

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08F136/06

C08F 4/602 C08F 2/34

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00128449.5

[43] 公开日 2001 年 5 月 30 日

[11] 公开号 CN 1296984A

[22] 申请日 2000.11.22 [21] 申请号 00128449.5

[30] 优先权

[32] 1999.11.23 [33] US [31] 09/447668

[71] 申请人 联合碳化化学品及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 M·张

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 生产聚丁二烯的镍基催化剂及气相聚合方法

[57] 摘要

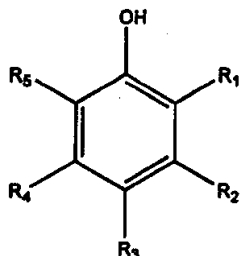
本发明提供一种包括有机镍化合物、烷基铝化合物及三氟化硼-酚络合物的催化剂和通过气相聚合生产聚丁二烯的方法。

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

## 权 利 要 求 书

1、一种包括一种有机镍化合物、一种烷基铝化合物及一种三氟化硼-酚络合物的催化剂。

2、按照权利要求 1 的催化剂，其中酚具有通式为：



5 其中各  $R_1$  至  $R_5$  是相同或不同的，并表示氢、各含 1-30 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、烷芳基及芳烷基。

3、按照权利要求 1 的催化剂，其中有机镍化合物选自羧酸的镍盐或镍的有机络合化合物，和其混合物；烷基铝选自三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝、部分水解的二乙基氯化铝、甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷、及其混合物；和三氟化硼-酚络合物选自酚、o-甲酚、p-甲酚、2-乙基酚、2-丙基酚、2-异丙基酚、2-仲丁基酚、2-叔丁基酚、2-环戊基酚、3-异丙基酚、3-仲丁基酚、3-叔丁基酚、3-戊基酚、3-十五烷基酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-异丙基酚、4-仲丁基酚、4-叔丁基酚、4-环戊基酚、4-叔戊基酚、4-辛基酚、4-(1-金刚烷基)酚、2,3-二甲基酚、5,6,7,8-四氢-1-萘酚、2,6-二甲基酚、2,4,6-三甲基酚、2,4,6-三苯基酚、1-萘酚、2-萘酚、2-苯基苯酚 (phenolphénol)、4-苯基苯酚、4-苄基苯酚、2,3,4,5,6-五甲基苯酚，及其混合物。

4、按照权利要求 1 的催化剂，其中镍：铝：硼的比例在约 1:1:0.5 - 1:500:1500 范围。

5、按照权利要求 1 的催化剂，其中催化剂是有载体的。

6、按照权利要求 5 的催化剂，其中镍：载体的比例范围在约 0.05-2 毫摩尔镍/克载体。

7、按照权利要求 6 的催化剂，其中载体选自碳黑、二氧化硅、多孔交联聚苯乙烯、多孔交联聚丙烯、氧化铝、活性炭、氯化镁、及其混合物。

8、按照权利要求 1 的催化剂，其中有机镍化合物为羧酸镍(II)，

烷基铝化合物为三烷基铝，和三氟化硼-酚络合物为  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$ 。

9、一种制备聚丁二烯的方法，包括在气体流化反应器中，在惰性颗粒材料存在及聚合条件下，采用一种包括有机镍化合物、烷基铝化合物及三氟化硼-酚络合物的催化剂对丁二烯进行聚合。

5 10、按照权利要求 9 的方法，其中惰性颗粒材料选自碳黑、二氧化硅、黏土、滑石、活性炭、及其混合物，其中聚合在温度约  $20-120^\circ\text{C}$  的范围，压力在约  $10-100\text{psig}$  的范围进行。

10 11、按照权利要求 10 的方法，其中有机镍化合物选自羧酸的镍盐，或镍的有机络合化合物，和其混合物；烷基铝选自三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝、部分水解的二乙基氯化铝、甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷、及其混合物；三氟化硼-酚络合物选自酚、o-甲酚、p-甲酚、2-乙基酚、2-丙基酚、2-异丙基酚、2-仲丁基酚、2-叔丁基酚、2-环戊基酚、3-异丙基酚、3-仲丁基酚、3-叔丁基酚、3-戊基酚、3-十五烷基酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-异丙基酚、4-仲丁基酚、4-叔丁基酚、4-环戊基酚、4-叔戊基酚、4-辛基酚、4-(1-金刚烷基)酚、2,3-二甲基酚、5,6,7,8-四氢-1-萘酚、2,6-二甲基酚、2,4,6-三甲基酚、2,4,6-三苯基酚、1-萘酚、2-萘酚、2-苯基苯酚 (phenolphénol)、4-苯基苯酚、4-卞基苯酚、2,3,4,5,6-五甲基苯酚，及其混合物，和任选一种选自碳黑、二氧化硅、及其混合物的载体。

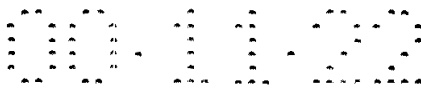
15

20

12、按照权利要求 9 的方法，其中聚合在低于丁二烯的露点温度下进行。

13、按照权利要求 9 的方法，其中所用惰性流化气体选自氮气、氩气、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  的烷烃，及其混合物。

25 14、按照权利要求 9 的方法，其中有机镍化合物是羧酸镍(II)，烷基铝化合物是三烷基铝，和三氟化硼-酚络合物是  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$ 。



## 说明书

### 生产聚丁二烯的镍基催化剂及气相聚合方法

5 本发明涉及用于生产聚丁二烯的镍基催化剂。更具体地说，本发明涉及一种新的镍基催化剂及其用于以丁二烯作为单体的气相流化床聚合过程。

10 工业上，聚二烯烃诸如聚丁二烯和聚异戊二烯都是通过溶液、淤浆或整体聚合来生产的。近来，已披露有这样的聚合物可通过气相聚合过程来生产，诸如在气体流化床反应器中进行生产。这些方法例如描述于 US 4,994,543 及 5,453,471; WO 96/04322 及 96/04323 中。一般，这些气相方法更为经济可行，而且运行可比溶液或整体方法更便宜。但更重要的是，生产的聚合物在离开气相反应器时呈可流动颗粒状。

15 对于将溶液、淤浆及整体聚合工艺所用的催化剂用在这些气相流化床中进行聚合过程，也曾进行过一些研究，但成功有限。然而，这些催化剂，包括负载的和非负载的，用于聚合时催化剂活性均低得不符合要求，而且需要助催化剂含量过高，及/或不能形成粒状或可流动的聚合产物。许多催化剂已证明活性较高，能生产粒状可流动的聚合产品，但制备步骤也都太费力和费时，而且在全尺寸工业规模的气相操作中难于进料。

20 因此，仍然需要制备简单，能达到工业聚合可接受的活性水平，及能形成粒状自由流动聚合物的催化剂，以减少操作费用。

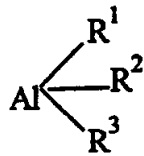
25 因此，这里提供一种包括有机镍化合物(前体)、烷基铝化合物(助催化剂)及三氟化硼-酚络合物的催化剂。还提供一种制备聚丁二烯(如 1,4 顺式聚丁二烯)的方法，包括在气体流化反应器中，在聚合条件及有情性颗粒材料存在下，用包括有机镍化合物、烷基铝化合物和三氟化硼-酚络合物的催化剂，使丁二烯(如 1,3-丁二烯)聚合。

30

催化剂：本发明催化剂包括一种有机镍化合物(前体)和一种烷基铝化合物(助催化剂)及三氟化硼-酚络合物。

**镍组分：**用于聚合的催化剂含一种镍化合物。该催化剂的镍化合物属于有机镍化合物，具有含多至 20 个碳原子的单或双配位基的有机配位体镍。“配位体”定义为结合在和被认为结合在金属原子或离子上的一种离子或分子。单配位基指的是有一个可通过它与金属形成共价或配价键的位置；双配位基指的是有两个可通过它们与金属形成共价或配价键的位置。有机镍化合物一般在惰性溶剂中是可溶的。因此，可采用含 1-20 个碳原子的有机酸的任何一种盐。代表性的有机镍化合物是苯甲酸镍、醋酸镍、茶酸镍、辛酸镍、新癸酸镍、2-乙基己酸镍、双(π-烯丙酸镍)、双(π-环辛-1,5二烯)镍、双(三氟醋酸π-烯丙基-镍)、双(α-咪喃基二肟)镍、棕榈酸镍、硬脂酸镍、乙酰丙酮镍、水杨醛镍(译注：原文可能有误?)、双(水杨醛)乙烯基二亚胺镍、双(环戊二烯)镍、环戊二烯镍、亚硝酰镍及四羰基镍。优选镍盐为羧酸镍盐或镍的有机络合化合物。

**助催化剂组分：**可与含镍组分一起使用的助催化剂为有机铝化合物。任何具有通式的有机铝化合物：



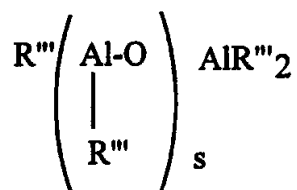
其中 R<sup>1</sup> 选自烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基、氢及氟；R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 为相同或不同的，选自烷基、环烷基、芳基、烷芳基、及芳烷基。Al/Ni 的比例可在 1:1-500:1 间变化，优选为约 2:1-100:1 范围，最优选为约 5:1-25:1 范围。

与该通式相当的代表性化合物为二乙基氟化铝、二正丙基氟化铝、二正丁基氟化铝、二异丁基氟化铝、二己基氟化铝、二辛基氟化铝、二苯基氟化铝。也包括二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丁基氢化铝、二苯基氢化铝、二 p-甲苯基氢化铝、二卞基氢化铝、苯基乙基氢化铝、苯基正丙基氢化铝、p-甲苯基乙基氢化铝、p-甲苯基正丙基氢化铝、p-甲苯基异丙基氢化铝、卞基乙基氢化铝、卞基正丙基氢化铝、卞基异丙基氢化铝及其它有机氢化铝。也包括三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三环己基铝、三辛基铝、三苯基铝、三 p-甲苯基铝、三苄基铝、乙基二苯基铝、乙基二 p-甲苯基铝、

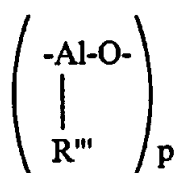
乙基二苄基铝、二乙基苯基铝、二乙基甲苯基铝、二乙基苄基铝和其它三有机基团铝化合物。也包括乙氧基二乙基铝、乙氧基二异丁基铝、甲氧基二丙基铝。在本发明中，也可使用这些有机铝化合物的混合物。在这些有机铝化合物中优选为三乙基铝 (TEAL)、三异丁基铝 (TIBA)、二乙基氯化铝 (DEAC)、尤其，水解 DEAC、甲基铝氧烷 (MAO)、改性甲基铝氧烷 (MMAO) 及其混合物是优选的。

采用 MAO 或 MMAO 为助催化剂时，可用下述一种化合物进行活化：  
 (a) 支链或环状低聚的聚(烷基氧化铝)，它含有通式为  $-(Al(R'''))_2O-$  的重复单元，通式中  $R'''$  为氢、具有 1-12 个碳原子的烷基根，或芳基根，诸如取代或未取代苯基或萘基基团；  
 (b) 通式为  $[A^+][BR_4^-]$  离子的盐，其中  $A^+$  为阳离子路易斯或布朗斯特酸，它能够从催化剂的过渡金属组分中摄取烷基、卤素、或氢，B 是硼， $R^+$  是取代芳烃，优选为全氟苯基根；  
 (c) 通式为  $BR_3$  的硼烷基，其中  $R^+$  定义如上。

铝氧烷在本领域是众所周知的，包括低聚直链烷基铝氧烷，其通式为：



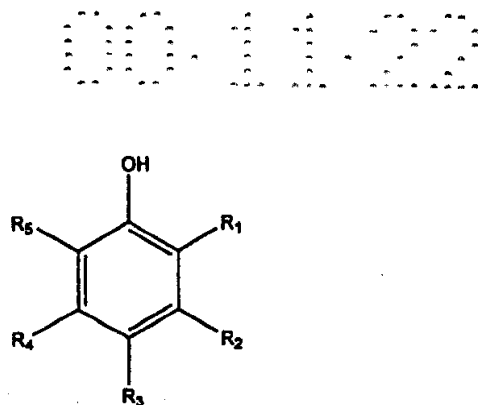
及低聚环烷基铝氧烷，通式为：



其中  $s$  为 1-40，优选 10-20； $p$  为 3-40，优选 3-20； $R'''$  为含 1-12 个碳原子的烷基基团，优选为甲基或芳基根，诸如取代或未取代的苯基或萘基根。采用本领域技术人员所已知的方法，以  $C_2-C_{12}$  的基团取代 20-80% 重的甲基基团，优选以异丁基基团取代，形成改性甲基铝氧烷。

**助聚剂：**可用于含镍组分的助聚剂包括三氟化硼 ( $BF_3$ )-酚络合物。 $BF_3:Al$  之比可在 0.5:1-3:1 范围变化，优选为约 0.5:1-2:1 的范围，最优选为约 0.6:1-1.5:1 的范围。

三氟化硼酚络合物利用了通式如下的一种酚：



酚是以羟基经单键搭接在芳环碳原子上的一种物质。通常，芳环是其上有或无一个或多个氢原子被其它有机基团取代的苯。每次出现的  $R_1-R_5$  表示氢、烷基、环烷基、芳基、烷芳基及芳烷基，每种基团均含约 1-30 个碳原子，优选 0-10 个碳原子，最优选 0-5 个碳原子；其中  $R_1-R_5$  可相同或不同。 $R_1$  至  $R_5$  也可与一个或更多个普通碳键连接一起，形成环状酚，即芳烃的或非芳烃的。

可用于本发明  $BF_3$ -酚络合物中的代表性但又非唯一的酚类包括酚、o-甲酚、p-甲酚、2-乙基酚、2-丙基酚、2-异丙基酚、2-仲丁基酚、2-叔丁基酚、2-环戊基酚、3-异丙基酚、3-仲丁基酚、3-叔丁基酚、3-戊基酚、3-十五烷基酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-异丙基酚、4-仲丁基酚、4-叔丁基酚、4-环戊基酚、4-叔戊基酚、4-辛基酚、4-(1-金刚烷基)酚、2,3-二甲基酚、5,6,7,8-四氢 1-萘酚、2,6-二甲基酚、2,4,6-三甲基酚、2,4,6-三苯基酚、1-萘酚、2-萘酚、2-苯基苯酚、2-苯基苯酚 phenolphenol、4-苯基苯酚、4-卞基苯酚、2,3,4,5,6-五甲基苯酚。对于本发明，优选酚属于取代较少的酚，诸如选自苯酚、o-甲酚、p-甲酚、2-乙基酚、4-乙基酚中的一种，最优选为无取代的酚，如苯酚。

载体：可以提供任选的载体。当催化剂为负载型时，典型载体可包括例如二氧化硅、氧化铝、碳黑、多孔交联聚丙烯、多孔交联聚苯乙烯、活性炭、氯化镁、及这些载体材料的混合物。在这些载体材料中，碳黑及二氧化硅及这两种载体材料的混合物是优选的。这些载体材料及如何制取它们，一般都是众所周知的。所用载体材料对聚合方法所用其它反应物及气体基本上都是惰性的。典型地是，载体材料一般采用平均粒度约 10-250 微米的干粉，优选平均粒度在约 30-100 微米的范围。适宜的载体材料表面积至少约 200 平方米/克，孔径至少约 100 埃，优选至少约 200 埃。一般，所用载体材料量要能使每克载体上负载约 0.1-1.0 毫摩尔的金属前体。在采用载体时，镍对载体材



料之比在约 0.05-2 毫摩尔镍/克载体材料, 优选 0.1-1 毫摩尔镍/克载体。

5 制备负载型催化剂, 一般将镍组分及载体材料(如二氧化硅)放在烃溶剂稀释剂如己烷中。优选地是, 添加少量的丁二烯(不超过约 5 当量)。然后搅拌加入助催化剂(烷基铝)和  $\text{BF}_3$ -酚络合物。用过滤方法分离液体稀释剂中的固体, 并任选用本领域技术人员已知的方法加以干燥。

10 在本发明的催化剂中, 镍: 铝: 硼(即  $\text{BF}_3$ -酚的络合物)的摩尔比范围在约 1:1:0.5-1:500:1500, 优选在约 1:2:1-1:100:200, 最优选在约 1:5:3-1:25:37.5。

15 聚合过程及工艺条件: 本发明不受任何特定搅拌类型或流化气相聚合反应类型的限制, 能够在单个或多个反应器(优选串联两个或更多多个反应器)中完成。除众所周知的常规气相聚合方法外, 可采用气相聚合反应器的“凝结模式”, 包括所谓“诱导凝结模式”, 及“液态单体”的操作。

20 生产树脂的常规流化床方法, 是在镍催化剂存在的反应条件下, 将含有一种或更多种单体的气体流(通常为一种单体)连续输送通过流化床反应器来进行的。产物从反应器抽出。未反应单体的气体流从反应器连续抽出, 再与加至循环流的补充单体一起循环至反应器中。常规气相聚合披露于例如 US 3, 922, 322; 4, 035, 560 及 4, 994, 534 中。任选并优选的是, 本发明常规聚合是在一种或更多种惰性颗粒材料存在下进行的, 如 US 4, 994, 534 所述。

25 凝结模式的聚合描述于 US 4, 543, 399; 4, 588, 790; 4, 994, 534 及 5, 462, 999 中。凝结模式方法是用来达到较高的冷却容量, 并由此达到较高的反应器生产能力的。在这些聚合中, 可使流化床聚合过程中的循环流或部分循环流冷却至露点温度以下, 造成全部或部分循环流冷凝。将循环流返回反应器。提高反应/循环流的操作压力, 及/或增加循环流中可凝性流体的百分含量, 及减少循环流中不凝性气体的百分数, 可提高循环流的露点。可凝性流体对催化剂、反应物及所生  
30 成的聚合产物可以是惰性的; 也可包括单体和共聚用单体。可在系统的任意点将冷凝液引至反应/循环流中。可凝性流体包括饱和的和不饱和的烃类。除聚合过程本身的可凝性流体外, 还可将其他对聚合惰

性的可凝性流体引至“诱导”凝结模式的操作中。适宜的可凝性流体的实例可选自含 2-8 个碳原子的液态饱和烃(如乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷、异己烷及其它 C6 饱和烃、正庚烷、正辛烷、及其它饱和 C7 及 C8 烃类, 及其混合物)。可凝性流体也可包括可聚合的可凝性共聚用单体, 诸如烯烃、 $\alpha$ -烯烃、二烯烃、含至少一个 $\alpha$ -烯烃的二烯烃, 及其混合物。对于凝结方式, 最好使进入流化床中的液体迅速分散及汽化。

液态单体聚合模式披露于 US 5,453,471; US 专利申请序号 510,375; PCT 95/09826(US)及 PCT 95/09827(US)。在以液态单体模式进行操作时, 只要床内液态单体被吸附在床内固体颗粒物上或被吸收在其中, 诸如在正生成的聚合物或流化辅剂上或之中, 液体就可能遍及整个聚合物床内, 只要没有大量游离液态单体存在, 也可认为它们是床层内的惰性颗粒材料(如碳黑、二氧化硅、黏土、滑石、及其混合物)。液态模式使得在气相反应器中可以利用其凝结温度比生产常规聚烯烃的温度高很多的单体来生产聚合物。

一般, 液态单体过程是在搅拌床或气体流化床反应容器中进行, 反应容器内有聚合区, 聚合区内包含不断长大的聚合物颗粒床。此方法包括连续将单体流(1,3 丁二烯)及任选一种或多种惰性气体引入至任选有一种或更多种颗粒材料存在的聚合区中; 连续或间歇地将这里所述的催化剂引入至聚合区中; 连续或间断地从聚合区抽出聚合产物; 并连续从聚合区抽出未反应的气体; 压缩及冷却气体并保持区内温度低于区内至少一种单体的露点。由于这里仅有一种以气-液物流存在的单体, 所以也存在至少一种惰性气体。该惰性气体可包括氮、氩、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷烃, 和其混合物, 而以氮、丁烷, 或其混合物是优选的。典型地是, 区内的温度及穿过该区的气体速度, 要使聚合区内基本上没有不被吸附在固体颗粒上或颗粒内的液体存在。在液态单体方法及在本发明方法中, 采用流化辅剂是优选的。从本发明气相聚合方法中所用单体的露点温度或冷凝温度来看, 液态单体模式是优选的聚合模式。

一般, 生产聚丁二烯(如高顺式-1,4-聚丁二烯), 是在气相流化反应器中, 在聚合产物软化温度或粘着温度或在其以上的温度下, 在任选及优选有惰性颗粒材料存在下进行的, 惰性颗粒材料选自碳黑

(包括改性及处理后的碳黑)、二氧化硅、黏土、滑石、活性炭、及其混合物。在这些惰性颗粒材料中，碳黑、二氧化硅、及其混合物是优选的，而碳黑是最优选的。按最终弹性体聚合产物的重量计，气相聚合中惰性颗粒材料的用量在约 0.3-80%重的范围，优选约 5-75%重，  
 5 最优选约 5-50%重。其它可用惰性颗粒材料披露于 US 5,162,463; 5,200.477; WO 98/34960; US 专利申请，序号 09/342,706(D-17851) 及 09/343,169(D -17945)。

一般，所有上述聚合模式都是在包含聚合物“种子床”或由其组成的气相流化床中进行的，聚合物种子可与正生产的聚合产物相同或  
 10 不同。这种床优选由与反应器内正生产的颗粒树脂相同的颗粒树脂组成。因此，在聚合过程中，该床包括已形成的聚合物颗粒、正不断长大的聚合物颗粒及催化剂颗粒，并借助所引入的进行聚合及改性的气体组分，以能造成颗粒分离又起流体作用的流率或速度而使之流化。

流化气体由初始加料、补充进料及循环气体所组成，即单体及，  
 15 如若需要，改性剂及/或惰性载气(如氮、氩或惰性烃(如 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷烃、诸如乙烷或丁烷)，以氮及/或丁烷为优选的)。典型循环气体是单一或组合地由一种或更多种单体、惰性载气及任选氢所组成。此过程可以间歇或连续方式进行，而优选为连续方式。反应器主要部分为容器、床、气体分配板、进口及出口管、至少一台压缩机、至少一台循  
 20 环气冷却器或换热器、和产品排放系统。在容器中，床层上方有一减速区，床中有反应区。二者均在气体分配板以上。

如果需要，可引入各种反应器变异方案。一种涉及在冷却器上游至下游重配置一台或多台循环气体压缩机，另一种涉及在产物排放容器(搅拌槽产物)的顶部加一条排空管线返回连接至反应器顶部，以提  
 25 高产物排放容器的装盛液位。

聚合过程的进行也可通过初期加一种单体，使之聚合，然后加入第二单体，并使之在单纯聚合容器中进行聚合的方式。另外，可采用两个或更多个的聚合容器，优选串联连接，进行有两种或多种单体的聚合。采用多个反应器，可使一种单体在第一反应器中进行聚合，另  
 30 外的单体在第二或后续的反应器中进行。

一般气相反应器中的聚合条件要使温度处于约 0-120°C，优选约 40-100°C，最优选约 50-80°C 的范围。分压会随所用具体单体及聚合

温度而变，可在约 1-125psi 的范围。单体冷凝温度是已知的。一般，  
 5 优选操作在分压略高于至略低于对应单体露点温度的分压下(即± 10  
 psi)。例如，对于丁二烯及异戊二烯-丁二烯，分压范围在约 10-  
 100psi；异戊二烯分压在约 10-50psi。对于异戊二烯液态模式的聚  
 合，保持反应器内聚合物中液态单体(异戊二烯)有约 1-30%重异戊二  
 烯单体的浓度。总反应器压力在约 100-500psi 的范围。尽管苯乙烯  
 不属于二烯烃，但可按类似于其它二烯烃诸如丁二烯或亚乙基降冰片  
 烯的聚合过程，对其进行聚合。典型的是，本发明方法操作具有时空  
 10 收率比(STY)约 1: 10。也就是说，它们一般比 $\alpha$ 烯烃的聚合需要更长的  
 的停留时间。时空收率越高，反应器内产生聚合物产物越快。

这里所引证的所有参考文献在此引以参考。

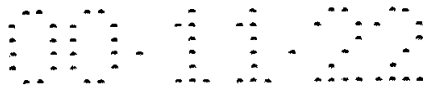
以下通过实施例对本发明进行说明。说明书中所有的份数及百分  
 数都以重量表示，除非另有说明。

### 实施例

15 I、镍催化剂的制备：下述催化剂的制备方法用于本实施例。催  
 化剂、助催化剂及  $\text{BF}_3\text{-(酚)}_2$  络合物均系市购的。

称取 0.16 克的萘酸镍(0.2 毫摩尔)(在甲苯中 60%的溶液)及 1.0  
 克干二氧化硅，加至装有搅拌棒的氮气干燥后的 50 毫升烧瓶中，再  
 20 加 20 毫升的已脱气干燥过的己烷。在氮气氛下加 2.4 克丁二烯(4.4  
 毫摩尔)至该溶液中。用水浴保持该溶液处于环境温度。在搅拌下加  
 1.3 毫升 1.56M 的三乙基铝(2.0 毫摩尔)的己烷溶液。搅拌该混合  
 物 20 分钟后，滴加 0.4 毫升的  $\text{BF}_3\text{-(酚)}_2$ (2.0 摩尔)。搅拌 3 小时后，  
 在氮气下虹吸过滤分离该混合物。用 3 份己烷洗涤固体，于氮气下进  
 行干燥。得到最终产物呈带粉红色的黄色细粉(1.2 克)。

25 II、1,3 丁二烯的聚合：1,3 丁二烯的聚合在气相中按照下述步  
 骤进行：在一升的搅拌反应釜中装入 32 克干碳黑 N-650 作为流动助  
 剂。在 90-100°C 下用氮气流清洗干燥反应器。调节反应器内温度至  
 优选反应温度。在氮气下将催化剂粉末加至反应器中。用氮气压力冲  
 洗该反应器，再用 22psig 的单体使反应器升压，开始聚合。典型催  
 30 化剂装量为 0.025-0.1 毫摩尔镍。连续加入单体，反应期间保持初始  
 压力。通过注入溶解于醇中的稳定剂包来终止反应。条件及结果列于  
 表 1 中。获得聚合物及流动助剂的重量，并通过减去按灰分测定的残



存流动助剂量，确定聚合物收率。用红外分析测定聚合物的微结构，用比浓粘度及 GPC 分析两种方法测定聚合物的分子量。

比浓粘度(RV)，或比浓比粘度，或粘度数，是聚合物提高溶剂粘度能力的尺度。它是溶液比粘度对溶质浓度(c)之比。在稀释聚合物溶液中，c 通常是以每分升(dl)溶液中聚合物克数表示。通过比较已知浓度溶液流过毛细管上两个标记间所用的保留时间(t)与溶剂所用的停留时间(t<sub>0</sub>)，得到比粘度。其定义如下：

$$\eta_{sp} = t - t_0 / t_0$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$$

比浓粘度以单位分升/克(dl/g)表示。

在本发明中，RV 通过下述手续确定：取 0.15 克的稳定后的含聚合物(如聚丁二烯)的流动助剂(碳黑或二氧化硅)及 50 毫升甲苯，加至 100 毫升螺丝帽瓶中。室温下震荡该混合物过夜，经第一次离心分离，通过玻璃毛过滤，最后通过微孔过滤器(Millipore® filter)过滤。将由此所得的溶液加至佳能-芬斯克(Cannon-Fenske®)粘度计中，测定 30°C 下的保留时间。用下述方程式计算 RV：

$$RV = [t - t_0 / t_0] / c$$

浓度 c，采用蒸发等分 25 毫升溶液中的溶剂，称量在铝盘中聚合物残渣的方法测定。

实施例 1-3 比较了在同一 BF<sub>3</sub>-(酚)<sub>2</sub> 络合物/TEAL 比例下，改变 TEAL/Ni 比的影响。结果表明催化剂性能(活性、RV、MW、DI)没有明显差别。因此可以用非常少量的三乙基铝(仅为按预聚合溶液需要量的四分之一)来制备催化剂，从而大大降低了成本。

实施例 4 采用与实施例 3 同一催化剂。聚合时间延长至 4 小时。增加了按单元催化剂计的生产能力。

实施例 3, 5 及 6 比较了在同一 TEAL/Ni 比例下，改变 BF<sub>3</sub>-(酚)<sub>2</sub>/TEAL 比例的影响。结果表明，作为预聚合溶液的情况，增加 BF<sub>3</sub>-(酚)<sub>2</sub>/TEAL 比导致 RV/MW 下降。

实施例 7 表明在制备固体催化剂中没有丁二烯(BD)存在时的影响。

### III、分别添加：

镍催化剂制备：均采用市购的催化剂前体，萘酸镍[(Ni(萘基)<sub>2</sub>]

及辛酸镍  $[\text{Ni}(\text{辛基})_2]$  和助催化剂，三乙基铝 (TEAL) 及三异丁基铝 (TIBA)。将  $\text{BF}_3-(\text{酚})_2$  络合物溶解于甲苯中制取 1M 的溶液。

1,3 丁二烯的聚合：按照下述手续在气相中进行 1,3 丁二烯的聚合：在一升的搅拌反应釜中加入 32 克干碳黑 N-650 作为流动助剂。

- 5 在 90-100°C 下用氮气清洗干燥反应器。调节反应器内温度至优选反应温度。该反应器用丁二烯压力下冲洗，再用 22 psig 的单体使反应器升压。将催化剂组分在丁二烯气氛下注入反应器，开始聚合。典型催化剂装量在 0.025-0.1 毫摩尔镍之间。连续加入单体，反应期间保持初始压力。通过注入溶解于醇中的稳定剂包终止反应。条件及结果列于表 1 中。获得聚合物及流动助剂的重量，并通过减去按灰分测定的残渣流动助剂量，确定聚合物收率。用红外分析测定聚合物的微结构，用比浓粘度及 GPC 两种方法测定聚合物的分子量。

A、分别添加的三组分

- 15 实施例 8 及 9：在 BD 压力下采用注射管依次将催化剂的组分 Ni(萘基)<sub>2</sub>、TIBA、 $\text{BF}_3-(\text{酚})_2$  溶液加至气相反应器中。

B、分别先混合 Ni/Al，后混合  $\text{BF}_3$

实施例 10-13：先混合 Ni(萘基)<sub>2</sub> 及 TIBA。将该混合物注入反应器中，再注入  $\text{BF}_3-(\text{酚})_2$  溶液。

C、在 BD 单体存在下分别先混合 Ni/Al，再混合  $\text{BF}_3$

- 20 实施例 4-16：首先在少量 BD 存在下混合 Ni(萘基)<sub>2</sub> 及 TIBA，将该混合物注入反应器中，再注入  $\text{BF}_3-(\text{酚})_2$  溶液。

D、Ni/Al/ $\text{BF}_3$  的预混合：

实施例 17 及 18：在注入反应器之前混合该三组分。

- 25 实施例 19(对照例)：在此实施例中，采用  $\text{BF}_3-\text{OEt}_2$  作为无酚助聚剂。用注射管在 BD 压力下按顺序 Ni(萘基)<sub>2</sub>、TIBA 及  $\text{BF}_3-\text{OEt}_2$  溶液，以比例 Ni/Al/ $\text{BF}_3=1/40/40$ ，将该催化剂组分注入气相反应器中。1 小时后仅得到痕量的聚合物。

表 1 利用镍基催化剂进行丁二烯的聚合的结果

实施例	Ni/催化剂 毫摩尔/克	Al/Ni	BF <sub>3</sub> /Ni	BD/Ni	活性 克BR/毫摩尔·小时	生产能力 克BR/毫摩尔·催化剂	RV	% Cis	Mw (x1000)	DI
1*	0.08	20	1	16	1680	134	3.4	97	757	4.3
2	0.17	10	1	22	1960	335	3.6	98	814	4.6
3	0.28	5	1	13	1650	463	3.3	98	726	4.1
4	0.28	5	1	13	1010	1137	4.0	98	823	4.2
5	0.37	5	1.5	13	1750	645	3.4	98	730	4.1
6	0.33	5	2	16	1450	480	3.2	98	656	4.0
7	0.67	10	1	0	390	264	3.8	98	922	4.3

\*: 为粉红固体

表 2 用镍催化剂无预聚合物的丁二烯的聚合

实施例	Al/Ni	BF <sub>3</sub> /Al	活性, 克BR/毫摩尔·小时	RV	Cis %	Mw(x1000)	DI
7	20	1	550	2.8	98	632	4.0
8	40	1	870	4.0	98	836	4.0
9	10	4	1330	1.8	97	414	4.4
10	20	1	520	3.9	98	987	3.9
11	20	2	980	2.5	97	524	3.8
12	20	1	610	3.7	97	697	5.2
13	40	1	1060	4.0	98	750	4.9
14	100	1	1140	3.3	98	736	4.0
15	40	2	955	2.6	97	522	4.5
16	40	1	720	2.9	98	662	4.6
17	10	1	670	3.1	98	727	3.4