化铝的重量比为1500至10000。

218. 权利要求216的方法,其中使用水和/或醇作为质子源,使用的量为0.05至2.0摩尔水/摩尔三氯化铝中的铝。

219. 权利要求218的方法,其中使用水作为质子源。

220. 权利要求218的方法,其中质子源使用的量为0.1至1.2摩尔水/摩尔三氯化铝中的铝。

221. 权利要求169的方法,其中步骤a)的温度为10至100℃。

222. 权利要求221的方法,其中步骤a)的温度为50至100℃。

223. 权利要求221的方法,其中步骤a)的温度为60至95℃。

224. 权利要求221的方法,其中步骤a)的温度为75至95℃。

225. 权利要求1或7的方法,其中LCST化合物选自甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素或其组合。

226. 权利要求225的方法,其中所述纤维素的取代度为0.5至2.8。

227. 权利要求226的方法,其中所述纤维素的取代度为1.2至2.5。

228. 权利要求225的方法,其中LCST化合物的重均分子量为1500至3000000。

229. 权利要求228的方法,其中所述重均分子量为1500至2600000。

230. 权利要求1或7的方法,其中存在于步骤A)中使用的水性介质中的LCST化合物的量为1至20,000ppm,相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计。

231. 权利要求230的方法,其中存在于步骤A)中使用的水性介质中的LCST化合物的量为3至10,000ppm。

232. 权利要求230的方法,其中存在于步骤A)中使用的水性介质中的LCST化合物的量为5至5,000ppm。

233. 权利要求230的方法,其中存在于步骤A)中使用的水性介质中的LCST化合物的量为10至5,000ppm。

234. 权利要求1或7的方法,其中存在于步骤A)中使用的水性介质中的LCST化合物的量为1至5,000ppm,相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计。

235. 权利要求234的方法,其中存在于步骤A)中使用的水性介质中的LCST化合物的量为3至1,000ppm。

236. 权利要求234的方法,其中存在于步骤A)中使用的水性介质中的LCST化合物的量为5至500ppm。

237. 权利要求234的方法,其中存在于步骤A)中使用的水性介质中的LCST化合物的量为5至100ppm。

238. 权利要求1或7的方法,其中所述LCST化合物的分子量为至少1,500g/mol。

239. 权利要求238的方法,其中所述LCST化合物的分子量为至少2,500g/mol。

240. 权利要求238的方法,其中所述LCST化合物的分子量为至少4,000g/mol。

241. 权利要求169的方法,包括另一步骤,其中分离包含在水性淤浆中的聚异丁烯颗粒,以获得分离的聚异丁烯颗粒。

242. 权利要求169的方法,包括另一步骤,其中分离包含在所述水性淤浆中的聚异丁烯颗粒,以获得分离的聚异丁烯颗粒;以及包括另一步骤,其中干燥所述分离的聚异丁烯颗粒至挥发物的残余含量为7,000或更少。

243. 权利要求242的方法,其中干燥所述分离的聚异丁烯颗粒至挥发物的残余含量为5,000或更少。

244. 权利要求242的方法,其中干燥所述分离的聚异丁烯颗粒至挥发物的残余含量为4,000或更少。

245. 权利要求242的方法,其中干燥所述分离的聚异丁烯颗粒至挥发物的残余含量为2,000ppm或更少。

246. 权利要求242的方法,其中干燥所述分离的聚异丁烯颗粒至挥发物的残余含量为1,000ppm或更少。

247. 权利要求1或7的方法,包括作为另一步骤的下述过程:使所述聚异丁烯颗粒成形,以获得成形制品。

248. 权利要求247的方法,其中所述成形制品为包。

249. 权利要求1或7的方法,包括作为另一步骤的下述过程:使所述聚异丁烯颗粒成形,以获得再成形的聚异丁烯颗粒。

250. 权利要求249的方法,其中所述再成形的聚异丁烯颗粒为丸粒。

251. 根据权利要求1至250中任一项的方法获得的水性淤浆。

252. 根据权利要求241或242的方法获得的聚异丁烯颗粒,所述聚异丁烯颗粒包含1ppm至5,000ppm的至少一种LCST化合物。

253. 根据权利要求249的方法获得的再成形的聚异丁烯颗粒,所述再成形的聚异丁烯颗粒包含1ppm至5,000ppm的至少一种LCST化合物。

254. 聚异丁烯组合物,其包含

I) 96.0重量%或更多的聚异丁烯

II) 0至3.0重量%的

• 单价或多价金属离子的羧酸盐

III) 1ppm至5,000ppm的至少一种LCST化合物,至少一种LCST化合物选自烷基纤维素、羟烷基纤维素、羟烷基烷基纤维素和羧烷基纤维素。

255. 权利要求254的聚异丁烯组合物,其中所述聚异丁烯组合物是聚异丁烯颗粒和再成形的聚异丁烯颗粒。

256. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含I) 97.0重量%或更多的聚异丁烯。

257. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含I) 98.0重量%或更多的聚异丁烯。

258. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含I) 99.0重量%或更多的聚异丁烯。

259. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含I) 99.2重量%或更多的聚异丁烯。

260. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含I) 99.5重量%或更多的聚异丁烯。

261. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含II) 0至2.5重量%的单价或多价金属离子的羧酸盐。

262. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含II) 0至1.0重量%的单价或多价金属离子的羧酸盐。

263. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含II) 0至0.40重量%的单价或多价金属离子的羧酸盐。

264. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含II) 多价金属离子的硬脂酸盐和棕榈酸盐。

265. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含II) 钙和锌的硬脂酸盐和棕榈酸盐。

266. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含III) 1ppm至2,000ppm的至少一种LCST化合物。

267. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含III) 5至1,000ppm的至少一种LCST化合物。

268. 权利要求254的聚异丁烯组合物,包含III) 5至500ppm的至少一种LCST化合物。

269. 聚异丁烯组合物,包含98.5重量%或更多的聚异丁烯,并且其根据ASTM D5667测定的灰分含量为0.2重量%或更少,

所述聚异丁烯组合物还包含1ppm至5,000ppm至少一种LCST化合物,至少一种LCST化合物选自烷基纤维素、羟烷基纤维素、羟烷基烷基纤维素和羧烷基纤维素。

270. 权利要求269的聚异丁烯组合物,其中所述聚异丁烯组合物是聚异丁烯颗粒和再成形的聚异丁烯颗粒。

271. 权利要求269的聚异丁烯组合物,包含98.8重量%或更多的聚异丁烯。

272. 权利要求269的聚异丁烯组合物,包含99.0重量%或更多的聚异丁烯。

273. 权利要求269的聚异丁烯组合物,包含99.2重量%或更多的聚异丁烯。

274. 权利要求269的聚异丁烯组合物,包含99.4重量%或更多的聚异丁烯。

275. 权利要求269的聚异丁烯组合物, 包含99.5重量%或更多的聚异丁烯。
276. 权利要求269的聚异丁烯组合物, 其根据ASTM D5667测量的灰分含量为0.1重量%或更少。
277. 权利要求269的聚异丁烯组合物, 其根据ASTM D5667测量的灰分含量为0.08重量%或更少。
278. 权利要求269的聚异丁烯组合物, 其根据ASTM D5667测量的灰分含量为0.05重量%或更少。
279. 权利要求269的聚异丁烯组合物, 包含1ppm至2,000ppm的至少一种LCST化合物。
280. 权利要求269的聚异丁烯组合物, 包含5至1,000ppm的至少一种LCST化合物。
281. 权利要求269的聚异丁烯组合物, 包含5至500ppm的至少一种LCST化合物。
282. 聚异丁烯组合物, 包含
- I) 100重量份的聚异丁烯
- II) 0.0001至0.5phr的至少一种LCST化合物, 至少一种LCST化合物选自烷基纤维素、羟烷基纤维素、羟烷基烷基纤维素和羧烷基纤维素, 以及
- III) 没有或0.0001至3.0phr的
- 单价或多价金属离子的羧酸盐
- 和
- IV) 没有或0.005至0.1phr的抗氧化剂, 和
- V) 0.005至0.5phr的挥发物, 所述挥发物在标准压力下的沸点为200°C或更低。
283. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 其中聚异丁烯组合物是聚异丁烯产品。
284. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 其中聚异丁烯组合物是聚异丁烯颗粒。
285. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 其中聚异丁烯组合物是再成形的聚异丁烯颗粒。
286. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含II) 0.0001至0.2phr的至少一种LCST化合物。
287. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含II) 0.0005至0.1phr的至少一种LCST化合物。
288. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含II) 0.0005至0.05phr的至少一种LCST化合物。
289. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含III) 没有或0.0001至2.0phr的单价或多价金属离子的羧酸盐。
290. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含III) 没有或0.0001至1.0phr的单价或多价金属离子的羧酸盐。
291. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含III) 没有或0.0001至0.5phr的单价或多价金属离子的羧酸盐。
292. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含III) 没有或0.0001至0.3phr的单价或多价金属离子的羧酸盐。
293. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含III) 没有或0.0001至0.2phr的单价或多价金属离子的羧酸盐。
294. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含III) 单价或多价金属离子的硬脂酸盐和棕

桐酸盐。

295. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含III) 硬脂酸钙、棕榈酸钙、硬脂酸锌或棕榈酸锌。

296. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含IV) 0.008至0.05phr的抗氧化剂。

297. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含IV) 0.03至0.07phr的抗氧化剂。

298. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含V) 0.01至0.3phr的挥发物。

299. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 包含V) 0.05至0.2phr的挥发物。

300. 权利要求282的聚异丁烯组合物, 其中组分I) 至V) 总计为100.00501至104.100000重量份, 且一起代表聚异丁烯组合物总重的99.80至100.00重量%。

301. 权利要求300的聚异丁烯组合物, 其中组分I) 至V) 总计100.01至103.00重量份。

302. 权利要求300的聚异丁烯组合物, 其中组分I) 至V) 总计100.10至101.50重量份。

303. 权利要求300的聚异丁烯组合物, 其中组分I) 至V) 总计100.10至100.80重量份。

304. 权利要求300的聚异丁烯组合物, 其中组分I) 至V) 一起代表聚异丁烯组合物总重的99.90至100.00重量%。

305. 权利要求300的聚异丁烯组合物, 其中组分I) 至V) 一起代表聚异丁烯组合物总重的99.95至100.00重量%。

306. 权利要求300的聚异丁烯组合物, 其中组分I) 至V) 一起代表聚异丁烯组合物总重的99.97至100.00重量%。

307. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的粘均分子量 (M_v) 在100至3,000kg/mol的范围内, 或所述聚异丁烯的粘均分子量 (M_v) 在3,001至10,000kg/mol的范围内。

308. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的粘均分子量 (M_v) 在250至3,000kg/mol的范围内。

309. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的粘均分子量 (M_v) 在100至2,000kg/mol的范围内。

310. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的粘均分子量 (M_v) 在200至2,000kg/mol的范围内。

311. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的粘均分子量 (M_v) 在350至1,800kg/mol的范围内。

312. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的粘均分子量 (M_v) 在400至1500kg/mol的范围内。

313. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的粘均分子量 (M_v) 在700至

1300kg/mol的范围内。

314. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的粘均分子量(M_v) 在2,001至3,000kg/mol的范围内。

315. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的多分散性在1.1至6.0的范围内, 所述多分散性由通过凝胶渗透色谱法测定的重均分子量与数均分子量的比值测出。

316. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的多分散性在3.0至5.5的范围内。

317. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的门尼粘度为至少10, 其中门尼粘度根据如下条件测得: ML 125°C1+8, ASTM D 1646-07, 2012。

318. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的门尼粘度为10至80, 其中门尼粘度根据如下条件测得: ML 125°C1+8, ASTM D 1646-07, 2012。

319. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的门尼粘度为20至80, 其中门尼粘度根据如下条件测得: ML 125°C1+8, ASTM D 1646-07, 2012。

320. 权利要求252的聚异丁烯颗粒, 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒或权利要求254至306中任一项的聚异丁烯组合物, 其中所述聚异丁烯的门尼粘度为25至60, 其中门尼粘度根据如下条件测得: ML 125°C1+8, ASTM D 1646-07, 2012。

321. 权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒, 其为成形制品, 或形成成形制品。

322. 权利要求321的再成形的聚异丁烯颗粒, 其中所述成形制品是包。

323. 权利要求321的再成形的聚异丁烯颗粒, 其为丸粒, 或形成丸粒。

324. 成形制品, 其通过使权利要求252的聚异丁烯颗粒或权利要求253的再成形的聚异丁烯颗粒成形而获得。

325. 权利要求324的成形制品, 其是丸粒或包。

326. 掺合物或混合物, 其通过掺合或混合权利要求252至325中任一项的聚异丁烯颗粒、再成形的聚异丁烯颗粒或聚异丁烯组合物或成形制品而获得。

327. 权利要求252至325中任一项的聚异丁烯颗粒、再成形的聚异丁烯颗粒或聚异丁烯组合物或成形制品或权利要求326的掺合物和混合物用于密封剂、涂料、胶粘剂和屋面材料的用途。

328. 密封剂、胶粘剂、涂料和屋面材料, 其由权利要求252至325中任一项的聚异丁烯颗粒、再成形的聚异丁烯颗粒或聚异丁烯组合物或成形制品或权利要求326的掺合物和混合物制成或包含这些材料。

用于聚异丁烯生产的新型抗附聚剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过LCST化合物来降低或防止聚异丁烯颗粒在水性介质中附聚的方法,以及由此获得的高纯异丁烯如聚异丁烯。本发明还涉及包含所述高纯异丁烯或由其得到的聚异丁烯产品。

背景技术

[0002] 橡胶、特别是包含衍生自异烯烃的重复单元的橡胶,在工业上通过碳阳离子聚合制备。特别重要的是聚异丁烯。

[0003] 异烯烃的碳阳离子聚合在机理上是复杂的。引发剂体系通常由两种组分构成:引发剂和路易斯酸助引发剂如经常用于大规模工业生产过程的三氯化铝。

[0004] 引发剂的实例包括质子源,例如卤化氢、醇、酚、羧酸和磺酸以及水。

[0005] 在引发步骤期间,异烯烃与路易斯酸和引发剂反应以产生碳正离子,在所谓的增长步骤中,所述碳正离子进一步与单体反应,形成新的碳正离子。

[0006] 单体的类型、稀释剂或溶剂的类型及其极性、聚合温度以及路易斯酸和引发剂的具体组合影响增长的化学过程并因此影响单体引入到生长的聚合物链。

[0007] 工业上已经普遍接受在氯甲烷作为稀释剂中广泛使用淤浆聚合法(slurry polymerization process)来生产丁基橡胶、聚异丁烯等。通常,所述聚合方法在低温下、一般低于-90℃下进行。出于多种原因而使用氯甲烷,所述原因包括其溶解单体和氯化铝催化剂但不溶解聚合物产物。氯甲烷还具有合适的凝固点和沸点,以分别允许低温聚合以及使聚合物和未反应的单体有效分离。在氯甲烷中的淤浆聚合法提供许多额外的优点,即与溶液聚合中通常最高达20重量%的聚合物浓度相比,在反应混合物中可获得最高达40重量%的聚合物浓度。获得可接受的相对低粘度的聚合物质,使得能够通过表面热交换更有效地除去聚合热。在氯甲烷中的淤浆聚合法用于生产高分子量聚异丁烯和异丁烯-异戊二烯丁基橡胶聚合物。

[0008] 在聚异丁烯淤浆聚合中,反应混合物通常包含聚异丁烯、稀释剂、残余单体和引发剂残余物。将此混合物以分批方式或以工业中更常见的连续方式转移至装有水的容器中,水中包含

[0009] • 抗附聚剂,其可为例如多价金属离子的脂肪酸盐,特别是硬脂酸钙或硬脂酸锌,以便形成并保存聚异丁烯橡胶颗粒,其更经常被称为“聚异丁烯橡胶团粒(polyisobutylene rubber crumb)”

[0010] • 以及任选但优选地,终止剂,其通常为氢氧化钠水溶液以中和引发剂残余物。

[0011] 容器中的水通常用蒸汽加热以除去并回收稀释剂和未反应的单体。

[0012] 由此,获得聚异丁烯颗粒的淤浆,然后对其进行脱水以分离聚异丁烯颗粒。然后,将所述聚异丁烯橡胶颗粒干燥、打包和包装以进行运输。

[0013] 抗附聚剂确保,在上述方法步骤中,聚异丁烯橡胶颗粒保持悬浮状态并表现出降低的附聚倾向。

[0014] 在不存在抗附聚剂的情况下,聚异丁烯天然的高粘附性将导致在生产用水中快速形成橡胶的非分散物质,堵塞生产。除了形成颗粒之外,必须加入足够的抗附聚剂以延迟所形成的聚异丁烯橡胶颗粒在汽提过程期间自然的附聚倾向——这导致该过程的结垢和堵塞。

[0015] 将抗附聚剂、特别是硬脂酸钙和硬脂酸锌用作物理-机械阻挡物,以限制聚异丁烯颗粒的紧密接触和粘附。

[0016] 这些抗附聚剂所需要的物理性质为:在水中具有非常低的溶解度,其在标准条件下通常低于20mg/升;足够的机械稳定性以维持有效的阻挡;以及随后与聚异丁烯进行处理和混合以允许精加工(finishing)和干燥的能力。

[0017] 单价或多价金属离子的脂肪酸盐(特别是钠、钾、钙或锌的硬脂酸盐或棕榈酸盐)的根本性缺点为达到足够的抗附聚效果所需的高负载。这是需要形成提供物理机械阻挡物的连续表面涂层的结果。在这些高水平的抗附聚剂负载下,所得聚合物的浊度、光学外观和高灰分含量的问题在随后的应用如密封剂和胶粘剂中成为问题。

[0018] 在有机溶液或淤浆中,聚合后或后聚合改性后获得的多种其他聚异丁烯通常进行水性后处理,其中也存在相同的问题。

[0019] 因此,仍需要提供在水性介质中制备聚异丁烯的方法,所述聚异丁烯具有降低的或低的附聚倾向。

发明内容

[0020] 根据本发明的一个方面,提供一种制备包含多个悬浮于其中的聚异丁烯颗粒的水性淤浆的方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0021] A) 使有机介质与水性介质接触,

[0022] 所述有机介质包含

[0023] i) 聚异丁烯,和

[0024] ii) 有机稀释剂,

[0025] 所述水性介质包含至少一种LCST化合物,所述LCST化合物的浊点为0至100℃,优选5至100℃,更优选15至80℃且甚至更优选20至70℃,和

[0026] 至少部分地除去所述有机稀释剂,以获得含有聚异丁烯颗粒的水性淤浆。

[0027] 在本发明的另一个方面,提供一种制备包含多个悬浮于其中的聚异丁烯颗粒的水性淤浆的方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0028] A) 使有机介质与水性介质接触,

[0029] 所述有机介质包含

[0030] i) 聚异丁烯,和

[0031] ii) 有机稀释剂,

[0032] 所述水性介质包含至少一种选自以下的化合物:烷基纤维素、羟烷基纤维素、羟烷基纤维素和羧烷基纤维素,优选烷基纤维素、羟烷基纤维素和羟烷基烷基纤维素,和

[0033] 至少部分地除去所述有机稀释剂,以获得含有聚异丁烯颗粒的水性淤浆。

具体实施方式

[0034] 本发明还包括如下文所公开的优选实施方案、范围参数彼此之间或与公开的最宽范围或参数的所有组合。

[0035] 在一个实施方案中,包含聚异丁烯和有机稀释剂的有机介质由聚合反应获得。

[0036] 在包含聚异丁烯和有机稀释剂的有机介质由聚合反应获得的情况下,所述介质还可包含聚合反应的残余异丁烯。

[0037] 水性介质还可包含非LCST化合物,其中所述非LCST化合物:

[0038] • 选自离子型或非离子型表面活性剂、乳化剂和抗附聚剂,或在另一个实施方案中为

[0039] • 单价或多价金属离子的盐,或在另一个实施方案中为

[0040] • 单价或多价金属离子的硬脂酸盐或棕榈酸盐,或在另一个实施方案中为

[0041] • 钠、钾、钙和锌的硬脂酸盐或棕榈酸盐。

[0042] 因此,在一个实施方案中,水性介质包含20,000ppm或更少、优选10,000ppm或更少、更优选8,000ppm或更少、甚至更优选5,000ppm或更少且还甚至更优选2,000ppm或更少的非LCST化合物,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,包含1,000ppm或更少的非LCST化合物,其中所述非LCST化合物选自上述的四组且优选相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0043] 在另一个实施方案中,水性介质包含500ppm或更少、优选100ppm或更少、更优选50ppm或更少、甚至更优选30ppm或更少且还甚至更优选10ppm或更少的非LCST化合物,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,包含1,000ppm或更少的非LCST化合物,其中所述非LCST化合物选自以上四组且优选相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0044] 在另一个实施方案中,水性介质基本上不含非LCST化合物。

[0045] 如果没有另外明确说明,ppm指重量份/百万。

[0046] 在一个实施方案中,水性介质包含0至5,000ppm、优选0至2,000ppm、更优选10至1,000ppm、甚至更优选50至800ppm且还甚至更优选100至600ppm的单价或多价金属离子的盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0047] 在另一个实施方案中,水性介质包含0至5,000ppm、优选0至2,000ppm、更优选10至1,000ppm、甚至更优选50至800ppm且还甚至更优选100至600ppm的多价金属离子的盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0048] 在另一个实施方案中,在水性介质中,单价和多价金属离子的硬脂酸盐、棕榈酸盐和油酸盐(如果存在)与LCST化合物的重量比为1:2至1:100,优选1:2至1:10且更优选1:5至1:10。

[0049] 在一个实施方案中,水性介质包含550ppm或更少、优选400ppm或更少、更优选300ppm或更少、甚至更优选250ppm或更少且还甚至更优选150ppm或更少的金属离子的盐,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,包含100ppm或更少的金属离子的盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0050] 在又一个实施方案中,水性介质包含550ppm或更少、优选400ppm或更少、更优选300ppm或更少、甚至更优选250ppm或更少且还甚至更优选150ppm或更少的多价金属离子的盐,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,包含100ppm或更少的多价金属离子的盐,以其

金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0051] 在一个实施方案中,水性介质包含8,000ppm或更少、优选5,000ppm或更少、更优选2,000ppm或更少、还甚至更优选1,000ppm或更少的非离子型表面活性剂,在另一个实施方案中,包含优选500ppm或更少、更优选100ppm或更少且甚至更优选15ppm或更少且还甚至更优选没有或1ppm至10ppm的非离子型表面活性剂,所述非离子型表面活性剂为非LCST化合物,其选自离子型或非离子型表面活性剂、乳化剂和抗附聚剂,且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计。

[0052] 如在本文中所使用的LCST化合物为这样的化合物,其在较低温度下可溶于液体介质但在特定温度——所谓的低临界溶解温度或LCST温度——以上从液体介质中沉淀出来。该过程是可逆的,因此该体系在冷却时又变均匀。冷却时溶液澄清的温度被称为浊点(参见2006年9月的德国标准规范(German standard specification) DIN EN 1890)。该温度对于特定物质和特定方法是特有的。

[0053] 取决于通常包含亲水基团和疏水基团的LCST化合物的性质,浊点的测定可要求如2006年9月的DIN EN 1890中所述的不同条件。虽然最初开发该DIN用于通过环氧乙烷缩合获得的非离子表面活性剂,但该方法同样也允许各种LCST化合物的浊点的测定。然而,发现适合的条件有助于更容易地测定结构不同的化合物的浊点。

[0054] 因此,如本文中所用的术语LCST化合物包括所有的化合物,其中其0至100℃、优选5至100℃、更优选15至80℃且甚至更优选20至80℃的浊点可通过以下方法中的至少一种测定:

[0055] 1) 2006年9月的DIN EN 1890,方法A

[0056] 2) 2006年9月的DIN EN 1890,方法C

[0057] 3) 2006年9月的DIN EN 1890,方法E

[0058] 4) 2006年9月的DIN EN 1890,方法A,其中所测试的化合物的量从1g/100ml蒸馏水减少到0.05g/100ml蒸馏水

[0059] 5) 2006年9月的DIN EN 1890,方法A,其中所测试的化合物的量从1g/100ml蒸馏水减少到0.2g/100ml蒸馏水。

[0060] 在另一个实施方案中,上文所示的浊点可通过方法1)、2)或4)中的至少一种确定。

[0061] 在一个优选的实施方案中,LCST化合物为其浊点可通过方法1)、3)或4)中的至少一种确定的LCST化合物。最优选方法4)。

[0062] 因此,非LCST化合物为没有浊点或浊点在如上文所定义的范围之外的那些化合物。对本领域的技术人员显而易见且由各种市售产品已知的是,上述不同的方法可导致稍微不同的浊点。然而,每种方法的测量在其误差的固有范围内是一致和可再现的,只要用以上方法中的至少一种,发现浊点在上文所述的范围内,本发明的一般原理不受对于相同的化合物所测定的不同LCST温度的影响。

[0063] 为了清楚起见,应提及的是,金属离子、特别是多价金属离子如源自步骤b)中使用的引发剂体系的铝,不包含在存在于步骤A)中使用的水性介质中的金属离子的计算中。

[0064] 在另一个实施方案中,水性介质包含70ppm或更少、优选50ppm或更少、更优选30ppm或更少且甚至更优选20ppm或更少且还甚至更优选10ppm或更少的多价金属离子的盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0065] 在又一个实施方案中,水性介质包含25ppm或更少、优选10ppm或更少、更优选8ppm或更少且甚至更优选7ppm或更少且还甚至更优选5ppm或更少的多价金属离子的盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0066] 在另一个实施方案中,水性介质包含550ppm或更少、优选400ppm或更少、更优选300ppm或更少、甚至更优选250ppm或更少且还甚至更优选150ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,包含100ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子、优选8至24个碳原子、更优选12至18个碳原子的羧酸。在一个实施方案中,这样的羧酸选自单羧酸。在另一个实施方案中,这样的羧酸选自饱和单羧酸如硬脂酸。

[0067] 下列实施例示出是怎样进行计算的。

[0068] 硬脂酸钙($C_{36}H_{70}CaO_4$)的分子量为607.04g/mol。钙金属的原子量为40.08g/mol。为了提供例如1kg的包含550ppm多价金属离子的盐(硬脂酸钙)(以其金属含量(钙)且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算)的水性介质,其足以由包含10g聚异丁烯的有机介质形成淤浆,所述水性介质必须包含 $(607.04/40.08) \times (10g \text{ 的 } 550ppm) = 83mg$ 硬脂酸钙或相对于聚异丁烯计0.83重量%硬脂酸钙或相对于水性介质计83ppm硬脂酸钙。在这种情况下,水性介质与存在于有机介质中的聚异丁烯的重量比为100:1。

[0069] 在又一个实施方案中,水性介质包含70ppm或更少、优选50ppm或更少、更优选30ppm或更少且甚至更优选20ppm或更少且还甚至更优选10ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子、优选8至24个碳原子、更优选12至18个碳原子的羧酸。在一个实施方案中,这样的羧酸选自单羧酸和二羧酸,优选二羧酸。在另一个实施方案中,这样的羧酸选自饱和单羧酸如棕榈酸或硬脂酸。羧酸、优选单羧酸可以是饱和或不饱和的,优选饱和的。不饱和和单羧酸的实例为油酸、反油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸和桐酸。

[0070] 二羧酸的实例为2-烯基取代的琥珀酸,如十二烯基琥珀酸和聚异丁烯基琥珀酸,其中聚异丁烯基残基带有12至50个碳原子。

[0071] 在又一个实施方案中,水性介质包含25ppm或更少、优选10ppm或更少、更优选8ppm或更少且甚至更优选7ppm或更少且还甚至更优选5ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子、优选8至24个碳原子、更优选12至18个碳原子的羧酸。在一个实施方案中,这样的羧酸选自单羧酸。在另一个实施方案中,这样的羧酸选自饱和单羧酸如硬脂酸。

[0072] 在一个实施方案中,水性介质不含多价金属离子的羧酸盐,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子、优选8至24个碳原子、更优选12至18个碳原子的羧酸。在一个实施方案中,这样的羧酸选自单羧酸。在另一个实施方案中,这样的羧酸选自饱和单羧酸如硬脂酸。

[0073] 在另一个实施方案中,水性介质包含100ppm或更少、优选50ppm或更少、更优选20ppm或更少且甚至更优选15ppm或更少且还甚至更优选10ppm或更少的单价金属离子的盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0074] 在另一个实施方案中,水性介质另外或可选地包含100ppm或更少、优选50ppm或更少、更优选30ppm或更少、甚至更优选20ppm或更少且还甚至更优选10ppm或更少的单价金属离子的羧酸盐,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,包含5ppm或更少的单价金属离子

的羧酸盐,所述单价金属离子的羧酸盐为例如硬脂酸钠、棕榈酸钠和油酸钠以及硬脂酸钾、棕榈酸钾和油酸钾,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子、优选8至24个碳原子、更优选12至18个碳原子的那些羧酸。在一个实施方案中,这样的羧酸选自单羧酸。在另一个实施方案中,这样的羧酸选自饱和和单羧酸如硬脂酸。羧酸的单价盐的实例包括硬脂酸钠、棕榈酸钠和油酸钠以及硬脂酸钾、棕榈酸钾和油酸钾。

[0075] 在一个实施方案中,水性介质不含单价金属离子的羧酸盐,其中所述羧酸选自具有6至30个碳原子、优选8至24个碳原子、更优选12至18个碳原子的那些羧酸。在一个实施方案中,这样的羧酸选自单羧酸。在另一个实施方案中,这样的羧酸选自饱和和单羧酸如棕榈酸或硬脂酸。

[0076] 在另一个实施方案中,水性介质包含0至5,000ppm、优选0至2,000ppm、更优选10至1,000ppm、甚至更优选50至800ppm且还甚至更优选100至600ppm的多价金属离子的碳酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0077] 在另一个实施方案中,水性介质包含550ppm或更少、优选400ppm或更少、更优选300ppm或更少、甚至更优选250ppm或更少且还甚至更优选150ppm或更少的多价金属离子的碳酸盐,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,包含100ppm或更少的多价金属离子的碳酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0078] 在又一个实施方案中,水性介质包含70ppm或更少、优选50ppm或更少、更优选30ppm或更少且甚至更优选20ppm或更少且还甚至更优选10ppm或更少的多价金属离子的碳酸盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0079] 特别地,多价金属离子的碳酸盐为碳酸镁和碳酸钙。

[0080] 特别地,术语多价金属离子包括二价碱土金属离子如镁、钙、锶和钡,优选镁和钙;第13族的三价金属离子如铝;第3至12族的多价金属离子,特别是二价金属离子锌。

[0081] 特别地,术语单价金属离子包括碱金属离子如锂、钠和钾。

[0082] 在另一个实施方案中,水性介质包含500ppm或更少、优选200ppm或更少、更优选100ppm或更少、甚至更优选50ppm或更少且还甚至更优选20ppm或更少的层状矿物,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,不包含层状矿物,所述层状矿物为例如滑石,相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0083] 在另一个实施方案中,水性介质包含500ppm或更少、优选200ppm或更少、更优选100ppm或更少、甚至更优选20ppm或更少且还甚至更优选10ppm或更少的除LCST化合物之外的分散剂、乳化剂或抗附聚剂,且在另一个还甚至更优选的实施方案中包含5ppm或更少且还甚至更优选不包含除LCST化合物之外的分散剂、乳化剂或抗附聚剂。术语“多”表示至少2、优选至少20、更优选至少100的整数。

[0084] 在一个实施方案中,表述“包含多个悬浮于其中的聚异丁烯颗粒的水性淤浆”表示这样的淤浆,其每升具有至少10个悬浮于其中的离散颗粒,优选每升至少20个离散颗粒,更优选每升至少50个离散颗粒且甚至更优选每升至少100个离散颗粒。

[0085] 术语聚异丁烯颗粒表示任何形式和稠度(consistency)的离散颗粒,在一个优选的实施方案中,所述离散颗粒的粒度在0.05mm和25mm之间,更优选在0.1和20mm之间。这些粒度在0.05mm和25mm之间的聚异丁烯颗粒通过在聚合反应中形成的初级颗粒的附聚形成。

在本发明的上下文中,这些聚异丁烯颗粒也可称为“团粒”或“次级颗粒(secondary particle)”。

[0086] 在一个实施方案中,聚异丁烯颗粒的重均粒度为约0.3至约10.0mm,优选约0.6至约10.0mm。

[0087] 对于聚异丁烯的实际工业生产,重要的是聚异丁烯颗粒(团粒)落入可预测的粒度分布内,因为在某种程度上基于该粒度选择工艺设备如泵和管道直径。因此,从聚异丁烯颗粒中提取残余溶剂和单体对于在特定粒度分布内的聚异丁烯颗粒更有效。太粗的聚异丁烯颗粒可能包含大量的残余烃,而太细的聚异丁烯颗粒可能具有更高的导致结垢的倾向。

[0088] 聚异丁烯颗粒的粒度分布可例如通过使用标准尺寸的筛的常规堆叠来测量,其中筛孔的尺寸从所述堆的顶部到底部减小。从水性淤浆中取聚异丁烯颗粒的样品并将其放置到顶部的筛上,然后手动或通过自动振荡器振荡所述堆。任选地,可以通过一次一个筛来手动处理聚异丁烯颗粒。一旦聚异丁烯颗粒按尺寸完成分离,即收集并称量每个筛中的团粒以确定聚异丁烯颗粒粒度分布,以重量%计。

[0089] 典型的筛分实验具有6个筛,其中筛孔为约19.00mm、约12.50mm、约8.00mm、约6.30mm、约3.35mm和约1.60mm。在一个典型的实施方案中,90重量%或更多的聚异丁烯颗粒将收集在约12.50mm和约1.60mm(包括)之间的筛上。在另一个实施方案中,50重量%或更多、60重量%或更多、70重量%或更多或80重量%或更多的聚异丁烯颗粒将收集在约8.00mm和约3.35mm(包括)之间的筛上。

[0090] 在一个实施方案中,聚异丁烯颗粒的粒度分布表明小于10重量%、优选小于5重量%、更优选小于3重量%、甚至更优选小于1重量%的颗粒没有保留在筛孔为约19.00mm、约12.50mm、约8.00mm、约6.30mm、约3.35mm和约1.60mm的筛的任何一个上。

[0091] 在另一个实施方案中,聚异丁烯颗粒的粒度分布表明小于5重量%、优选小于3重量%、优选小于1重量%的颗粒保留在筛孔为约19.00mm的筛中。

[0092] 当然,通过调整所述方法中的变量,可以使聚异丁烯粒度分布偏向更高或更低的值。

[0093] 对本领域技术人员显而易见的是,根据本发明所形成的聚异丁烯颗粒仍可含有有机稀释剂和/或残余单体,并且还可含有包封在聚异丁烯颗粒内的水。在一个实施方案中,聚异丁烯颗粒含有90重量%或更多聚异丁烯,基于有机稀释剂、异丁烯和聚异丁烯的总和计,优选为93重量%或更多,更优选为94重量%或更多且甚至更优选为96重量%或更多。

[0094] 如上所述,聚异丁烯颗粒在文献中通常被称为团粒。通常,所述聚异丁烯颗粒或团粒具有不均匀的形状和/或几何形状。

[0095] 术语水性介质表示这样的介质,其包含80重量%或更多的水,优选90重量%或更多且甚至更优选95重量%或更多的水且还甚至更优选99重量%或更多。

[0096] 达到100重量%的其余部分包含LCST化合物且还可包含选自以下的化合物

[0097] • 如上文所定义的非LCST化合物

[0098] • 这样的化合物和盐,其既不是如上文所定义的LCST化合物,也不是如上文所定义的非LCST化合物,其例如包括用于中和反应并控制过程pH的无机碱

[0099] • 在某种程度上可溶于水性介质的有机稀释剂

[0100] • 在期望延长产品的贮存期的情况下:抗氧化剂和/或稳定剂。

[0101] 这样的无机碱的实例为碱金属(优选钠、钾)的氢氧化物、氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐。优选的实例为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾。

[0102] 在其中多价金属离子的含量不是特别重要的实施方案中,其他合适的无机碱为碱土金属(优选钙和镁)的氢氧化物、氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐。

[0103] 优选的实例为氢氧化钙、碳酸钙、碳酸镁、碳酸氢钙和碳酸氢镁。

[0104] 在20℃和1013hPa下测量的过程pH优选为5至10,优选6至9且更优选7至9。

[0105] 在一个实施方案中,水性介质包含1至2,000ppm的抗氧化剂,优选为50至1,000ppm,更优选为80至500ppm,相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计。

[0106] 当期望获得非常高纯度的产物时,用于制备水性介质的水通过标准方法如离子交换、膜过滤技术如反渗透等去矿物化。

[0107] 通常,使用硬度为8.0德国硬度(German degrees)(°dH)或更小、优选6.0°dH或更小、更优选3.75°dH或更小且甚至更优选3.00°dH或更小的水已足够。

[0108] 在一个实施方案中,将水与至少一种LCST化合物混合以获得浓缩液,这取决于温度,所述浓缩液为LCST化合物浓度为0.1至2重量%、优选0.5至1重量%的淤浆或溶液。然后,将此浓缩液计量加入到步骤A)在其中进行的容器中,并用更多水稀释到期望的浓度。

[0109] 优选地,所述浓缩液为溶液并计量加入到温度为0至35℃、优选10至30℃的容器中。

[0110] 如果没有另外提及,ppm指重量ppm。

[0111] 水性介质还可包含抗氧化剂和稳定剂:

[0112] 抗氧化剂和稳定剂包括2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚(BHT)和季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸(也称为**Irganox®** 1010)、3,5-二(叔)丁基-4-羟基化肉桂酸十八烷基酯(也称为**Irganox®** 1076)、叔丁基-4-羟基苯甲醚(BHA)、2-(1,1-二甲基)-1,4-苯二酚(TBHQ)、三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯(**Irgafos®** 168)、二辛基二苯基胺(**Stalite®**S)、对甲酚和二环戊二烯的丁基化产物(Wingstay)以及其他酚类抗氧化剂和受阻胺光稳定剂。

[0113] 合适的抗氧化剂通常包括2,4,6-三叔丁基苯酚、2,4,6-三异丁基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、2,4-二丁基-6-乙基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基羟基甲苯(BHT)、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、4-叔丁基-2,6-二甲基苯酚、4-叔丁基-2,6-二环戊基苯酚、4-叔丁基-2,6-二异丙基苯酚、4,6-二叔丁基-2-甲基苯酚、6-叔丁基-2,4-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-3-甲基苯酚、4-羟基甲基-2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-苯基苯酚和2,6-二十八烷基-4-甲基苯酚、2,2'-亚乙基-双[4,6-二叔丁基苯酚]、2,2'-亚乙基-双[6-叔丁基-4-异丁基苯酚]、2,2'-异亚丁基-双[4,6-二甲基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[4,6-二叔丁基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基-双[4-甲基-6-环己基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[4-甲基-6-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-(α , α' -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-环己基-4-甲基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-叔丁基-4-乙基苯酚]、2,2'-亚甲基-双[6-叔丁基-4-甲基苯酚]、4,4'-亚丁基-双[2-叔丁基-5-甲基苯酚]、4,4'-亚甲基-双[2,6-

二叔丁基苯酚]、4,4'-亚甲基-双[6-叔丁基-2-甲基苯酚]、4,4'-异亚丙基-联苯酚、4,4'-亚癸基-双酚、4,4'-亚十二烷基-双酚、4,4'-(1-甲基亚辛基)双酚、4,4'-亚环己基-双(2-甲基苯酚)、4,4'-亚环己基双酚和季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸(也称为 **Irganox®** 1010)。

[0114] 在一个实施方案中,聚异丁烯的粘均分子量(M_v)在100至3,000kg/mol的范围内,优选在250至3,000kg/mol的范围内。

[0115] 在另一个实施方案中,聚异丁烯的粘均分子量(M_v)在100至2,000kg/mol的范围内,优选在200至2,000kg/mol的范围内,更优选在350至1,800kg/mol的范围内,甚至更优选在400至1500kg/mol的范围内且还甚至更优选为700至1300kg/mol。

[0116] 在又一个实施方案中,聚异丁烯的粘均分子量(M_v)在2,001至3,000kg/mol的范围内。

[0117] 在又一个实施方案中,聚异丁烯的粘均分子量(M_v)在3,001至10,000kg/mol的范围内。

[0118] 在另一个实施方案中,聚异丁烯的数均分子量(M_n)在约5至约1100kg/mol的范围内,优选在约80至约500kg/mol的范围内。

[0119] 在一个实施方案中,本发明的聚异丁烯的多分散性在1.1至6.0的范围内,优选在3.0至5.5的范围内,所述多分散性由通过凝胶渗透色谱法(优选用四氢呋喃作溶剂,用聚苯乙烯作分子量的标准物)测定的重均分子量与数均分子量的比值测出。

[0120] 例如且通常,聚异丁烯的门尼(Mooney)粘度为至少10 (ML 125°C 1+8, ASTM D 1646-07 (2012)),优选为10至80,更优选为20至80且甚至更优选为25至60 (ML 125°C 1+8, ASTM D 1646)。

[0121] 单体

[0122] 在一个实施方案中,用于步骤A)的有机介质通过至少包括以下步骤的方法获得:

[0123] a) 提供包含有机稀释剂和异丁烯的反应介质

[0124] b) 使所述反应介质内的异丁烯在引发剂体系或催化剂的存在下聚合,以形成包含所述聚异丁烯、有机稀释剂和任选的残余单体的有机介质。

[0125] 异丁烯在反应介质中存在的量可以为0.01重量%至80重量%,优选0.1重量%至65重量%,更优选10.0重量%至65.0重量%且甚至更优选25.0重量%至65.0重量%,或在另一个实施方案中,可以为10.0重量%至20.0重量%。

[0126] 在一个实施方案中,在用于步骤a)之前,将所述异丁烯纯化,特别是当其回收自步骤d)时。异丁烯的纯化可通过穿过包含合适的分子筛或基于氧化铝的吸附材料的吸附柱进行。为了最小化对聚合反应的干扰,优选将水以及物质如醇和其他作为反应毒物的有机含氧化合物(oxygenate)的总浓度降至小于约100份/百万,以重量计。

[0127] 有机稀释剂

[0128] 术语有机稀释剂包括在反应条件下为液体的稀释的或溶解的有机化学物质。可使用不与单体或引发剂体系的组分反应或不与单体或引发剂体系的组分反应至任何明显的程度的任何合适的有机稀释剂。

[0129] 然而,本领域技术人员知道,稀释剂与单体或引发剂体系的组分或催化剂之间可能发生相互作用。

[0130] 此外,术语有机稀释剂包括至少两种稀释剂的混合物。

[0131] 有机稀释剂的实例包括氢氯烃(hydrochlorocarbon(s))如氯甲烷、二氯甲烷或氯乙烷。

[0132] 有机稀释剂的其他实例包括由式: $C_xH_yF_z$ 代表的氢氟烃,其中x为1至40、或1至30、或1至20、或1至10、或1至6、或2至20、或3至10、或3至6、最优选1至3的整数,其中y和z为整数且至少为1。

[0133] 在一个实施方案中,氢氟烃选自饱和氢氟烃,例如,氟代甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、氟代乙烷、1,1-二氟乙烷、1,2-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,2-三氟乙烷、1,1,2,2-四氟乙烷、1,1,1,2,2-五氟乙烷、1-氟丙烷、2-氟丙烷、1,1-二氟丙烷、1,2-二氟丙烷、1,3-二氟丙烷、2,2-二氟丙烷、1,1,1-三氟丙烷、1,1,2-三氟丙烷、1,1,3-三氟丙烷、1,2,2-三氟丙烷、1,2,3-三氟丙烷、1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,3-四氟丙烷、1,1,2,2-四氟丙烷、1,1,2,3-四氟丙烷、1,1,3,3-四氟丙烷、1,2,2,3-四氟丙烷、1,1,1,2,2-五氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,2,2,3-五氟丙烷、1,1,2,3,3-五氟丙烷、1,1,1,2,2,3-六氟丙烷、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,1,1,2,2,3,3-七氟丙烷、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷、1-氟丁烷、2-氟丁烷、1,1-二氟丁烷、1,2-二氟丁烷、1,3-二氟丁烷、1,4-二氟丁烷、2,2-二氟丁烷、2,3-二氟丁烷、1,1,1-三氟丁烷、1,1,2-三氟丁烷、1,1,3-三氟丁烷、1,1,4-三氟丁烷、1,2,2-三氟丁烷、1,2,3-三氟丁烷、1,3,3-三氟丁烷、2,2,3-三氟丁烷、1,1,1,2-四氟丁烷、1,1,1,3-四氟丁烷、1,1,1,4-四氟丁烷、1,1,2,2-四氟丁烷、1,1,2,3-四氟丁烷、1,1,2,4-四氟丁烷、1,1,3,3-四氟丁烷、1,1,3,4-四氟丁烷、1,1,4,4-四氟丁烷、1,2,2,3-四氟丁烷、1,2,2,4-四氟丁烷、1,2,3,3-四氟丁烷、1,2,3,4-四氟丁烷、2,2,3,3-四氟丁烷、1,1,1,2,2-五氟丁烷、1,1,1,2,3-五氟丁烷、1,1,1,2,4-五氟丁烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷、1,1,1,3,4-五氟丁烷、1,1,1,4,4-五氟丁烷、1,1,2,2,3-五氟丁烷、1,1,2,2,4-五氟丁烷、1,1,2,3,3-五氟丁烷、1,1,2,4,4-五氟丁烷、1,1,3,3,4-五氟丁烷、1,2,2,3,3-五氟丁烷、1,2,2,3,4-五氟丁烷、1,1,1,2,2,3-六氟丁烷、1,1,1,2,2,4-六氟丁烷、1,1,1,2,3,3-六氟丁烷、1,1,1,2,3,4-六氟丁烷、1,1,1,2,4,4-六氟丁烷、1,1,1,3,3,4-六氟丁烷、1,1,1,3,4,4-六氟丁烷、1,1,1,4,4,4-六氟丁烷、1,1,2,2,3,3-六氟丁烷、1,1,2,2,3,4-六氟丁烷、1,1,2,2,4,4-六氟丁烷、1,1,2,3,3,4-六氟丁烷、1,1,2,3,4,4-六氟丁烷、1,2,2,3,3,4-六氟丁烷、1,1,1,2,2,3,3-七氟丁烷、1,1,1,2,2,4,4-七氟丁烷、1,1,1,2,2,3,4-七氟丁烷、1,1,1,2,3,3,4-七氟丁烷、1,1,1,2,3,4,4-七氟丁烷、1,1,1,2,4,4,4-七氟丁烷、1,1,1,3,3,4,4-七氟丁烷、1,1,1,2,2,3,3,4-八氟丁烷、1,1,1,2,2,3,4,4-八氟丁烷、1,1,1,2,3,3,4,4-八氟丁烷、1,1,1,2,2,4,4,4-八氟丁烷、1,1,1,2,3,4,4,4-八氟丁烷、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟丁烷、1,1,1,2,2,3,4,4,4-九氟丁烷、1-氟-2-甲基丙烷、1,1-二氟-2-甲基丙烷、1,3-二氟-2-甲基丙烷、1,1,1-三氟-2-甲基丙烷、1,1,3-三氟-2-甲基丙烷、1,3-二氟-2-(氟甲基)丙烷、1,1,1,3-四氟-2-甲基丙烷、1,1,3,3-四氟-2-甲基丙烷、1,1,3-三氟-2-(氟甲基)丙烷、1,1,1,3,3-五氟-2-甲基丙烷、1,1,3,3-四氟-2-(氟甲基)丙烷、1,1,1,3-四氟-2-(氟甲基)丙烷、氟环丁烷、1,1-二氟环丁烷、1,2-二氟环丁烷、1,3-二氟环丁烷、1,1,2-三氟环丁烷、1,1,3-三氟环丁烷、1,2,3-三氟环丁烷、1,1,2,2-四氟环丁烷、1,1,3,3-四氟环丁烷、1,1,2,2,3-五氟环丁烷、1,1,2,3,3-五氟环丁烷、1,1,2,2,3,3-六氟环丁烷、1,1,2,2,3,4-六氟环丁烷、1,1,2,3,3,4-六氟环丁烷、1,1,2,2,3,3,4-七氟环

丁烷；

[0134] 特别优选的HFC's包括二氟甲烷、三氟甲烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、氟代甲烷和1,1,1,2-四氟乙烷。

[0135] 在另一个实施方案中,氢氟烃选自不饱和氢氟烃,例如,氟乙烯、1,2-二氟乙烯、1,1,2-三氟乙烯、1-氟丙烯、1,1-二氟丙烯、1,2-二氟丙烯、1,3-二氟丙烯、2,3-二氟丙烯、3,3-二氟丙烯、1,1,2-三氟丙烯、1,1,3-三氟丙烯、1,2,3-三氟丙烯、1,3,3-三氟丙烯、2,3,3-三氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯、2,3,3,3-四氟-1-丙烯、1-氟-1-丁烯、2-氟-1-丁烯、3-氟-1-丁烯、4-氟-1-丁烯、1,1-二氟-1-丁烯、1,2-二氟-1-丁烯、1,3-二氟-1-丁烯、1,4-二氟-1-丁烯、2,3-二氟-1-丁烯、2,4-二氟-1-丁烯、3,3-二氟-1-丁烯、3,4-二氟-1-丁烯、4,4-二氟-1-丁烯、1,1,2-三氟-1-丁烯、1,1,3-三氟-1-丁烯、1,1,4-三氟-1-丁烯、1,2,3-三氟-1-丁烯、1,2,4-三氟-1-丁烯、1,3,3-三氟-1-丁烯、1,3,4-三氟-1-丁烯、1,4,4-三氟-1-丁烯、2,3,3-三氟-1-丁烯、2,3,4-三氟-1-丁烯、2,4,4-三氟-1-丁烯、3,3,4-三氟-1-丁烯、3,4,4-三氟-1-丁烯、4,4,4-三氟-1-丁烯、1,1,2,3-四氟-1-丁烯、1,1,2,4-四氟-1-丁烯、1,1,3,3-四氟-1-丁烯、1,1,3,4-四氟-1-丁烯、1,1,4,4-四氟-1-丁烯、1,2,3,3-四氟-1-丁烯、1,2,3,4-四氟-1-丁烯、1,2,4,4-四氟-1-丁烯、1,3,3,4-四氟-1-丁烯、1,3,4,4-四氟-1-丁烯、1,4,4,4-四氟-1-丁烯、2,3,3,4-四氟-1-丁烯、2,3,4,4-四氟-1-丁烯、2,4,4,4-四氟-1-丁烯、3,3,4,4-四氟-1-丁烯、3,4,4,4-四氟-1-丁烯、1,1,2,3,3-五氟-1-丁烯、1,1,2,3,4-五氟-1-丁烯、1,1,2,4,4-五氟-1-丁烯、1,1,3,3,4-五氟-1-丁烯、1,1,3,4,4-五氟-1-丁烯、1,1,4,4,4-五氟-1-丁烯、1,2,3,3,4-五氟-1-丁烯、1,2,3,4,4-五氟-1-丁烯、1,2,4,4,4-五氟-1-丁烯、2,3,3,4,4-五氟-1-丁烯、2,3,4,4,4-五氟-1-丁烯、3,3,4,4,4-五氟-1-丁烯、1,1,2,3,3,4-六氟-1-丁烯、1,1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯、1,1,2,4,4,4-六氟-1-丁烯、1,2,3,3,4,4-六氟-1-丁烯、1,2,3,4,4,4-六氟-1-丁烯、2,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯、1,1,2,3,3,4,4-七氟-1-丁烯、1,1,2,3,4,4,4-七氟-1-丁烯、1,1,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯、1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯、1-氟-2-丁烯、2-氟-2-丁烯、1,1-二氟-2-丁烯、1,2-二氟-2-丁烯、1,3-二氟-2-丁烯、1,4-二氟-2-丁烯、2,3-二氟-2-丁烯、1,1,1-三氟-2-丁烯、1,1,2-三氟-2-丁烯、1,1,3-三氟-2-丁烯、1,1,4-三氟-2-丁烯、1,2,3-三氟-2-丁烯、1,2,4-三氟-2-丁烯、1,1,1,2-四氟-2-丁烯、1,1,1,3-四氟-2-丁烯、1,1,1,4-四氟-2-丁烯、1,1,2,3-四氟-2-丁烯、1,1,2,4-四氟-2-丁烯、1,2,3,4-四氟-2-丁烯、1,1,1,2,3-五氟-2-丁烯、1,1,1,2,4-五氟-2-丁烯、1,1,1,3,4-五氟-2-丁烯、1,1,1,4,4-五氟-2-丁烯、1,1,2,3,4-五氟-2-丁烯、1,1,2,4,4-五氟-2-丁烯、1,1,1,2,3,4-六氟-2-丁烯、1,1,1,2,4,4-六氟-2-丁烯、1,1,1,3,4,4-六氟-2-丁烯、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、1,1,2,3,4,4-六氟-2-丁烯、1,1,1,2,3,4,4-七氟-2-丁烯、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯,及其混合物。

[0136] 有机稀释剂的其他实例包括氢氯氟烃。

[0137] 有机稀释剂的其他实例包括烃,优选烷烃,在另一个优选的实施方案中,所述烷烃为选自下述的那些:丙烷、异丁烷、戊烷、甲基环戊烷、异己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2-甲基丁烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、3-乙基戊烷、2,2-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、3,3-二甲基戊烷、2-甲基庚烷、3-乙基己烷、2,5-二甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷、辛烷、庚烷、丁烷、乙烷、甲烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、己烷、甲基环己烷、环丙烷、环丁烷、环戊烷、甲基环戊烷、1,1-二甲基环戊烷、顺式-

1,2-二甲基环戊烷、反式-1,2-二甲基环戊烷、反式-1,3-二甲基-环戊烷、乙基环戊烷、环己烷、甲基环己烷。

[0138] 烃稀释剂的其他实例包括苯、甲苯、二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯和间二甲苯。

[0139] 合适的有机稀释剂还包括至少两种选自氢氯烃、氢氟烃、氢氯氟烃和烃的化合物的混合物。具体的组合包括氢氯烃和氢氟烃的混合物，如氯甲烷和1,1,1,2-四氟乙烷的混合物，特别是40至60体积%的氯甲烷和40至60体积%的1,1,1,2-四氟乙烷的混合物，其中上述两种稀释剂合计为总稀释剂的90至100体积%，优选95至100体积%，其中达到100体积%的可能的其余部分包括：其他卤代烃；或氯甲烷与至少一种烷烃的混合物，或多种烷烃的混合物如包含至少90重量%、优选95重量%的烷烃的混合物，所述烷烃在1013hPa的压力下的沸点为-5℃至100℃，或在另一个实施方案中为35℃至85℃。在另一个实施方案中，最少99.9重量%、优选100重量%的烷烃在1013hPa的压力下的沸点为100℃或更低，优选在35至100℃的范围内，更优选为90℃或更低，甚至更优选在35至90℃的范围内。

[0140] 取决于用于步骤b)的聚合的性质，选择有机稀释剂以允许淤浆聚合或溶液聚合。

[0141] 引发剂体系

[0142] 在步骤b)中，使反应介质中的异丁烯在引发剂体系的存在下聚合，以形成包含聚异丁烯、有机稀释剂和任选的残余异丁烯的介质。

[0143] 特别地，用于通过阳离子聚合获得的聚异丁烯的引发剂体系通常包含至少一种路易斯酸和引发剂。

[0144] 路易斯酸

[0145] 合适的路易斯酸包括由式 MX_3 代表的化合物，其中M为第13族元素且X为卤素。这样的化合物的实例包括三氯化铝、三溴化铝、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、三氯化镓和三氟化铟，其中优选三氯化铝。

[0146] 其他合适的路易斯酸包括由式 $\text{MR}_{(m)}\text{X}_{(3-m)}$ 代表的化合物，其中M为第13族元素，X为卤素，R为选自 C_1 - C_{12} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{14} 芳基烷基和 C_7 - C_{14} 烷基芳基基团的单价烃基；且m为1或2。X还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。

[0147] 这样的化合物的实例包括甲基二溴化铝、甲基二氯化铝、乙基二溴化铝、乙基二氯化铝、丁基二溴化铝、丁基二氯化铝、二甲基溴化铝、二甲基氯化铝、二乙基溴化铝、二乙基氯化铝、二丁基溴化铝、二丁基氯化铝、甲基倍半溴化铝、甲基倍半氯化铝、乙基倍半溴化铝、乙基倍半氯化铝及其任何混合物。优选二乙基氯化铝(Et_2AlCl 或DEAC)、乙基倍半氯化铝($\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 或EASC)、乙基二氯化铝(EtAlCl_2 或EADC)、二乙基溴化铝(Et_2AlBr 或DEAB)、乙基倍半溴化铝($\text{Et}_{1.5}\text{AlBr}_{1.5}$ 或EASB)和乙基二溴化铝(EtAlBr_2 或EADB)及其任何混合物。

[0148] 其他合适的路易斯酸包括由式 $\text{M}(\text{RO})_n\text{R}'\text{X}_{(3-(m+n))}$ 代表的化合物；其中M为第13族金属；其中RO为选自下述的单价烃氧基(hydrocarboxy)基团： C_1 - C_{30} 烷氧基、 C_7 - C_{30} 芳氧基、 C_7 - C_{30} 芳基烷氧基、 C_7 - C_{30} 烷基芳氧基；R'为选自下述的单价烃基：如上所定义的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{14} 芳基烷基和 C_7 - C_{14} 烷基芳基基团；n为0至3的数且m为0至3的数以使得n和m的总和并不大于3；

[0149] X为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素，优选氯。X还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。

[0150] 就本发明而言，本领域技术人员将认识到，术语烷氧基和芳氧基分别是醇盐和酚

盐的结构等同物。术语“芳基烷氧基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在烷氧基位置上。术语“烷基芳基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在芳氧基位置上。

[0151] 这些路易斯酸的非限制性实例包括甲氧基二氯化铝、乙氧基二氯化铝、2,6-二叔丁基苯氧基二氯化铝、甲氧基甲基氯化铝、2,6-二叔丁基苯氧基甲基氯化铝、异丙氧基二氯化镓和苯氧基甲基氟化铟。

[0152] 其他合适的路易斯酸包括由式 $M(RC=O)_nR'_mX_{(3-(m+n))}$ 代表的化合物,其中M为第13族金属;其中RC=O为选自下述的单价烃酰氧基(hydrocarbacyl)基团: C_1-C_{30} 烷基酰氧基、 C_7-C_{30} 芳基酰氧基、 C_7-C_{30} 芳基烷基酰氧基、 C_7-C_{30} 烷基芳基酰氧基基团; R' 为选自下述的单价烃基:如上所定义的 C_1-C_{12} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{14} 芳基烷基和 C_7-C_{14} 烷基芳基基团; n 为0至3的数且 m 为0至3的数以使得 n 和 m 的总和不大大于3; X 为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素,优选氯。 X 还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。

[0153] 术语“芳基烷基酰氧基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在烷基酰氧基位置上。术语“烷基芳基酰氧基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在芳基酰氧基位置上。这些路易斯酸的非限制性实例包括乙酰氧基二氯化铝、苯甲酰氧基二溴化铝、苯甲酰氧基二氟化镓、甲基乙酰氧基氯化铝和异丙酰氧基三氯化铟。

[0154] 其他合适的路易斯酸包括基于元素周期表的第4、5、14和15族金属的化合物,所述金属包括钛、锆、锡、钒、砷、锑和铋。

[0155] 然而,本领域技术人员将认识到,一些元素更适合本发明的实践。第4、5和14族路易斯酸具有通式 MX_4 ;其中M为第4、5或14族金属;并且 X 为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素,优选氯。 X 还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。非限制性实例包括四氯化钛、四溴化钛、四氯化钒、四氯化锡和四氯化锆。第4、5或14族路易斯酸还可包含多于一种类型的卤素。非限制性实例包括一溴三氯化钛、二溴二氯化钛、一溴三氯化钒和一氯三氯化锡。

[0156] 可用于本发明的第4、5和14族路易斯酸还可具有通式 $MR_nX_{(4-n)}$;其中M为第4、5或14族金属;其中R为选自下述的单价烃基: C_1-C_{12} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{14} 芳基烷基和 C_7-C_{14} 烷基芳基基团; n 为0至4的整数; X 为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素,优选氯。 X 还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。

[0157] 术语“芳基烷基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在烷基位置上。

[0158] 术语“烷基芳基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在芳基位置上。

[0159] 这些路易斯酸的非限制性实例包括苄基三氯化钛、二苄基二氯化钛、苄基三氯化锆、二苄基二溴化锆、甲基三氯化钛、二甲基二氟化钛、二甲基二氯化锡和苄基三氯化钒。

[0160] 可用于本发明的第4、5和14族路易斯酸还可具有通式 $M(RO)_nR'_mX_{4-(m+n)}$;其中M为第4、5或14族金属,其中RO为选自下述的单价烃氧基基团: C_1-C_{30} 烷氧基、 C_7-C_{30} 芳氧基、 C_7-C_{30} 芳基烷氧基、 C_7-C_{30} 烷基芳氧基基团; R' 为选自下述的单价烃基:如上所定义的 C_1-C_{12} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{14} 芳基烷基和 C_7-C_{14} 烷基芳基基团; n 为0至4的整数且 m 为0至4的整数以使得 n 和 m 的总和不大大于4; X 选自氟、氯、溴和碘,优选氯。 X 还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。

[0161] 就本发明而言,本领域技术人员将认识到,术语烷氧基和芳氧基分别是醇盐和酚盐的结构等同物。术语“芳基烷氧基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在烷氧

基位置上。

[0162] 术语“烷基芳基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在芳氧基位置上。这些路易斯酸的非限制性实例包括甲氧基三氯化钛、正丁氧基三氯化钛、二(异丙氧基)二氯化钛、苯氧基三溴化钛、苯基甲氧基三氟化锆、甲基甲氧基二氯化钛、甲基甲氧基二氯化锡和苄基异丙氧基二氯化钒。

[0163] 可用于本发明的第4、5和14族路易斯酸还可具有通式 $M(RC=O)_nR'_mX_{4-(m+n)}$;其中M为第4、5或14族金属;其中RC=O为选自下述的单价烃酰氧基基团: C_1-C_{30} 烷基酰氧基、 C_7-C_{30} 芳基酰氧基、 C_7-C_{30} 芳基烷基酰氧基、 C_7-C_{30} 烷基芳基酰氧基基团; R' 为选自下述的单价烃基:如上所定义的 C_1-C_{12} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{14} 芳基烷基和 C_7-C_{14} 烷基芳基基团; n 为0至4的整数且 m 为0至4的整数以使得 n 和 m 的总和不大于4; X 为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素,优选氯。 X 还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。

[0164] 术语“芳基烷基酰氧基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在烷基酰氧基位置上。

[0165] 术语“烷基芳基酰氧基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在芳基酰氧基位置上。这些路易斯酸的非限制性实例包括乙酰氧基三氯化钛、苯甲酰基三溴化锆、苯甲酰氧基三氟化钛、异丙酰氧基三氯化锡、甲基乙酰氧基二氯化钛和苄基苯甲酰氧基氯化钒。

[0166] 可用于本发明的第5族路易斯酸还可具有通式 MOX_3 ;其中M为第5族金属且其中X为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素,优选氯。非限制性实例为三氯化钒。第15族路易斯酸具有通式 MX_y ,其中M为第15族金属且X为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素,优选氯,且 y 为3、4或5。 X 还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。非限制性实例包括六氯化锑、六氟化锑和五氟化砷。第15族路易斯酸还可包含多于一种类型的卤素。非限制性实例包括一氯五氟化锑、三氟化砷、三氯化铋和一氟四氯化砷。

[0167] 可用于本发明的第15族路易斯酸还可具有通式 MR_nX_{y-n} ;其中M为第15族金属;其中R为选自下述的单价烃基: C_1-C_{12} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{14} 芳基烷基和 C_7-C_{14} 烷基芳基基团;且 n 为0至4的整数; y 为3、4或5,以使得 n 小于 y ;X为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素,优选氯。 X 还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。术语“芳基烷基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在烷基位置上。术语“烷基芳基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在芳基位置上。这些路易斯酸的非限制性实例包括四苯基氯化锑和三苯基二氯化锑。

[0168] 可用于本发明的第15族路易斯酸还可具有通式 $M(RO)_nR'_mX_{y-(m+n)}$;其中M为第15族金属,其中RO为选自下述的单价烃氧基基团: C_1-C_{30} 烷氧基、 C_7-C_{30} 芳氧基、 C_7-C_{30} 芳基烷氧基、 C_7-C_{30} 烷基芳氧基基团; R' 为选自下述的单价烃基:如上所定义的 C_1-C_{12} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{14} 芳基烷基和 C_7-C_{14} 烷基芳基基团; n 为0至4的整数且 m 为0至4的整数且 y 为3、4或5,以使得 n 和 m 的总和小于 y ;X为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素,优选氯。 X 还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。就本发明而言,本领域技术人员将认识到,术语烷氧基和芳氧基分别是醇盐和酚盐的结构等同物。术语“芳基烷氧基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在烷氧基位置上。术语“烷基芳基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在芳氧基位置上。这些路易斯酸的非限制性实例包括四氯甲氧基锑、二甲氧基三氯化锑、二氯甲氧基砷、氯二甲氧基砷和二氟甲氧基砷。可用于本发明的第15族路易

斯酸还可具有通式 $M(RC=O)_nR'_mX_{y-(m+n)}$;其中M为第15族金属;其中 $RC=O$ 为选自下述的单价烃酰氧基基团: C_1-C_{30} 烷基酰氧基(alkacyloxy)、 C_7-C_{30} 芳基酰氧基、 C_7-C_{30} 芳基烷基酰氧基、 C_7-C_{30} 烷基芳基酰氧基基团; R' 为选自下述的单价烃基:如上所定义的 C_1-C_{12} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{14} 芳基烷基和 C_7-C_{14} 烷基芳基基团; n 为0至4的整数且 m 为0至4的整数且 y 为3、4或5,以使得 n 和 m 的总和小于 y ;X为独立地选自氟、氯、溴和碘的卤素,优选氯。X还可为叠氮基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基。术语“芳基烷基酰氧基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在烷基酰氧基位置上。术语“烷基芳基酰氧基”指包含脂族结构和芳族结构的基团,所述基团在芳基酰氧基位置上。这些路易斯酸的非限制性实例包括乙酸根四氯化锑、(苯甲酸根)四氯化锑和氯化乙酸铋。

[0169] 在本发明的上下文中,路易斯酸如甲基铝氧烷(MAO)和特定设计的弱配位路易斯酸如 $B(C_6F_5)_3$ 也是合适的路易斯酸。

[0170] 弱配位路易斯酸详尽地公开在WO 2004/067577A的[117]至[129]段中,其通过引用的方式纳入本文。

[0171] 引发剂

[0172] 可用于本发明的引发剂是能够与所选择的路易斯酸配位以产生络合物的那些引发剂,所述络合物与单体反应,从而形成增长的聚合物链。

[0173] 在一个优选的实施方案中,引发剂包括至少一种选自以下的化合物:水、卤化氢、羧酸、羧酰卤化物、磺酸、磺酰卤化物、醇(例如伯醇、仲醇和叔醇)、酚、叔烷基卤化物、叔芳烷基卤化物、叔烷基酯、叔芳烷基酯、叔烷基醚、叔芳烷基醚、烷基卤化物、芳基卤化物、烷基芳基卤化物和芳基烷基酰卤化物。

[0174] 优选的卤化氢引发剂包括氯化氢、溴化氢和碘化氢。特别优选的卤化氢为氯化氢。

[0175] 优选的羧酸包括脂族羧酸和芳族羧酸。可用于本发明的羧酸的实例包括乙酸、丙酸、丁酸;肉桂酸、苯甲酸、1-氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、对氯苯甲酸和对氟苯甲酸。特别优选的羧酸包括三氯乙酸、三氟乙酸和对氟苯甲酸。

[0176] 可用于本发明的羧酰卤化物在结构上类似于羧酸,其中酸的OH被卤化物取代。所述卤化物可为氟化物、氯化物、溴化物或碘化物,其中优选氯化物。

[0177] 可用于本发明的羧酰卤化物包括乙酰氯、乙酰溴、肉桂酰氯、苯甲酰氯、苯甲酰溴、三氯乙酰氯、三氟乙酰氯、三氟乙酰氯和对氟苯甲酰氯。特别优选的酰卤化物包括乙酰氯、乙酰溴、三氯乙酰氯、三氟乙酰氯和对氟苯甲酰氯。

[0178] 在本发明中可用作引发剂的磺酸包括脂族磺酸和芳族磺酸。优选的磺酸的实例包括甲磺酸、三氟甲磺酸、三氯甲磺酸和对甲苯磺酸。

[0179] 可用于本发明的磺酰卤化物在结构上类似于磺酸,其中母体酸的OH被卤化物取代。所述卤化物可为氟化物、氯化物、溴化物或碘化物,其中优选氯化物。由母体磺酸制备磺酰卤化物在现有技术中是已知的且本领域技术人员应熟悉这些方法。可用于本发明的优选的磺酰卤化物包括甲磺酰氯、甲磺酰溴、三氯甲磺酰氯、三氟甲磺酰氯和对甲苯磺酰氯。

[0180] 可用于本发明的醇包括甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、2-甲基丙-2-醇、环己醇和苯甲醇。

[0181] 可用于本发明的酚包括苯酚、2-甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、对氯苯酚、对氟苯酚、2,3,4,5,6-五氟苯酚和2-羟基萘。

[0182] 除上述化合物之外,引发剂体系还可包含含氧或含氮化合物,以进一步影响或增强活性。

[0183] 这样的化合物包括醚、胺、N-杂芳族化合物、酮、醛、砜和亚砜以及羧酸酯和羧酸酰胺。

[0184] 醚包括甲基乙基醚、二乙醚、二正丙醚、叔丁基甲基醚、二正丁醚、四氢呋喃、二氧六环、苯甲醚或苯乙醚。

[0185] 胺包括正戊胺、N,N-二乙基甲胺、N,N-二甲基丙胺、N-甲基丁胺、N,N-二甲基丁胺、N-乙基丁胺、己胺、N-甲基己胺、N-丁基丙胺、庚胺、2-氨基庚烷、3-氨基庚烷、N,N-二丙基乙胺、N,N-二甲基己胺、辛胺、苯胺、苄胺、N-甲基苯胺、苄乙胺、N-乙基苯胺、2,6-二乙基苯胺、苯丙胺、N-丙基苯胺、苯丁胺、N-丁基苯胺、N,N-二乙基苯胺、2,6-二乙基苯胺、二苯胺、哌啶、N-甲基哌啶和三苯胺。

[0186] N-杂芳族化合物包括吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶或4-甲基吡啶、二甲基吡啶、乙烯基吡啶和3-甲基-2-苯基吡啶。

[0187] 酮包括丙酮、丁酮、戊酮、己酮、环己酮、2,4-己二酮、乙酰丙酮和丙酮基丙酮。

[0188] 醛包括甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛和2-乙基己醛。

[0189] 砜和亚砜包括二甲基亚砜、二乙基亚砜和环丁砜。

[0190] 羧酸酯包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丙酯、乙酸烯丙酯、乙酸苄酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸烯丙酯、苯甲酸亚丁酯、苯甲酸苄酯、苯甲酸苯乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二庚酯和邻苯二甲酸二辛酯。

[0191] 羧酸酰胺包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺和N,N-二乙基乙酰胺。

[0192] 优选的叔烷基和芳烷基引发剂包括由下式代表的叔化合物:其中X为卤素、假卤素、醚或酯,或其混合物,优选卤素,优选氯,且 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为任何直链、环状或支链烷基、芳基或芳基烷基,优选包含1至15个碳原子且更优选包含1至8个碳原子。 n 为引发剂位点的数目,且为大于或等于1的数,优选在1至30之间,更优选 n 为1至6的数。芳基烷基可为取代的或未取代的。就本发明和其任何权利要求而言,芳基烷基被定义为意指包含芳族结构和脂族结构的化合物。引发剂的优选实例包括2-氯-2,4,4-三甲基戊烷、2-溴-2,4,4-三甲基戊烷、2-氯-2-甲基丙烷、2-溴-2-甲基丙烷、2-氯-2,4,4,6,6-五甲基庚烷、2-溴-2,4,4,6,6-五甲基庚烷、1-氯-1-甲基乙基苯、1-氯金刚烷、1-氯乙基苯、1,4-双(1-氯-1-甲基乙基)苯、5-叔丁基-1,3-双(1-氯-1-甲基乙基)苯、2-乙酰氧基-2,4,4-三甲基戊烷、2-苯甲酰氧基-2,4,4-三甲基戊烷、2-乙酰氧基-2-甲基丙烷、2-苯甲酰氧基-2-甲基丙烷、2-乙酰氧基-2,4,4,6,6-五甲基庚烷、2-苯甲酰基-2,4,4,6,6-五甲基庚烷、1-乙酰氧基-1-甲基乙基苯、1-乙酰氧基金刚烷、1-苯甲酰氧基乙基苯、1,4-双(1-乙酰氧基-1-甲基乙基)苯、5-叔丁基-1,3-双(1-乙酰氧基-1-甲基乙基)苯、2-甲氧基-2,4,4-三甲基戊烷、2-异丙氧基-2,4,4-三甲基戊烷、2-甲氧基-2-甲基丙烷、2-苄氧基-2-甲基丙烷、2-甲氧基-2,4,4,6,6-五甲基庚烷、2-异丙氧基-2,4,4,6,6-五甲基庚烷、1-甲氧基-1-甲基乙基苯、1-甲氧基金刚烷、1-甲

氧基乙基苯、1,4-双(1-甲氧基-1-甲基乙基)苯、5-叔丁基-1,3-双(1-甲氧基-1-甲基乙基)苯和1,3,5-三(1-氯-1-甲基乙基)苯。其他合适的引发剂可见于美国专利4,946,899中。就本发明和其权利要求而言,假卤素被定义为是叠氮化物、异氰酸酯、硫氰酸酯、异硫氰酸酯或氰化物的任何化合物。

[0193] 另一个优选的引发剂为聚合卤化物, R_1 、 R_2 或 R_3 中之一是烯烃聚合物,且其余R基团如上所定义。优选的烯烃聚合物包括聚异丁烯、聚丙烯和聚氯乙烯。聚合引发剂可在链端或沿着聚合物主链或在聚合物主链内的位置上具有卤化的叔碳。当烯烃聚合物在叔碳(在聚合物主链的侧链或在聚合物主链内)处具有多个卤素原子时,产物可包含具有梳状结构和/或侧链分支的聚合物,这取决于烯烃聚合物中卤素原子的数目和位置。同样,使用链端叔聚合物卤化物引发剂提供一种制备可含有嵌段聚异丁烯的产品的方法。

[0194] 特别优选的引发剂可为可用于异丁烯聚异丁烯的阳离子聚合的任何引发剂,包括:水、氯化氢、2-氯-2,4,4-三甲基戊烷、2-氯-2-甲基丙烷、1-氯-1-甲基乙基苯和甲醇。

[0195] 可用于本发明的引发剂体系还可包含组合物,所述组合物包含反应性阳离子和如上所定义的弱配位阴离子(“WCA”)。

[0196] 路易斯酸与引发剂的优选摩尔比通常为1:5至100:1,优选5:1至100:1,更优选8:1至20:1。

[0197] 包含路易斯酸和引发剂的引发剂体系优选在反应混合物中存在的量为0.002至5.0重量%,优选0.1至0.5重量%,基于所使用的单体的重量计。

[0198] 在另一个实施方案中,特别是在使用三氯化铝的情况下,所使用的单体与路易斯酸(特别是三氯化铝)的重量比在500至20000、优选1500至10000的范围内。

[0199] 在一个实施方案中,使用至少一种用于引发剂体系的控制剂。控制剂有助于控制活性并因此有助于调节性质,特别是所需共聚物的分子量,参见例如US 2,580,490和US 2,856,394。

[0200] 合适的控制剂包括乙烯、单取代或二取代的 C_3 - C_{20} 单烯(monoalkene),其中取代旨在表示键合至烯烃双键的烷基基团。优选的控制剂为单取代的 C_3 - C_{20} 单烯(也称为伯烯烃),更优选的控制剂为(C_3 - C_{20})-1-烯,如1-丁烯。上述控制剂乙烯、单取代或二取代的 C_3 - C_{20} 单烯的使用量通常为0.01至20重量%,以步骤a)中所使用的单体计算,优选为0.2至15重量%且更优选为1至15重量%。

[0201] 聚合可任选地在至少一种链长调节剂的存在下进行,所述链长调节剂通常为烯键式不饱和体系并包含一个或多个叔烯烃碳原子——任选地除一个或多个伯和/仲烯烃碳原子之外。通常,这样的链长调节剂为具有6至30个、尤其具有6至20个且特别是具有6至16个碳原子的单烯键式或多烯键式不饱和烃;其结构可为开链或环状的。这样的链长调节剂的典型代表为二异丁烯、三异丁烯、四异丁烯和1-甲基环己烯。在一个优选的实施方案中,二异丁烯用作链长调节剂。二异丁烯(异辛烯)通常理解为意指2,4,4-三甲基-1-戊烯和2,4,4-三甲基-2-戊烯的异构体混合物;单独使用的2,4,4-三甲基-1-戊烯和2,4,4-三甲基-2-戊烯异构体当然同样也可用作链长调节剂。通过根据本发明使用的链长调节剂的量,可以简单的方式调节所获得的异丁烯均聚物的分子量:链长调节剂的量越高,分子量通常将越低。链长调节剂通常通过在早期或晚期并入聚合物链并因此导致在该位点的链终止来控制分子量。

[0202] 在另一个实施方案中,2-甲基-2-丁烯用作链长调节剂。

[0203] 链长调节剂的使用量通常为0.001至3重量%,以步骤a)中所使用的单体计算,优选使用量为0.01至2重量%且更优选为0.01至1.5重量%。

[0204] 在另一个实施方案中,将异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)用作链长调节剂,使用量为0.001至0.35重量%,优选0.01至0.2重量%。另一种优选的合适的控制剂包括二异丁烯。如本文所使用的,术语二异丁烯表示2,4,4-三甲基戊烯,即2,4,4-三甲基-1-戊烯或2,4,4-三甲基-2-戊烯或其任何混合物,特别是比值为约3:1的2,4,4-三甲基-1-戊烯和2,4,4-三甲基-2-戊烯的市售混合物。对于乙烯、单取代或二取代的 C_3-C_{20} 单烯,可以可选地或另外地使用二异丁烯。二异丁烯的使用量通常为0.001至3重量%,以步骤a)中所使用的单体计算,优选使用量为0.01至2重量%且更优选为0.01至1.5重量%。

[0205] 在所述方法期望较低转化率的情况下,也可以使用添加剂来“抑制(poison)”反应。这使得聚合的单体转化率降低。这样的抑制剂的实例为直链烯如直链 C_3-C_{20} 单烯。通过控制链转移剂如二异丁烯和抑制剂如直链烯的单独加入,可以基本上独立地调节分子量和反应转化率。

[0206] 当然应理解,更大或更小量的引发剂仍然在本发明的范围内。

[0207] 在一个特别优选的引发剂体系中,路易斯酸为乙基倍半氯化铝,其优选通过使等摩尔量的二乙基氯化铝和乙基二氯化铝混合而生成,优选在稀释剂中生成。所述稀释剂优选与用于进行聚合反应的稀释剂相同。

[0208] 在使用烷基卤化铝的情况下,使用水和/或醇、优选水作为质子源。在一个实施方案中,水的量在0.40至4.0摩尔水/摩尔烷基卤化铝中的铝的范围内,优选在0.5至2.5摩尔水/摩尔烷基卤化铝中的铝的范围内,最优选为1至2摩尔水/摩尔烷基卤化铝中的铝。

[0209] 在使用卤化铝、特别是三氯化铝的情况下,使用水和/或醇、优选水作为质子源。

[0210] 在一个实施方案中,水的量在0.05至2.0摩尔水/摩尔卤化铝中的铝的范围内,优选在0.1至1.2摩尔水/摩尔卤化铝中的铝的范围内。

[0211] 聚合条件

[0212] 在一个实施方案中,所使用的有机稀释剂和异丁烯基本上不含水。如本文所使用的,基本上不含水被定义为基于反应介质的总重量计小于50ppm,优选小于30ppm,更优选小于20ppm,甚至更优选小于10ppm,还甚至更优选小于5ppm。

[0213] 本领域技术人员知道,有机稀释剂和异丁烯的含水量必须低以确保引发剂体系不受额外量的水影响,所述额外量的水不是以例如作为引发剂的目的而加入。

[0214] 步骤a)和/或b)可以连续法或分批法进行,其中优选连续法。

[0215] 在本发明的一个实施方案中,步骤b)的聚合使用聚合反应器来进行。合适的反应器为本领域技术人员已知的那些反应器,包括直通型(flow-through)聚合反应器、活塞流反应器、搅拌釜反应器、传送带式反应器或传送鼓式反应器、射流反应器或喷嘴反应器、管式反应器和自致冷的沸腾池反应器。具体的合适的实例公开于W0 2011/000922 A和W0 2012/089823 A中。

[0216] 在一个实施方案中,步骤b)的聚合在引发剂体系、异丁烯和有机稀释剂以单一相存在的情况下进行。优选地,聚合以连续聚合法进行,其中引发剂体系、单体和有机稀释剂以单一相存在。

[0217] 取决于有机稀释剂的选择,步骤b)的聚合以淤浆聚合或溶液聚合的方式进行。

[0218] 在淤浆聚合中,异丁烯、引发剂体系通常都可溶于稀释剂或稀释剂混合物中,即,构成了单一相,而聚异丁烯一旦形成即从有机稀释剂中沉淀出。理想地,显示出减少的或没有聚合物“溶胀”,如几乎没有或没有聚合物的T_g抑制作用和/或几乎没有或没有有机稀释剂质量吸收率所示。

[0219] 在溶液聚合中,单体、引发剂体系和聚合物通常在稀释剂或稀释剂混合物中都是可溶的,即,构成了单一相,这样在聚合过程中形成聚异丁烯。

[0220] 所需聚合物在上述有机稀释剂中的溶解度及其在反应条件下的溶胀行为对于本领域技术人员是熟知的。

[0221] 溶液聚合相对淤浆聚合的优点和缺点在文献中有详尽的讨论,因此对于本领域技术人员也是已知的。

[0222] 在一个实施方案中,步骤b)在温度在-110℃至20℃的范围内、优选在-100℃至-50℃的范围内且甚至更优选在-100℃至-70℃的范围内进行。

[0223] 在一个优选的实施方案中,聚合温度在高于有机稀释剂的凝固点20℃的范围内,优选在高于有机稀释剂的凝固点10℃的范围内。

[0224] 步骤b)中的反应压力通常为100至100,000hPa,优选200至20,000hPa,更优选500至5,000hPa。

[0225] 步骤b)的聚合通常以这样的方式进行,即步骤b)中淤浆的固体含量优选在1至45重量%、更优选3至40重量%、甚至更优选15至40重量%的范围内。

[0226] 如本文所使用的,术语“固体含量”或“固体水平”指根据步骤b)(即在聚合中)获得的并且存在于根据步骤b)获得的介质中的聚异丁烯的重量百分数,所述介质包含聚异丁烯、有机稀释剂和任选的残余单体。

[0227] 在一个实施方案中,步骤b)中的反应时间为2min至2h,优选10min至1h且更优选20至45min。

[0228] 所述方法可分批进行或连续进行。在进行连续反应的情况下,上文给出的反应时间代表平均停留时间。

[0229] 在一个实施方案中,反应由淬灭剂停止,所述淬灭剂例如在水、甲醇或乙醇中为1重量%的氢氧化钠溶液。

[0230] 在另一个实施方案中,反应通过与步骤A)中的水性介质接触而淬灭,在一个实施方案中,所述水性介质在20℃和1013hPa下测量的pH值可为5至10,优选6至9且更优选7至9。

[0231] 如果需要,pH调节可通过加入优选不含多价金属离子的酸性或碱性化合物来进行。将pH调节至更高的pH值例如通过加入氢氧化钠或氢氧化钾来进行。

[0232] 特别地,对于溶液聚合,转化通常在单体消耗为最初使用的单体的5重量%至25重量%、优选10重量%至20重量%后停止。

[0233] 在聚合期间,单体转化可通过在线粘度测定法或光谱监测来追踪。

[0234] 在步骤A)中,使有机介质、例如根据步骤b)获得的有机介质与水性介质接触,并至少部分地除去有机稀释剂以获得包含多个聚异丁烯颗粒的水性淤浆,所述水性介质包含至少一种LCST化合物,所述LCST化合物的浊点为0至100℃,优选5至100℃,更优选15至80℃且甚至更优选20至70℃。

[0235] 接触可在适用于此目的的任何容器中进行。在工业上,这种接触通常在闪蒸罐或已知用于分离液相或蒸气的任何其他容器中进行。

[0236] 在步骤A)期间,至少部分地除去有机稀释剂以获得包含聚异丁烯颗粒的水性淤浆。

[0237] 有机稀释剂的除去也可使用其他类型的蒸馏,以随后或一并除去残余单体和有机稀释剂至所期望的程度。分离不同沸点的液体的蒸馏法在本领域中是众所周知的并记载于,例如,Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk Othmer, 第4版, 第8-311页,其通过引用的方式纳入本文。通常,可将有机稀释剂单独或一并循环至聚合反应的步骤a)中。

[0238] 步骤A中和在一个实施方案的汽提器(steam-stripper)或闪蒸罐中的压力取决于有机稀释剂和——在适用的情况下——步骤b)中使用的异丁烯,但通常在100hPa至5000hPa的范围内。

[0239] 步骤A)的温度选择为足以至少部分地除去有机稀释剂并至仍然存在残余异丁烯的程度。

[0240] 在一个实施方案中,温度为10至100℃,优选50至100℃,更优选60至95℃且甚至更优选75至95℃。

[0241] 一旦有机介质与包含至少一种LCST化合物的水性介质接触,所述介质由于除去了稳定的有机稀释剂而失去稳定,并且在一些情况下,尤其在有机介质的温度低于聚异丁烯的玻璃化转变温度的情况下,通常快速加热至高于聚异丁烯的玻璃化转变温度,从而形成悬浮于水性淤浆中的聚异丁烯颗粒。

[0242] 在使用淤浆聚合的情况下,聚异丁烯一旦形成即从有机稀释剂中沉淀出以形成初级颗粒的细悬浮液。在一个实施方案中,80%或更多的初级颗粒的尺寸为约0.1至约800μm,优选为约0.25至约500μm。

[0243] 一旦与包含至少一种LCST化合物的水性介质接触,即形成聚异丁烯颗粒的水性淤浆。在淤浆聚合过程中,所获得的初级颗粒附聚以形成如别处所述的(更大,次级)聚异丁烯颗粒。在一个优选的实施方案中,该形成和稀释剂的除去在0.1s至30s的时间范围(timeframe)内、优选在0.5至10s内进行。

[0244] 在一个实施方案中,在0.1s至30s的时间范围内、优选在0.5至10s内进行有机稀释剂的除去,使得水性淤浆包含小于10重量%的有机稀释剂,以包含在所得水性淤浆的聚异丁烯颗粒中的聚异丁烯计算,优选小于7重量%且甚至更优选小于5重量%且还甚至更优选小于3重量%且还甚至更优选小于1重量%的有机稀释剂。

[0245] 对本领域技术人员显而易见的是,待引入水性介质和有机介质的混合物(例如每升有机介质)以补偿从聚合温度加热到有机稀释剂的沸点、有机稀释剂的蒸发热以及加热到所需的最终淤浆温度的能量的量取决于存在于有机介质中的聚异丁烯的水平、溶剂的类型、起始温度以及加入速率。

[0246] 在一个实施方案中,优选在步骤A)中引入蒸汽如饱和蒸汽或过热蒸汽。

[0247] 在另一个优选的实施方案中,反应混合物的这种增加在上述的0.1s至30s的时间范围内、优选在0.5至10s内进行。

[0248] 有机介质与水性介质的接触在合适的装置中以逆流或并流的方式进行。优选地,所述接触在混合回路、混合泵、射流混合装置、同轴混合喷嘴、Y-混合器、T-混合器和涡旋撞

击(vortex impinging)-射流混合结构中进行。

[0249] 根据本申请人的观察且不囿于理论,另一个结果是,之前观察用于常规抗附聚剂如硬脂酸钙的至少LCST化合物、包含至少一种LCST化合物的水性介质耗尽了LCST化合物,使得在最终水性淤浆中,至少部分、根据实验部分公开的观察甚至相当大部分的LCST化合物形成聚异丁烯颗粒的一部分,并且推测其结合到聚异丁烯颗粒的表面上,这产生极好的抗附聚效果。

[0250] 合适的LCST化合物例如选自:

[0251] 聚(N-异丙基丙烯酰胺);聚(N-异丙基丙烯酰胺-共-N,N-二甲基丙烯酰胺);聚(N-异丙基丙烯酰胺)-交替-2-羟基乙基甲基丙烯酸酯;聚(N-乙烯基己内酰胺);聚(N,N-二乙基丙烯酰胺);聚[2-(二甲基氨基)甲基丙烯酸乙酯];聚(2-噁唑啉)甘氨酸聚异丁烯(poly(2-oxazoline) glypolyisobutylenes);聚(3-乙基-N-乙烯基-2-吡咯烷酮);羟丁基壳聚糖;聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单硬脂酸酯;聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单月桂酸酯;聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单油酸酯;甲基纤维素;羟丙基纤维素;羟乙基甲基纤维素;羟丙基甲基纤维素;具有2至6个乙二醇单元的聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯;聚乙二醇-共-聚丙二醇,优选具有2至6个乙二醇单元和2至6个聚丙烯单元的那些;式(I)的化合物(I) $\text{HO}-[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_x-[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}]_y-[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_z-\text{H}$

[0252] 其中 $y=3$ 至 10 且 x 和 $z=1$ 至 8 ,其中 $y+x+z$ 为 5 至 18 ;

[0253] 聚乙二醇-共-聚丙二醇,优选具有2至8个乙二醇单元和2至8个聚丙烯单元的那些;乙氧基化的异- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ -醇,优选具有的乙氧基化度为4至8;具有4至50个、优选4至20个乙二醇单元的聚乙二醇;具有4至30个、优选4至15个丙二醇单元的聚丙二醇;具有4至50个、优选4至20个乙二醇单元的聚乙二醇单甲醚、聚乙二醇二甲醚、聚乙二醇单乙醚和聚乙二醇二乙醚;具有4至50个、优选4至20个丙二醇单元的聚丙二醇单甲醚、聚丙二醇二甲醚、聚丙二醇单乙醚和聚丙二醇二乙醚;其中在另一个实施方案中,上述LCST化合物还包括羟乙基纤维素,且其中优选甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素。在一个实施方案中,至少一种LCST化合物选自烷基纤维素、羟烷基纤维素和羟烷基烷基纤维素。

[0254] 在另一个实施方案中,至少一种LCST化合物为纤维素,其中至少一个羟基官能团-OH被官能化以形成以下基团之一:

[0255] OR^c , 其中 R^c 为甲基、2-羟基乙基、2-甲氧基乙基、2-甲氧基丙基、2-羟基丙基、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n\text{CH}_3$, 其中 n 为1至20、优选3至20的整数。

[0256] 根据本发明的另一个方面,提供一种制备包含多个悬浮于其中的聚异丁烯颗粒的水性淤浆的方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0257] A) 使有机介质与水性介质接触,

[0258] 所述有机介质包含

[0259] i) 聚异丁烯,和

[0260] ii) 有机稀释剂,

[0261] 所述水性介质包含至少一种选自以下的化合物:烷基纤维素、羟烷基纤维素、羟烷基烷基纤维素、羧烷基纤维素或其混合物;

[0262] 至少部分地除去所述有机稀释剂,以获得含有聚异丁烯颗粒的水性淤浆。

[0263] 在一个实施方案中,在纤维素化合物中,纤维素的至少一个羟基官能团-OH被官能化以形成以下基团之一:

[0264] OR^c , 其中 R^c 为甲基、2-羟基乙基、2-甲氧基乙基、2-甲氧基丙基、2-羟基丙基、 $-(CH_2-CH_2O)_nH$ 、 $-(CH_2-CH_2O)_nCH_3$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)O)_nH$ 、 $-(CH_2-CH(CH_3)O)_nCH_3$, 其中 n 为1至20、优选3至20、更优选4至20的整数,和

[0265] 至少部分地除去所述有机稀释剂,以获得含有聚异丁烯颗粒的水性淤浆。

[0266] 烷基纤维素为纤维素的烷基醚,例如纤维素的 C_1-C_4 烷基醚、特别是纤维素的 C_1-C_2 烷基醚。烷基纤维素的实例为甲基纤维素和乙基纤维素。在一个实施方案中,这些烷基纤维素的取代度在1.2和2.0之间。

[0267] 羟烷基纤维素为在烷基中带有至少一个另外的羟基官能团的烷基纤维素,例如羟乙基纤维素或羟丙基纤维素。在羟烷基纤维素中,羟基还可被乙二醇或丙二醇基团取代。通常,每羟基的乙二醇或丙二醇单元的取代摩尔数(MS)在1和20之间。羟烷基纤维素的实例为以上刚刚提及的羟乙基纤维素或羟丙基纤维素等。

[0268] 羟烷基烷基纤维素为其中在烷基中烷基部分地带有至少一个另外的羟基官能团的烷基纤维素。实例包括羟丙基甲基纤维素和羟乙基甲基纤维素。在本文中,每羟基的乙二醇或丙二醇单元的取代摩尔数(MS)在1和20之间。

[0269] 羧烷基纤维素为在烷基中带有至少一个另外的羧基($COOH$)官能团的烷基纤维素,例如羧甲基纤维素。

[0270] 在一个实施方案中,甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素的取代度为0.5至2.8(理论最大值为3),优选1.2至2.5且更优选1.5至2.0。

[0271] 在一个实施方案中,羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素的MS(取代摩尔数)为3或更大,优选4或更大,更优选4至20,相对于乙二醇或丙二醇基团/葡萄糖单元计。

[0272] 存在于步骤A)中使用的水性介质中的LCST化合物的量为例如1至20,000ppm,优选3至10,000ppm,更优选5至5,000ppm且甚至更优选10至5,000ppm,相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计。

[0273] 在一个实施方案中,LCST化合物的分子量为至少1,500g/mol,优选至少2,500g/mol且更优选至少4,000g/mol。

[0274] 在使用不同LCST化合物的混合物的情况下,重均分子量为例如1,500至3,000,000、1,500至2,600,000、1,500至2,000,000。

[0275] 在本发明的一个实施方案中,本发明的方法不允许存在多元羧酸。

[0276] LCST化合物在水溶液中稳定聚异丁烯颗粒的独特能力是本发明的主要发现。因此,本发明还包括通过加入或使用LCST化合物来防止或减少或减缓包含悬浮于水性介质中的聚异丁烯颗粒的淤浆附聚的方法,所述LCST化合物的浊点为0至100°C,优选5至100°C,更优选15至80°C且甚至更优选20至70°C。

[0277] 为避免疑义,应注意到,步骤A)中获得的水性淤浆与可在所述的一些实施方案中在步骤b)中获得的聚合淤浆不同并且无关。

[0278] 在步骤b)以溶液聚合进行的情况下,一旦与水接触,即将有机稀释剂蒸发,聚异丁

烯形成悬浮于水性淤浆中的聚异丁烯颗粒。

[0279] 至少部分除去有机稀释剂通常需要大量热量以平衡蒸发热,所述热量可例如通过加热容器提供,其中,步骤A)从外部进行或在一个优选的实施方案中另外地或可选地通过引入蒸汽来进行,所述蒸汽还有助于除去有机稀释剂并且达到在异丁烯聚合后仍然存在的程度(汽提)。

[0280] 步骤A)可分批进行或连续进行,其中优选连续操作。

[0281] 在一个实施方案中,步骤A)中获得的所得淤浆的温度为50至100℃,优选60至100℃,更优选70至95℃且甚至更优选75至95℃。

[0282] 在一个实施方案中,甚至发现步骤A)的温度不必高于所使用的至少一种LCST化合物的最高的测定的浊点。

[0283] 最高的测定的浊点意指用如上所公开的5种方法或在另一个实施方案中用如上所公开的3种方法测量的最高浊点。如果无论由于什么原因用一种或两种方法不能测定浊点,则将其其他测定的最高浊点当作最高的测定的浊点。

[0284] 在一个实施方案中,进行有机稀释剂的除去直到水性淤浆包含小于10重量%的有机稀释剂,以包含在所得水性淤浆的聚异丁烯颗粒中的聚异丁烯计算,优选小于7重量%且甚至更优选小于5重量%且还甚至更优选小于3重量%。

[0285] 之前并不知道并且非常令人惊奇的是,在具有非常低水平的或甚至不存在抗附聚剂的情况下,完全可获得包含多个聚异丁烯颗粒的水性淤浆,所述抗附聚剂选自单价或多价金属离子的羧酸盐和层状矿物。

[0286] 因此,本发明也包括LCST化合物作为抗附聚剂、特别是用于所定义的聚异丁烯颗粒的抗附聚剂的用途,所述LCST化合物的浊点为0至100℃,优选5至100℃,更优选15至80℃且甚至更优选20至70℃。

[0287] 因此,本发明还包括上文所公开的且可根据步骤A)自身获得的水性淤浆。

[0288] 根据步骤A)获得的水性淤浆用作理想的起始材料,以获得分离形式的聚异丁烯颗粒。

[0289] 因此,在另一步骤C)中,可分离包含在根据步骤B)获得的水性淤浆中的聚异丁烯颗粒,以获得聚异丁烯颗粒。

[0290] 所述分离可通过筛分、浮选、离心、过滤、在脱水挤出机中脱水来进行,或通过本领域技术人员已知的用于从流体中分离固体的任何其他方式来进行。

[0291] 在一个实施方案中,如果需要,在更换与聚异丁烯颗粒一起除去的LCST化合物、水和任选的其他组分后,将分离的水性介质循环至步骤A)中。

[0292] 在另一步骤D)中,干燥根据步骤C)获得的聚异丁烯颗粒,优选干燥至挥发物的残余含量为7,000或更少,优选5,000或更少,甚至更优选4,000或更少,且在另一个实施方案中,干燥至2,000ppm或更少,优选1,000ppm或更少。

[0293] 如本文所使用的,术语挥发物表示在标准压力下沸点低于250℃、优选为200℃或更低的化合物,包括水以及剩余的有机稀释剂。

[0294] 干燥可使用本领域技术人员已知的常规方式进行,其包括在加热的丝网传送带上干燥。

[0295] 取决于干燥方法,还可将聚异丁烯颗粒制成不同的形状——在下文中称为再成形

的 (reshaped) 聚异丁烯颗粒。

[0296] 再成形的聚异丁烯颗粒例如丸粒 (pellet)。这种再成形的聚异丁烯颗粒也包括在本发明中,且例如通过在挤出机中干燥,随后在挤出机出口造粒 (pelletizing) 而获得。此造粒过程也可在水下进行。本发明的方法允许制备具有可调的或(如果需要)前所未有的低水平的单价和多价金属离子的聚异丁烯颗粒和聚异丁烯产品。

[0297] 因此,本发明包括聚异丁烯颗粒和再成形的聚异丁烯颗粒,其具有的聚异丁烯含量为98.5重量%或更多,优选98.8重量%或更多,更优选99.0重量%或更多,甚至更优选99.2重量%或更多,还甚至更优选99.4重量%或更多,且在另一个实施方案中,为99.5重量%或更多,优选99.7重量%或更多。

[0298] 在一个实施方案中,(再成形的)聚异丁烯颗粒和聚异丁烯产品包含550ppm或更少、优选400ppm或更少、更优选300ppm或更少、甚至更优选250ppm或更少且还甚至更优选150ppm或更少的单价或多价金属离子的盐,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,包含100ppm或更少的单价或多价金属离子的盐,以其金属含量且相对于存在于有机介质中的聚异丁烯的量计算。

[0299] 在一个实施方案中,(再成形的)聚异丁烯颗粒包含5000ppm或更少、优选2000ppm或更少、更优选1000ppm或更少、甚至更优选500ppm或更少且还甚至更优选100ppm或更少的非LCST化合物,且在另一个还甚至更优选的实施方案中包含50ppm或更少、优选50ppm或更少、更优选10ppm或更少且还甚至更优选不包含非LCST化合物,所述非LCST化合物选自离子型或非离子型表面活性剂、乳化剂和抗附聚剂。

[0300] 另一方面,本发明提供(再成形的)聚异丁烯颗粒,其包含的多价金属离子的盐的量为500ppm或更少、优选400ppm或更少、更优选250ppm或更少、甚至更优选150ppm或更少且还甚至更优选100ppm或更少,且在一个甚至更优选的实施方案中为50ppm或更少,以其金属含量计算。

[0301] 本发明的(再成形的)共聚物颗粒还可包含抗氧化剂,例如,上文所列的抗氧化剂中的至少一种抗氧化剂。

[0302] 特别优选季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸(也称为 **Irganox® 1010**)和2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚(BHT)。

[0303] 抗氧化剂在(再成形的)共聚物颗粒中的量例如50ppm至1000ppm,优选80ppm至500ppm,且在另一个实施方案中,为300ppm至700ppm。

[0304] 通常,达到100重量%的剩余部分包括LCST化合物、挥发物,至在所有的多价金属离子的盐以及低水平的残余单价金属离子盐如氯化钠存在下使用的程度。

[0305] 在一个实施方案中,存在于所述聚异丁烯颗粒和再成形的聚异丁烯颗粒中的LCST化合物的量为1ppm至18,000ppm,优选1ppm至10,000ppm,更优选1ppm至5,000ppm,甚至更优选1ppm至2,000ppm,且在一个更优选的实施方案中,为5至1,000ppm或5至500ppm。

[0306] 在一个实施方案中,存在于所述聚异丁烯颗粒和再成形的聚异丁烯颗粒中的单价金属离子的盐的量为1ppm至1,000ppm,优选10ppm至500ppm,且在一个更优选的实施方案中,为10至200ppm。

[0307] 在一个实施方案中,存在于所述聚异丁烯颗粒和聚异丁烯产品中的单价或多价金属离子的硬脂酸盐或棕榈酸盐的量为0至4,000ppm,优选0至2,000ppm,更优选0至1,

000ppm,且在一个更优选的实施方案中,为0至500ppm。

[0308] 在一个实施方案中,存在于所述聚异丁烯颗粒和再成形的聚异丁烯颗粒中的LCST化合物的量为1ppm至5,000ppm,优选1ppm至2,000ppm,且在一个更优选的实施方案中,为5至1,000ppm或5至500ppm。

[0309] 在另一个优选的实施方案中,存在于所述聚异丁烯颗粒和再成形的聚异丁烯颗粒中的LCST化合物的量为5至100ppm,优选5至50ppm且更优选5至30ppm。

[0310] 在一个实施方案中,存在于所述聚异丁烯颗粒和再成形的聚异丁烯颗粒中的单价金属离子的盐的量为1ppm至1,000ppm,优选10ppm至500ppm,且在一个更优选的实施方案中,为10至200ppm。

[0311] 在一个实施方案中,存在于所述聚异丁烯颗粒和再成形的聚异丁烯颗粒中的多价金属离子的硬脂酸盐或棕榈酸盐的量为0至4,000ppm,优选0至2,000ppm,更优选0至1,000ppm,且在一个更优选的实施方案中,为0至500ppm。

[0312] 因此,在一个实施方案中,本发明包括聚异丁烯颗粒和聚异丁烯产品,其包含

[0313] I) 96.0重量%或更多、优选97.0重量%或更多、更优选98.0重量%或更多、甚至更优选99.0重量%或更多、还甚至更优选99.2重量%或更多的聚异丁烯,且在另一个实施方案中,包含99.5重量%或更多的聚异丁烯

[0314] II) 0至3.0重量%、优选0至2.5重量%、更优选0至1.0重量%且更优选0至0.40重量%的单价或多价金属离子的盐,优选多价金属离子的硬脂酸盐和棕榈酸盐,以及

[0315] III) 1ppm至5,000ppm、优选1ppm至2,000ppm的至少一种LCST化合物,且在一个更优选的实施方案中,包含5至1,000ppm或5至500ppm的至少一种LCST化合物。

[0316] 在LCST化合物被定义为强制性组分的情况下,本发明不仅包括聚异丁烯颗粒或再成形的聚异丁烯颗粒——本文中合称为(再成形的)聚异丁烯颗粒,而且包括包含LCST化合物的任何类型的聚异丁烯组合物。

[0317] 因此,在另一个实施方案中,本发明包括聚异丁烯组合物,特别是(再成形的)聚异丁烯颗粒,其包含

[0318] I) 96.0重量%或更多、优选97.0重量%或更多、更优选98.0重量%或更多、甚至更优选99.0重量%或更多、还甚至更优选99.2重量%或更多的聚异丁烯,且在另一个实施方案中,包含99.5重量%或更多的聚异丁烯

[0319] II) 0至3.0重量%、优选0至2.5重量%、更优选0至1.0重量%且更优选0至0.40重量%的单价或多价金属离子的盐,优选多价金属离子的硬脂酸盐和棕榈酸盐,以及

[0320] III) 1ppm至5,000ppm、优选1ppm至2,000ppm的至少一种LCST化合物,且在一个更优选的实施方案中,包含5至1,000ppm或5至500ppm的至少一种LCST化合物。

[0321] 由于多价金属离子的盐对可根据ASTM D5667(2010年再次批准的版本)测量的灰分含量有贡献,本发明还包括聚异丁烯组合物,特别是(再成形的)聚异丁烯颗粒,其包含98.5重量%或更多、优选98.8重量%或更多、更优选99.0重量%或更多、甚至更优选99.2重量%或更多、还甚至更优选99.4重量%或更多的聚异丁烯,且在另一个实施方案中,包含99.5重量%或更多的聚异丁烯,并且其根据ASTM D5667测量的灰分含量为0.2重量%或更少,优选0.1重量%或更少,更优选0.08重量%或更少且甚至更优选0.05重量%或更少,还甚至更优选0.03重量%或更少且最优选0.015重量%或更少。

[0322] 在一个优选的实施方案中,上述聚异丁烯组合物、特别是(再成形的)共聚物颗粒还包含1ppm至5,000ppm、优选1ppm至2,000ppm的至少一种LCST化合物,且在一个更优选的实施方案中,包含5至1,000ppm或5至500ppm的至少一种LCST化合物。

[0323] 在又一个实施方案中,本发明包括聚异丁烯组合物,特别是(再成形的)聚异丁烯颗粒和聚异丁烯产品,其包含

[0324] I) 100重量份的聚异丁烯(100phr)

[0325] II) 0.0001至0.5、优选0.0001至0.2、更优选0.0005至0.1、甚至更优选0.0005至0.05phr的至少一种LCST化合物,以及

[0326] III) 没有或0.0001至3.0、优选没有或0.0001至2.0、更优选没有或0.0001至1.0、甚至更优选没有或0.0001至0.5、还甚至更优选没有或0.0001至0.3且最优选没有或0.0001至0.2phr的单价或多价金属离子的盐,优选单价或多价金属离子的硬脂酸盐和棕榈酸盐,优选包含硬脂酸钙、棕榈酸钙、硬脂酸锌或棕榈酸锌,和

[0327] IV) 没有或0.005至0.1、优选0.008至0.05、更优选0.03至0.07phr的抗氧化剂,

[0328] V) 0.005至0.5、优选0.01至0.3、更优选0.05至0.2phr的挥发物,所述挥发物在标准压力下的沸点为200℃或更低。

[0329] 优选地,上述组分I)至V)总计为100.00501至104.100000重量份,优选100.01至103.00重量份,更优选100.10至101.50重量份,甚至更优选100.10至100.80重量份,且一起代表聚异丁烯组合物、特别是(再成形的)聚异丁烯颗粒总重量的99.80至100.00重量%,优选99.90至100.00重量%,更优选99.95至100.00重量%且还甚至更优选99.97至100.00重量%。

[0330] 如果有的话,剩余部分可代表不为上述组分的盐或组分,例如源自用于制备步骤A)中所使用的水性介质的水或——如果适用——源自包括分解产物的产物和步骤b)中所使用的引发剂体系剩下的盐。

[0331] 游离羧酸及其盐、特别是硬脂酸钙和硬脂酸锌或棕榈酸钙和棕榈酸锌的测定,可通过使用具有火焰电离检测器的气相色谱法(GC-FID)根据以下程序测量来完成:

[0332] 称量2g共聚物组合物样品,精确至0.0001g,将其放到100mL的广口瓶中并且

[0333] a) 在游离羧酸的水平待测定的情况下,与25mL己烷、1,000mL内标溶液结合,以及

[0334] b) 在羧酸盐的水平待测定的情况下,与25mL己烷、1,000mL内标溶液以及5滴浓硫酸结合。

[0335] 将所述广口瓶放在振荡器上12小时。然后加入23ml丙酮,并将剩余的混合物在50℃下蒸发至干,通常耗时30分钟。

[0336] 之后,加入10ml甲醇和2滴浓硫酸,振荡以混合并在50℃下加热1小时以将羧酸转化成其甲酯。之后,加入10ml己烷和10ml软化水(demineralized water),剧烈振荡,最后分离己烷层。使用2ml己烷溶液进行GC-FID分析。

[0337] 本领域技术人员已知,工业硬脂酸盐如硬脂酸钙和硬脂酸锌还含有部分其他钙和锌的羧酸盐如棕榈酸盐。然而,GC-FID也可以测定其他羧酸的含量。

[0338] 羧酸盐、特别是硬脂酸盐和棕榈酸盐的直接测定可通过FTIR按照如下完成:将橡胶样品在纸样品夹中在两张硅离型纸之间进行挤压,并在红外光谱仪上进行分析。硬脂酸钙羰基峰位于1541.8和1577.2cm⁻¹处。热转化的硬脂酸钙(硬脂酸钙的不同变型,参见例如

Journal of Colloid Science第4卷,第2期,1949年4月,第93-101页)的峰位于 1562.8 和 1600.6cm^{-1} 处,并且也包含在硬脂酸钙计算中。这些峰与 950cm^{-1} 处的峰的比值用于说明样品中的厚度变化。

[0339] 通过比较峰高与具有预定水平的硬脂酸钙的已知标准物的峰高,可确定硬脂酸钙的浓度。这同样也适用于其他羧酸盐,特别是硬脂酸盐和棕榈酸盐。例如,单独的硬脂酸锌羰基峰位于 1539.5cm^{-1} 处,对于硬脂酸钠单独的羰基峰位于 1558.5cm^{-1} 处。

[0340] 单价或多价金属离子的含量,特别是多价金属离子如钙和锌的含量通常可测定,并且如果没有另外提及,在根据EPA 3052方法C进行微波溶样后,通过根据EPA 6010方法C的电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES),使用NIST可追踪式校准标准来测定。

[0341] 另外地或可选地,各种元素的含量可通过X射线荧光(XRF)来测定。使用足够能量的X射线辐射照射样品,以激发感兴趣的元素。所述元素将发出元素类型特有的能量,该能量由适当的检测器检测到。与已知浓度和类似基质的标准物比较,将得到定量的所需元素。LCST化合物的含量、特别是甲基纤维素含量是可测量的,并且相对于已知浓度的标准物,使用凝胶过滤色谱法在配备有下述装置的Waters Alliance 2690/5分离模块上测量: PolySep-GFC-P4000, $300 \times 7.8\text{mm}$ 水性GFC柱和PolySep-GFC-P4000, $35 \times 7.8\text{mm}$ 保护柱和Waters 2414差示折光计。由于凝胶过滤色谱基于分子量进行分离,因此为了分析不同分子量范围的LCST化合物,可能必需使用与上述柱不同的柱。

[0342] 样品例如根据以下程序来制备:

[0343] 称量2g共聚物组合物样品,精确至 0.0001g ,使用低速振荡器将其溶解在密闭小瓶中的30ml己烷中过夜。在室温下精确地加入5ml HPLC级水,将小瓶重新封盖并再振荡30分钟。相分离后,将水相用于凝胶过滤色谱法并通过 $0.45\mu\text{m}$ 的注射过滤器注入。

[0344] 对本领域技术人员显而易见的是,不同的分析方法可导致稍微不同的结果。然而,至少到涉及上述方法的程度,发现结果在其特有的和固有的误差范围内是一致的。

[0345] 对于上述所有聚异丁烯组合物,在一个实施方案中,根据ASTM D5667测量的灰分含量为例如0.2重量%或更少,优选0.1重量%或更少,更优选0.08重量%或更少且甚至更优选0.05重量%或更少,还甚至更优选0.03重量%或更少且最优选0.015重量%或更少。

[0346] 优选的聚异丁烯为已在上文的方法部分描述的聚异丁烯。

[0347] 在一个实施方案中,聚异丁烯颗粒和聚异丁烯产品具有的堆积密度为 0.05kg/l 至 0.900kg/l ,优选 0.5kg/l 至 0.900kg/l 。

[0348] 在另一步骤e)中,将在步骤f)中获得的聚异丁烯颗粒进行成形过程如打包(baling)。

[0349] 因此,本发明包括成形制品,特别是可通过使在步骤d)中获得的聚异丁烯颗粒和聚异丁烯产品成形、特别是将其打包获得的包(bale)。成形可使用本领域技术人员已知的用于这样的目的的任何标准设备进行。打包可例如用常规的、市售的打包机进行。由(再成形的)聚异丁烯颗粒制成或包含(再成形的)聚异丁烯颗粒的成形制品也包含在术语聚异丁烯组合物中。

[0350] 在一个实施方案中,成形制品、特别是包具有的密度为 0.700kg/l 至 0.850kg/l 。

[0351] 在另一个实施方案中,成形制品是立方体的并且具有的重量为10至50kg,优选25至40kg。

[0352] 对于本领域技术人员显而易见的是,成形制品、特别是包的密度高于用于其制备的聚异丁烯颗粒的堆积密度。

[0353] 掺合物(blend)

[0354] 聚异丁烯组合物、特别是(再成形的)聚异丁烯颗粒和由(再成形的)聚异丁烯颗粒制成或包含(再成形的)聚异丁烯颗粒的成形制品,在下文中被称为本发明的聚异丁烯。一种或多种本发明的聚异丁烯可彼此掺合或另外地或可选地与至少一种第二橡胶掺合,所述第二橡胶不同于形成所述聚异丁烯颗粒的聚异丁烯,其优选选自天然橡胶(NR)、环氧化天然橡胶(ENR)、聚异戊二烯橡胶、聚(苯乙烯-共-丁二烯)橡胶(SBR)、氯丁橡胶(CR)、聚丁二烯橡胶(BR)、全氟聚异丁烯(FFKM/FFPM)、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)橡胶、丙烯酸乙烯酯橡胶、多硫化物橡胶(TR)、聚(异戊二烯-共-丁二烯)橡胶(IBR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)、乙烯-丙烯橡胶(EPR)、乙烯-丙烯-二烯M级橡胶(EPDM)、聚亚苯基硫醚(polyphenylensulfide)、丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、环氧丙烷聚合物、星形支化丁基橡胶和卤代星形支化丁基橡胶、不是本发明主题(即具有不同水平的多价金属离子或纯度级别)的丁基橡胶、溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶、星形支化聚异丁烯橡胶、星形支化溴化丁基(聚异丁烯/异戊二烯聚异丁烯)橡胶;聚(异丁烯-共-对甲基苯乙烯)和卤化聚(异丁烯-共-对甲基苯乙烯)、卤化聚(异丁烯-共-异戊二烯-共-对甲基苯乙烯)、聚(异丁烯-共-异戊二烯-共-苯乙烯)、卤化聚(异丁烯-共-异戊二烯-共-苯乙烯)、聚(异丁烯-共-异戊二烯-共- α -甲基苯乙烯)、卤化聚(异丁烯-共-异戊二烯-共- α -甲基苯乙烯)。

[0355] 一种或多种本发明的聚异丁烯或与上述第二橡胶的掺合物可进一步另外地或可替代地例如同时或分别与至少一种热塑性聚合物掺合,所述热塑性聚合物优选地选自聚苯硫醚(PPS)、聚氨酯(PU)、聚丙烯酸酯(ACM,PMM)、热塑性聚酯型氨基甲酸酯(AU)、热塑性聚醚型氨基甲酸酯(EU)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚四氟乙烯(PTFE)。

[0356] 一种或多种本发明的聚异丁烯或与上述第二橡胶和/或热塑性聚合物的掺合物可与一种或多种填料混合。所述填料可为非矿物填料、矿物填料或其混合物。在一些实施方案中,优选非矿物填料,包括例如碳黑、橡胶凝胶及其混合物。合适的碳黑优选由灯黑法、炉黑法或气黑法制备。碳黑优选具有的BET比表面积为20至200m²/g。碳黑的一些具体实例为SAF、ISAF、HAF、FEF和GPF碳黑。橡胶凝胶优选为基于聚丁二烯、丁二烯/苯乙烯聚异丁烯、丁二烯/丙烯腈聚异丁烯或聚氯丁二烯的橡胶凝胶。

[0357] 合适的矿物填料包括,例如,二氧化硅、硅酸盐、粘土、膨润土、蛭石、绿脱石、贝得石、铬岭石、锂蒙脱石、皂石、合成锂皂石(laponite)、锌蒙脱石、麦羟硅钠石(magadiite)、水羟硅钠石(kenyaite)、三八面体伊利石(ledikite)、石膏、氧化铝、滑石、玻璃、金属氧化物(例如二氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化铝)、金属碳酸盐(例如碳酸镁、碳酸钙、碳酸锌)、金属氢氧化物(例如氢氧化铝、氢氧化镁)或其混合物。

[0358] 适于用作矿物填料的干燥的无定形二氧化硅颗粒具有的平均附聚粒径可在1至100微米、或10至50微米、或10至25微米的范围内。在一个实施方案中,小于10体积%的附聚颗粒可在5微米以下。在一个实施方案中,小于10体积%的附聚颗粒的尺寸可在50微米以上。合适的无定形的干燥二氧化硅的BET表面积(按照DIN(Deutsche Industrie Norm) 66131测得)可例如在50和450平方米/克之间。按照DIN 53601测得的DBP吸收量可在150和400克/100克二氧化硅之间。根据DIN ISO 787/11测得的干燥损失可为0至10重量%。合适

的二氧化硅填料以名称HiSil™210、HiSil™233和HiSil™243商购自PPG Industries Inc。从Bayer AG商购获得的Vulkasil™S和Vulkasil™N也是合适的。

[0359] 可用于本发明的高纵横比(aspect ratio)填料可包括纵横比为至少1:3的粘土、滑石、云母等。该填料可包括圆形材料或具有板状或针状结构的非等轴(nonisometric)材料。纵横比被定义为与板面面积相同的圆的平均直径与板的平均厚度的比值。针状和纤维状填料的纵横比为长度与直径的比值。高纵横比填料的纵横比可为至少1:5,或至少1:7,或在1:7至1:200的范围内。高纵横比填料的平均粒度可例如在0.001至100微米、或0.005至50微米、或0.01至10微米的范围内。合适的高纵横比填料的BET表面积(按照DIN(Deutsche Industrie Norm) 66131测得)可在5和200平方米/克之间。高纵横比填料可包括纳米粘土,例如,有机改性的纳米粘土。纳米粘土的实例包括天然的粉末蒙脱石粘土(例如钠蒙脱石或钙蒙脱石)或合成粘土(例如水滑石或合成锂皂石)。在一个实施方案中,高纵横比填料可包括有机改性的蒙脱石纳米粘土。如本领域已知的,粘土可通过用镧离子取代过渡金属来改性,以对粘土提供表面活性剂功能,所述表面活性剂功能有助于粘土在通常疏水性聚合物环境中的分散。在一个实施方案中,镧离子为基于磷的(例如磷离子)或基于氮的(例如铵离子),并且包含具有2至20个碳原子的官能团。粘土可例如以纳米级粒度来提供,例如按体积计小于25μm。所述粒度可在1至50μm、或1至30μm、或2至20μm的范围内。除了二氧化硅之外,纳米粘土还可包含一部分氧化铝。例如,纳米粘土可包含0.1至10重量%的氧化铝,或0.5至5重量%的氧化铝,或1至3重量%的氧化铝。作为高纵横比矿物填料的市售可得的有机改性的纳米粘土的实例包括,例如,以商品名**Cloisite®**粘土10A、20A、6A、15A、30B或25A出售的那些。

[0360] 一种或多种本发明的聚异丁烯或与上述第二橡胶和/或热塑性聚合物或化合物的掺合物,在下文中统称为聚合物产品,并且还可包含其他成分,例如固化剂、反应促进剂、硫化促进剂、硫化促进助剂、抗氧化剂、起泡剂、防老剂、热稳定剂、光稳定剂、臭氧稳定剂、加工助剂、增塑剂、增粘剂、发泡剂、染料、颜料、蜡、填充剂(extender)、有机酸、抑制剂、金属氧化物,以及活化剂如三乙醇胺、聚乙二醇、己三醇等,这些均为橡胶工业所知。这些成分以尤其取决于预期用途的常规量使用。

[0361] 应用

[0362] 发现,所述聚合物产品对于制备用于特定应用的混合物(compounds)特别有用。

[0363] 这样的应用包括密封剂、胶粘剂、涂料和屋面材料(roofing)以及白色和黑色填充板(white and black filled sheeting)。

[0364] 因此,本发明还包括本发明的聚异丁烯在密封剂、胶粘剂、涂料和屋面材料以及白色和黑色填充板中的用途或作为密封剂、胶粘剂、涂料和屋面材料以及白色和黑色填充板的用途。

[0365] 所述聚合物产品还可用于轮胎侧壁和胎面胶(tread compound)中。在侧壁中,聚异丁烯的特性赋予良好的抗臭氧性、裂纹切断生长(crack cut growth)和外观。

[0366] 在一个优选的具体实施方案1中,本发明涉及一种制备包含多个悬浮于其中的弹性体颗粒的水性淤浆的方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0367] A*) 使有机介质与水性介质接触,

[0368] 所述有机介质包含

[0369] i) 至少一种弹性体,和

[0370] ii) 有机稀释剂,

[0371] 所述水性介质包含至少一种LCST化合物,所述LCST化合物的浊点为0至100℃,优选5至100℃,更优选15至80℃且甚至更优选20至70℃,

[0372] 和

[0373] 至少部分地除去所述有机稀释剂,以获得含有弹性体颗粒的水性淤浆,其中所述弹性体为聚异丁烯。

[0374] 在根据具体实施方案1的具体实施方案2中,所述包含至少一种聚异丁烯和有机稀释剂的有机介质由聚合反应或后聚合获得。

[0375] 在根据具体实施方案1或2的具体实施方案3中,所述有机介质由聚合反应获得,并且还可包含聚合反应的残余单体。

[0376] 在根据具体实施方案1至3中之一的具体实施方案4中,所述水性介质包含0至5,000ppm、优选0至2,000ppm、更优选10至1,000ppm、甚至更优选50至800ppm且还甚至更优选100至600ppm的多价金属离子的盐,以其金属含量且相对于存在于根据步骤A)获得的介质中的聚异丁烯的量计算。

[0377] 在根据具体实施方案1至4中之一的具体实施方案5中,所述水性介质包含550ppm或更少、优选400ppm或更少、更优选300ppm或更少、甚至更优选250ppm或更少且还甚至更优选150ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,且在另一个还甚至更优选的实施方案中,包含100ppm或更少的多价金属离子的羧酸盐,以其金属含量且相对于存在于根据步骤b)获得的介质中的聚异丁烯的量计算。

[0378] 在根据具体实施方案4或5的具体实施方案6中,所述多价金属离子的盐为硬脂酸钙和/或硬脂酸锌和/或棕榈酸钙和/或棕榈酸锌。

[0379] 在根据具体实施方案6的具体实施方案7中,所述多价金属离子的羧酸盐为硬脂酸钙和/或硬脂酸锌和/或棕榈酸钙和/或棕榈酸锌。

[0380] 在根据具体实施方案1至7中之一的具体实施方案8中,所述包含至少一种弹性体和有机稀释剂的有机介质由聚合反应获得,所述聚合反应至少包括以下步骤:

[0381] a) 提供包含有机稀释剂和至少一种可聚合单体的反应介质

[0382] b) 使所述反应介质内的单体在引发剂体系或催化剂的存在下聚合,以形成包含弹性体、有机稀释剂和任选的残余单体的有机介质。

[0383] 在根据具体实施方案1至8中之一的具体实施方案9中,步骤A*)分批进行或连续进行,优选连续进行。

[0384] 在根据具体实施方案1至9中之一的具体实施方案10中,步骤A*)中的温度为10至100℃,优选50至100℃,更优选60至95℃且甚至更优选75至95℃。

[0385] 在根据具体实施方案1至10中之一的具体实施方案11中,所述至少一种LCST化合物选自:

[0386] 聚(N-异丙基丙烯酰胺);聚(N-异丙基丙烯酰胺-共-N,N-二甲基丙烯酰胺);聚(N-异丙基丙烯酰胺)-交替-2-羟基乙基甲基丙烯酸酯;聚(N-乙基己内酰胺);聚(N,N-二乙基丙烯酰胺);聚[2-(二甲基氨基)乙基甲基丙烯酸酯];聚(2-噁唑啉)甘氨酸弹性体(poly(2-oxazoline)glyelastomers);聚(3-乙基-N-乙基-2-吡咯烷酮);羟基丁基壳聚糖;聚

氧乙烯(20)脱水山梨醇单硬脂酸酯;聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单月桂酸酯;聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单油酸酯;甲基纤维素;羟丙基纤维素;羟乙基甲基纤维素;羟丙基甲基纤维素;具有2至6个乙二醇单元的聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯;聚乙二醇-共-聚丙二醇,优选具有2至6个乙二醇单元和2至6个聚丙烯单元的那些;式(I)的化合物

[0387] (I) $\text{HO}-[\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]_x-[\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}]_y-[\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]_z\text{-H}$

[0388] 其中 $y=3$ 至 10 且 x 和 $z=1$ 至 8 ,其中 $y+x+z$ 为 5 至 18 ;

[0389] 聚乙二醇-共-聚丙二醇,优选具有2至8个乙二醇单元和2至8个聚丙烯单元的那些;乙氧基化的异- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ -醇,优选具有的乙氧基化度为4至8;具有4至50个、优选4至20个乙二醇单元的聚乙二醇;具有4至30个、优选4至15个丙二醇单元的聚丙二醇;具有4至50个、优选4至20个乙二醇单元的聚乙二醇单甲醚、聚乙二醇二甲醚、聚乙二醇单乙醚和聚乙二醇二乙醚;具有4至50个、优选4至20个丙二醇单元的聚丙二醇单甲醚、聚丙二醇二甲醚、聚丙二醇单乙醚和聚丙二醇二乙醚;其中优选甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素。

[0390] 在根据具体实施方案1至11中之一的具体实施方案12中,所述方法包括另一步骤,在其中分离包含在根据步骤A*)获得的水性淤浆中的弹性体颗粒,以获得分离的弹性体颗粒。

[0391] 在根据具体实施方案1至11中之一的具体实施方案13中,所述方法包括另一步骤,在其中分离包含在根据步骤A*)获得的水性淤浆中的弹性体颗粒,以获得分离的弹性体颗粒;以及包括另一步骤,在其中干燥所述(分离的)弹性体颗粒,优选干燥至挥发物的残余含量为7,000或更少、优选5,000或更少、甚至更优选4,000或更少,且在另一个实施方案中,干燥至2,000ppm或更少、优选1,000ppm或更少。

[0392] 在根据具体实施方案1至12中之一的具体实施方案14中,所述方法包括下述过程作为另一步骤:使所述弹性体颗粒成形,以获得再成形的弹性体颗粒如丸粒或成形制品如包。

[0393] 在具体实施方案15中,本发明包括可根据具体实施方案1至14中之一获得的水性淤浆。

[0394] 在具体实施方案16中,本发明包括LCST化合物作为抗附聚剂、特别是用于聚异丁烯颗粒的抗附聚剂的用途,如具体实施方案1所定义,所述LCST化合物的浊点为0至100℃,优选5至100℃,更优选15至80℃且甚至更优选20至70℃。

[0395] 在具体实施方案17中,本发明包括通过加入或使用LCST化合物来防止或减少或减缓淤浆附聚的方法,所述淤浆包含悬浮于水性介质中的聚异丁烯颗粒,如具体实施方案1所定义,所述LCST化合物的浊点为0至100℃,优选5至100℃,更优选15至80℃且甚至更优选20至70℃。

[0396] 在具体实施方案18中,本发明包括聚异丁烯颗粒,其具有的聚异丁烯含量为98.5重量%或更多,优选98.8重量%或更多,更优选99.0重量%或更多,甚至更优选99.2重量%或更多,还甚至更优选99.4重量%或更多,且在另一个实施方案中,为99.5重量%或更多。

[0397] 在根据具体实施方案18的具体实施方案19中,所述聚异丁烯的重均分子量在10至2,000kg/mol的范围内,优选在20至1,000kg/mol的范围内,更优选在50至1,000kg/mol的范围内,甚至更优选在200至800kg/mol的范围内,还更优选在375至550kg/mol的范围内,且最

优选在400至500kg/mol的范围内。

[0398] 在根据具体实施方案18或19的具体实施方案20中,所述聚异丁烯的门尼粘度为至少10 (ML 125°C1+8, ASTM D 1646), 优选为20至80且甚至更优选为25至60 (ML 125°C1+8, ASTM D 1646)。

[0399] 在根据具体实施方案18至20中之一的具体实施方案21中,所述聚异丁烯颗粒还包含0至0.4重量%、优选0至0.2重量%、更优选0至0.1重量%且更优选0至0.05重量%的多价金属离子的盐,优选多价金属离子的硬脂酸盐和棕榈酸盐。

[0400] 在根据具体实施方案18至21中之一的具体实施方案22中,所述聚异丁烯颗粒还包含1ppm至18,000ppm、优选1ppm至5,000ppm、更优选1ppm至2,000ppm的至少一种LCST化合物,且在一个更优选的实施方案中,包含5至1,000ppm或5至500ppm的至少一种LCST化合物。

[0401] 在具体实施方案23中,本发明包括可通过使具体实施方案18至22中的聚异丁烯颗粒成形而获得的成形制品,特别是丸粒或包。

[0402] 在具体实施方案24中,本发明包括掺合物或混合物,其可通过掺合或混合具体实施方案18至22的聚异丁烯颗粒或具体实施方案23的成形制品而获得。

[0403] 在具体实施方案25中,本发明包括具体实施方案18至22的聚异丁烯颗粒或具体实施方案23的成形制品或具体实施方案24的掺合物或混合物用于下述的用途:内衬、囊状物、管、气垫、气动弹簧、风箱、贮气袋(accumulator bag)、软管、传送带和药物密封件、汽车悬挂减震器、汽车排气吊架、车身安装件(body mount)、鞋底、口香糖、轮胎侧壁和胎面胶、带、软管、鞋底、垫片、O形圈、电线/电缆、膜、辊、囊状物(例如固化囊状物)、轮胎内衬、轮胎胎面、减震器、机械配件、气球、球、高尔夫球、防护服、医用管材、储罐衬里、电气绝缘材料、轴承、药物塞(pharmaceutical stopper)、胶粘剂;容器,如瓶、搬运箱(tote)、储罐、容器封闭物或盖;密封件或密封剂,如垫片或堵缝材料;物料输送装置,如螺旋推运器或传送带;冷却塔;金属加工装置,或与金属加工液接触的任何装置;发动机部件,如燃料管线、燃料过滤器、燃料储罐、垫片、密封件等;膜,用于流体过滤或罐密封的膜。

[0404] 本发明还包括为上文所列出的25个具体实施方案与一般实施方案的组合的具体实施方案,包括如上所公开的任何水平的优选实施方案、范围参数。

[0405] 在下文中通过实施例进一步阐明本发明,但本发明并不限于此。

[0406] 实验部分

[0407] 实施例1和2

[0408] 聚异丁烯粘结剂(cement)通过将聚异丁烯溶解于己烷(~80%正己烷,剩余部分为支链己烷异构体)中来制备,所述聚异丁烯的重均分子量为750,000,粘均分子量为800,000,多分散性为0.5。聚异丁烯在粘结剂中的总浓度为5重量%。将此粘结剂(71g,基于质量计总共3.55g聚异丁烯)使用蠕动泵以50mL/分钟的流速泵送到搅拌的容器中,所述容器中含有

[0409] 实验1):在大气压下温度为65°C下2L去离子水

[0410] 实验2):包含0.01g(或0.12重量%,相对于聚异丁烯计)甲基纤维素的2L去离子水。

[0411] 在粘结剂进入含有水的容器时,将低压蒸汽(约5-10psi)注入到粘结剂流中。

[0412] 对于实验1,形成了粗附聚物,在实验2中,获得分离的聚异丁烯团粒。

[0413] 所使用的甲基纤维素为购自Sigma Aldrich的型号为M 0512的甲基纤维素,其在于水中为2重量%和20℃下的粘度为4000cp,分子量为88,000,取代度为1.5至1.9,甲氧基取代为27.5至31.5重量%。

[0414] 其由方法5)测定的浊点为39.0℃,由方法4)测定的浊点为37.8℃。

[0415] 实施例3a至3c

[0416] 连续的聚异丁烯颗粒形成:

[0417] 将异丁烯与氯甲烷以及任选的二异丁烯结合,以制备聚合原料,使得在二异丁烯的加入量为异丁烯含量的0至0.1重量%的情况下,单体的总浓度为约15至18重量%。将此原料流冷却至约-100℃并连续地进料到搅拌的反应容器中,其还保持在-100℃。在该反应容器中,将原料与连续加入的引发剂体系流——0.05至0.5重量%三氯化铝于氯甲烷中的溶液——混合,所述溶液用水与三氯化铝的摩尔比为0.1:1至1:1的水活化。所述原料流和引发剂体系流的加入速率以常规方式调节,以提供粘均分子量 M_v 在250,000g/mol和3,000,000g/mol之间的聚异丁烯。通常,原料流中的单体与三氯化铝的重量比保持在500至20000、优选1500至10000的范围内。

[0418] 为了控制聚合物的分子量,加入二异丁烯(DIB)作为链转移剂。因此,DIB的量根据最终产物所需的分子量而变化。对于最高分子量,不需要DIB,依次加入在上述范围内的更多DIB以降低分子量。

[0419] 在该搅拌的反应容器中,聚异丁烯以悬浮于氯甲烷中的细分散的淤浆形式获得。

[0420] 对反应容器进行设置和操作,使得连续加入的原料超过反应器的体积。当超过此体积时,使含有氯甲烷、未反应单体和聚异丁烯的充分混合的反应淤浆溢流到含有水的另一个搅拌容器中,所述水从65℃加热至100℃,并以按重量计15:1至6:1的量(基于聚异丁烯计算)使用。由此,大多数的稀释剂氯甲烷从所述淤浆中除去。

[0421] 溶剂和单体汽提完成之后,在对聚合物进行脱水和精加工之前,将相对于聚异丁烯计的100至500ppm的**Irganox®** 1010加入到水性介质中。也可以在汽提过程中更早地加入此抗氧化剂,或甚至在脱水后将其直接加入到精加工过程中。

[0422] 加入50至500ppm的甲基纤维素(基于聚异丁烯计算)使得能够形成聚异丁烯颗粒的水性淤浆,其中共聚物颗粒在水性淤浆中的浓度随着聚合的进行而增加。然后,将所述水性淤浆使用常规方式脱水和干燥以提供适于测试和分析的共聚物。

[0423] 在此实验中未测试更高或更低的值,然而,该行为表明可成功地使用高于或低于此范围的水平,这取决于聚异丁烯在水性介质中的期望粘附性。

[0424] 所使用的甲基纤维素在2重量%溶液时的溶液粘度为3000-5600cps,分子量 M_w 为~90,000,甲氧基取代为27.5-31.5重量%,并因此取代度为约1.9。

[0425] 其由方法5)测定的浊点为39.0℃,由方法4)测定的浊点为37.8℃:

[0426] 5:2006年9月的DIN EN 1890,方法A,其中所测试的化合物的量从1g/100ml蒸馏水减少到0.2g/100ml蒸馏水。

[0427] 4:2006年9月的DIN EN 1890,方法A,其中所测试的化合物的量从1g/100ml蒸馏水减少到0.04g/100ml蒸馏水。

[0428] 使用前述的实验装置,在将颗粒从水性淤浆中分离并干燥后,获得三种可通过其 M_v 范围进行区分的产物。

[0429] 粘均分子量通过下述过程确定：使用Ubbelohde粘度计测量聚异丁烯在异辛烷中的溶液的粘度，然后将所述粘度与已知值进行比较。测试如下进行：

[0430] 将聚异丁烯样品 (0.0400+/-0.0050g) 溶于20mL异辛烷中。将11mL此溶液转移到Ubbelohde粘度计中，然后使所述Ubbelohde粘度计在温控浴中在20℃下平衡10min。使用吸耳球 (pipette bulb) 将溶液吸到粘度计的启动计时器之上的贮液器中。然后移走吸耳球使溶液流动。

[0431] 时间, t , 以弯月面从粘度计的起始线移动到停止线的时间 (以秒计) 进行测量。将此测量进行三次, 并将平均值与已知粘度的表进行比较, 以确定 M_v 。

[0432] 所获得的三种产物的分析数据如下所述：

[0433] 通常, 如果没有另外提及, 所有分析数据根据以上说明书中所述的方法获得。

[0434] 分子量和多分散性通过凝胶渗透色谱法在四氢呋喃中确定并以 kg mol^{-1} 表示。位阻酚类抗氧化剂 (Irganox™1010) 的含量通过HPLC确定, 结果以重量%表示。总不饱和度和微观结构由 ^1H NMR光谱的相应信号确定, 并以摩尔%表示。

[0435] 实施例3a

[0436] 总不饱和度:<0.04摩尔%

[0437] M_v : 620,000-950,000g/mol, 其中特定操作 (specific run) (SR) 的 M_v 为819,400

[0438] 多分散性SR (M_w/M_n): 1.71

[0439] 钙:<50ppm, SR: 24ppm

[0440] 硬脂酸钙含量: 低于检测极限 (完全)

[0441] 甲基纤维素含量:<0.05重量%

[0442] **Irganox®** 1010: 0.030-0.100重量%

[0443] 挥发物SP: 0.048重量%

[0444] 其他抗附聚剂、表面活性剂、乳化剂: 无

[0445] 离子: (ICP-AES)

[0446] 铝SR (来自催化剂): 17ppm

[0447] 镁SR: 32ppm

[0448] 其他多价金属离子SR (Mn、Pb、Cu、Cr、Ba、Fe、Zn): 24ppm

[0449] 单价金属离子SR (Na、K): 29ppm

[0450] 总灰分SR: (ASTM D5667) 0.008重量%

[0451] 实施例3b:

[0452] 总不饱和度:<0.04摩尔%

[0453] M_v : 1,000,000-1,350,000g/mol

[0454] 钙:<50ppm

[0455] 硬脂酸钙含量: 低于检测极限

[0456] 甲基纤维素含量:<0.05重量%

[0457] **Irganox®** 1010: 0.030-0.100重量%

[0458] 挥发物: 0.3重量%

[0459] 实施例3c:

- [0460] 总不饱和度:<0.04摩尔%
- [0461] M_v :2,300,000-2,850,000g/mol
- [0462] 钙:<50ppm
- [0463] 硬脂酸钙含量:低于检测极限
- [0464] 甲基纤维素含量:<0.05重量%
- [0465] **Irganox®** 1010:0.030-0.100重量%
- [0466] 挥发物:0.3重量%
- [0467] 对于产物3b和3c,发现灰分含量也小于0.2重量%。
- [0468] 因此,实施例3a至3c的聚异丁烯颗粒包含:
- [0469] I) 100重量份的聚异丁烯(100phr)
- [0470] II) <0.005phr的至少一种LCST化合物,以及
- [0471] III) 小于0.001phr的非LCST化合物,其选自离子型或非离子型表面活性剂、乳化剂和抗附聚剂,和
- [0472] IV) 0.03至0.1phr的抗氧化剂
- [0473] V) 约0.3phr的挥发物,所述挥发物在标准压力下的沸点为200℃或更低
- [0474] 其中这些组分构成聚异丁烯颗粒总重的99.9重量%以上。
- [0475] 实施例4至7
- [0476] 聚异丁烯粘结剂通过将2.8g聚异丁烯溶解于765ml己烷(~80%正己烷,剩余部分为支链己烷异构体)来制备。聚异丁烯在所述粘结剂中的总浓度为约2.5重量%。使用蠕动泵将此粘结剂以15rpm的速度泵送到含有1L水的烧杯中,所述水已用低压蒸汽预热1min。然后,继续将蒸汽加入到所述粘结剂中2min。
- [0477] 在预热水之前,将6.25mg LCST化合物甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素或羟丙基甲基纤维素(或2230ppm,以有机介质中的聚异丁烯的含量计算)以0.25ml的2.5重量%水溶液的形式加入到水相中。
- [0478] 为了进行比较,在预热水之前,将100.00mg硬脂酸钙(或35700ppm,以有机介质中的聚异丁烯的含量计算)以0.2ml的50重量%水溶液的形式加入到水相中。或在预热水之前,加入或不加入下文提及的非LCST化合物。
- [0479] 然后检查团粒的形成:
- [0480] FAIL意指没有观察到离散聚异丁烯颗粒的形成,但是观察到了单一物质的沉降。
- [0481] PASS意指观察到了离散聚异丁烯颗粒的形成。
- [0482] 结果在下表1中给出:
- [0483] 表1:

[0484]

实施 例	聚异丁烯 规格	抗附聚剂:				
		无	甲基纤维 素 (5*)	羟乙基甲 基纤维素 (6*)	羟丙基甲 基纤维素 (7*)	硬脂 酸钙 **
4	1*	FAIL	PASS	PASS	PASS	FAIL
5	2*	FAIL	PASS	PASS	PASS	FAIL
6	3*	FAIL	PASS	PASS	PASS	FAIL
7	4*	FAIL	PASS	PASS	PASS	FAIL

[0485] 1*: 重均分子量为340,000,粘均分子量为400,000且多分散性为5.0

[0486] 2*: 重均分子量为750,000,粘均分子量为800,000且多分散性为5.0

[0487] 3*: 重均分子量为1,100,000,粘均分子量为1,110,000且多分散性为5.0

[0488] 4*: 重均分子量为2,500,000,粘均分子量为2,600,000且多分散性为5.0

[0489] 5*: 所使用的甲基纤维素在2重量%溶液时的溶液粘度为3000-5600cps,分子量Mw为~90,000,甲氧基取代为27.5-31.5重量%且因此取代度为约1.9。

[0490] 6*: 粘度600-1500mPas,在水中为2重量%(20℃),Sigma

[0491] 7*: 粘度2,600-5,600cp(在20℃下在水中为2重量%),H7509,Sigma

[0492] **: 为了进行比较

[0493]

LCST化合物	浊点[℃]	方法
甲基纤维素 (*5)	39.0	5)
甲基纤维素 (*5)	37.8	4)
羟乙基甲基纤维素 (*6)	80.8	5)
羟乙基甲基纤维素 (*6)	80.6	4)
羟丙基甲基纤维素 (*7)	49.9	4)