

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 11 月 30 日 (30.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/201964 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 222/08 (2006.01) **C08F 222/40** (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01) **C08F 2/06** (2006.01)

C08F 222/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/103475

(22) 国际申请日: 2016 年 10 月 27 日 (27.10.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201610342175.X 2016年5月23日 (23.05.2016) CN

(71) 申请人: 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人: 杨万泰 (YANG, Wantai); 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 陈延昭 (CHEN, Yanzhao); 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 陈冬 (CHEN, Dong); 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 王力 (WANG, Li); 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 马育红 (MA, Yuhong); 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学旧图东配楼 302 室, Beijing 100124 (CN)。

(54) Title: FUNCTIONAL COPOLYMER DIRECTLY PREPARED FROM HIGHER HYDROCARBONS MIXTURE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种由高碳数烃类混合物直接制备的功能性共聚物及制备方法

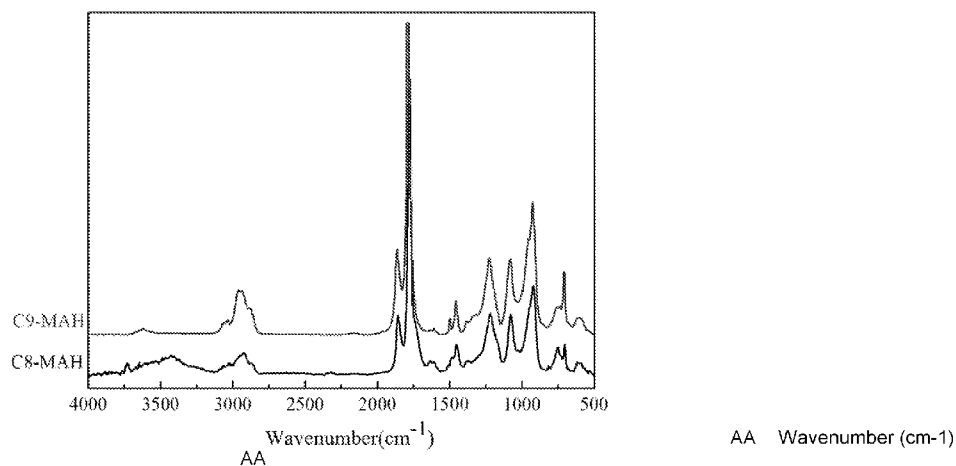


图 3

(57) Abstract: A functional copolymer directly prepared from a higher hydrocarbons mixture and a preparation method therefor, falling within the field of petroleum resources applications. Under the condition of nitrogen protection, one or more of MAH, maleimide and derivatives thereof, itaconic anhydride as well as an oil soluble free radical initiator are added into a selected solvent to be fully dissolved, then one or more of above-mentioned C8 and C9 fractions and light fractions of coal tar are added into the above-mentioned system to be mixed evenly, later a reaction is carried out at the temperature of 60-120 °C, and after the reaction is finished, the functional copolymer formed by copolymerization of olefin components and maleic anhydride in the above-mentioned mixture is obtained by performing a separation and a drying. In the present invention, C8 and C9 fractions and light fractions of coal tar are directly used as raw materials to be subjected to a one-step reaction to prepare the copolymer comprising functional groups. The process is simple, the reaction conditions are mild, and the preparation efficiency is high, the prepared copolymer are easy to be separated from unpolymerized

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

components, and the content of the functional groups in the copolymer is high, so that resources of C8 and C9 fractions as well as light fractions of coal tar can be utilized reasonably and effectively.

(57) 摘要: 一种由高碳数烃类混合物直接制备的功能性共聚物及制备方法, 属于石油资源应用领域, 在氮气保护的条件下, 将MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或者几种和油溶性自由基引发剂加入到所选溶剂中充分溶解后, 再将上述C8、C9馏分及煤焦油轻馏分的一种或几种加入上述体系中混合均匀, 并于60-120℃反应, 反应结束后, 经分离干燥, 得到由上述混合物中烯烃组分与马来酸酐共聚形成的功能性共聚物。本发明直接以C8、C9馏分及煤焦油轻馏分为原料, 一步反应制备含有功能性基团的共聚物, 工艺简单, 反应条件温和, 且制备效率高, 所制备共聚物与非聚合组分分离容易, 共聚物的功能性基团含量非常高, 可使C8、C9馏分及煤焦油轻馏分资源得到合理有效的利用。

一种由高碳数烃类混合物直接制备的功能性共聚物及制备方法

技术领域

本发明属于石油裂解和重整中的 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分的资源应用领域，具体涉及用这些混合物馏分直接与马来酸酐（MAH）、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或者几种反应制备功能性共聚物。

背景技术

C8 和 C9 馏分主要来源于蒸汽裂解制乙烯工艺和石脑油铂重整工艺，还有一部分来源于甲苯歧化或烷基转移产物及煤焦油等，它们的组成见表 1~4。

表 1. C8 馏分组成

类型	组分	含量
单烯烃	苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、茚、甲茚	27.64%
芳烃	苯、甲苯、乙苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、四甲苯、 异丙苯、正丙苯、甲乙苯、三甲苯、茚满、萘、四氢萘、 α -甲基萘、 β -甲基萘	51.55%
其他	未知组分，其他等	20.81%

表 2. C9 馏分组成

类型	组分	含量
单烯烃	苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、二氢双环戊二烯、二氢 甲基双环戊二烯、二氢二甲基双环戊二烯、茚	26.86%
二烯烃	环戊二烯、甲基环戊二烯、甲基双环戊二烯	11.92%

烷烃	四氢双环戊二烯、四氢甲基双环戊二烯	4.5%
芳烃	甲苯、乙苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、异丙苯、 正丙苯、甲乙苯、三甲苯、茚满	46.38%
其他	未知组分，其他等	10.34%

表 3. 不同厂家的 C9 馏分组成

	齐鲁石化 C9	燕山石化 C9	天津石化 C9
环戊二烯	0.18	0.1	0.16
乙苯	0.65	0.91	—
间、对二甲苯	5.07	3.57	0.24
苯乙烯	15.54	10.04	10.22
邻二甲苯	4.9	2.31	1.37
正丙基苯	0.63	0.31	0.89
间、对甲基乙基苯	2.35	3.57	2.94
均三甲苯	0.62	0.24	0.51
双环戊二烯	35.58	38.61	34.54
1,2,3-三甲苯	0.61	0.45	1.77
茚	2.14	3.06	5.15
甲基双环戊二烯	13.41	17.88	14.59
甲基环戊二烯	0.10	0.05	0.16
二甲基环戊二烯	2.01	6.27	2.25
邻甲基苯乙烯	0.18	0.46	1.91
对甲基苯乙烯	1.80	1.6	2.91

表 4. 煤焦油轻馏分组成

组分	含量
苯乙烯	2.0
α -甲基苯乙烯	1.0

烷基苯	30.0
乙烯基甲苯	4.0
双环戊二烯	5.0
苯并呋喃	7.0
茚	48.0
甲茚和甲基苯并呋喃	3.0

由表 1 可见 C8 馏分主要含有不饱和烃包括苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、茚、甲茚等，将其进一步精馏可得到主要成分为二甲苯/乙苯(占 60%-65%)、苯乙烯(30%左右)的混合物。C9 馏分是一种 C9 芳烃和烯烃混合物，其来源主要有两种：一种是重整 C9，主要是来自炼油厂的重整装置二苯塔底油；还有一种是来自于乙烯生产的副产物。从表 3 中可知，不同厂家的 C9 馏分各组成成分大致相同。裂解 C₉ 馏分中含有大量的不饱和烃，其成分十分复杂，并且沸点相接近，导致精细分离的难度较大。随着我国的石油化工行业的快速发展，代表工业发展水平的乙烯的产量也大大增高，所以作为乙烯副产物的 C8 和 C9 馏分的产量也随之增高。因此，如何有效地利用好高碳数的混合副产物，也成了石油行业中的一个重要的课题。

煤焦油中的轻油组分主要含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、烷基苯、乙烯基甲苯、双环戊二烯、苯并呋喃、茚、甲茚和甲基苯并呋喃等，目前主要作为深色-浅色的古马隆树脂原料。

目前，我国的 C8 馏分主要用于生产对二甲苯、调和汽油及溶剂，其中对二甲苯是生产聚酯的基础原料，而对其中的不饱和混合物，如苯乙烯及衍生物，还未得以利用。随着近年来乙烯的生产能力逐渐提高，使得从裂解汽油中抽提苯乙烯的优势更加明显，而 C8 馏分中含有较多的苯乙烯，所以 C8 抽提苯乙烯技术越来越受到关注。C8 抽提苯乙烯第一步是要通过选择性加氢反应器，从而选择性地使 C8 馏分中的苯乙炔转化为苯乙烯，然后通过萃取精馏把苯乙烯和其他的 C8 组分分离开。C8 抽提苯乙烯工艺路线较长，在实际操作中有很大的难度，一是 C8 中苯乙烯和邻二甲苯相对挥发度极小，二是苯乙烯中会存在微量的苯乙炔，三是产品苯乙烯由于纯度原因会带有颜色。这些技术上的难点都限制着 C8

抽提苯乙烯工艺的发展。

目前，C9 馏分较为常用的应用是用来合成芳烃石油树脂和作为溶剂使用，C9 石油树脂是一种热塑性树脂，分子量约在 300-3000 之间。C9 石油树脂的生产工艺主要包括催化聚合、自由基引发聚合和热聚合三种方式，其中催化聚合是最常用的聚合方法。聚合反应温度通常设定在 50℃左右，反应时间在 1-5h 左右，反应温度与反应时间都不宜过高。目前工业上应用最广泛的催化聚合方法是，采用 Lewis 酸作为催化剂的酸催化聚合工艺，该催化聚合工艺的优点是聚合速度快且调节温和，但是在脱除催化剂时容易产生大量的工业废水。US. NO. 6479598 中介绍了在 C9 馏分的催化聚合过程中，在催化剂载体上包裹催化剂，从而省掉了催化剂的回收以及后处理过程。但是在日常工业生产中，由于生产 C9 石油树脂工艺复杂，生产线较长，且容易产生大量的工业废水，所以 C9 石油树脂的生产普及率一直很低，这大大限制了 C9 馏分资源的再利用。

在以往的研究过程中，本申请人在一系列专利里，公开了自稳定沉淀聚合法制备单分散共聚物微球方法。例如专利号为 ZL 200310115329.4 的中国专利公开的“马来酸酐与醋酸乙烯酯共聚反应的方法”，专利号为 ZL200810101948.0 的中国专利公开的“一种苯乙烯/马来酸酐共聚反应的方法”，申请号为 200910087181.5 的中国专利公开的“一种 α -甲基苯乙烯与马来酸酐共聚反应的方法”，申请号为 200910087177.9 的中国专利公开的“一种高分子量苯乙烯与马来酸酐交替共聚物的合成方法”，专利号为 ZL 200910079490.8 的中国专利公开的“一种低分子量苯乙烯/马来酸酐交替共聚物的合成方法”，专利号为 ZL 201010522333.2 的中国专利公开的“一种制备衣康酸酐与苯乙烯类单体交替共聚物的方法”，上述专利公开了通过自稳定沉淀聚合制备一系列尺寸和组成不同的单分散聚合物微球的方法。以上述专利为基础，本申请人进一步提出在自稳定沉淀聚合体系中加入交联剂，可以制备出交联结构的单分散功能性共聚物微球，并在一系列专利里公开了交联结构共聚物微球的制备方法。例如申请号为 200810118553.1 的中国专利公开的“一种交联马来酸酐-醋酸乙烯酯共聚物的制备方法”，申请号为 200810118552.7 的中国专利公开的“一种交联马来酸酐-苯乙烯共聚物的制备方法”，申请号为 201210138133.6 的中国专利公开的“一种 C5 混合物-马来酸酐制备的含有功能性基团的共聚物及制备方法”，专利号为 ZL

201110115705.4 的中国专利公开的“一种双环戊二烯与马来酸酐共聚反应的方法”，专利号为 ZL 201010130571.9 的中国专利公开的“一种马来酸酐/共轭二烯烃共聚反应的方法”。自稳定沉淀聚合法克服常规聚合方法的缺点，工艺简单，反应条件温和，制备效率高，共聚物与非聚合组分分离容易；所制备的聚合物带有酸酐功能性基团，且功能性基团含量非常高。

发明内容

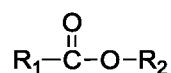
本发明的目的在于以高碳数烃类混合物为原料一步反应制备含有功能性基团的共聚物。本发明中直接以石油裂解和重整中的 C8、C9 馏分及煤焦油轻馏分为原料与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或者几种进行共聚反应，通过自稳定沉淀聚合法制备含有功能性基团的共聚物，其中 C8、C9 馏分以及煤焦油轻馏分中单烯烃和二烯烃，可作为单体与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐发生交替或无规共聚反应，而混合物中烷烃、芳烃及其它组分可作为反应体系的介质，有利于所制备共聚物分散体系的形成和稳定；本发明工艺简单，反应条件温和，制备效率高，且共聚物与非聚合组分分离容易；同时共聚物的功能性基团含量非常高，使得 C8、C9 馏分及煤焦油轻馏分资源得到合理有效的利用。

以高碳数烃类混合物为原料，自稳定沉淀聚合法制备功能性共聚物，反应体系中单体由给电子单体和受电子单体共同组成，其中给电子单体由 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分中的烯烃类（苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、茚、甲茚、二氢双环戊二烯、二氢甲基双环戊二烯、二氢二甲基双环戊二烯、环戊二烯、甲基环戊二烯、甲基双环戊二烯、 α -甲基苯乙烯、双环戊二烯、苯并呋喃和甲基苯并呋喃）的一种或者几种组成；受电子单体由 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或者几种组成；反应体系的单体质量百分比浓度为 5%-60%。

聚合体系所用引发剂为本专业的技术人员所熟知的普通油溶性自由基引发剂，可以是偶氮类引发剂或者是过氧化物引发剂，体系中引发剂含量为单体质量的 0.05~10 wt%，优选 1~3 wt%。所述的偶氮类引发剂包括：偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、偶氮二异丁酸二

甲酯等；所述过氧化物引发剂包括：过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化二（2,4-二氯苯甲酰）、过氧化二特丁基、过氧化十二酰、过氧化苯甲酸特丁酯、过氧化二碳酸二异丙基酯和过氧化二碳酸二环己酯等。

聚合体系的溶剂可以是有机酸烷基酯、芳烃或者酮与烷烃的混合溶液。其中所述有机酸烷基酯的结构通式为



其中 R_1 为 H、C 原子数为 1-8 的烷基，苄基，苯基或者取代苯基， R_2 为 C 原子数为 1-5 的烷基。有机酸烷基酯包括甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸苄酯、乙酸苯酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、丁酸异戊酯、异丁酸乙酯、异戊酸乙酯、异戊酸异戊酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸异戊酯、苯乙酸甲酯、苯乙酸乙酯、苯乙酸丙酯、苯乙酸丁酯、苯乙酸异戊酯等酯类溶剂；所述的芳烃选自甲苯、二甲苯、乙苯等溶剂；酮与烷烃混合溶液中酮的体积分数为 5%-65%，所述的酮选自丙酮、丁酮、环己酮、甲基异丁基酮、甲基异丙基酮，所述的烷烃选自正戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷和异辛烷等烷烃溶剂。

为实现本发明的目的，本发明技术方案如下：

在氮气保护的条件下，将受电子单体 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或者几种和引发剂加入到有机溶剂介质中充分溶解后，再向反应体系中加入 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分的一种或几种并混合均匀，反应体系中受电子单体与 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分的质量比为 0.08-0.4，并于 60-120℃ 反应 0.05-6h，反应结束后，经离心分离，真空干燥，得到 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分中烯烃单体与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或几种共聚合反应所形成的功能性共聚物。

可确定 C8 馏分中约含有 30% 的烯烃组分可作为给电子单体与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐进行共聚合反应；C9 馏分中约含有 37% 的烯烃组分可作为给电子单体

与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐进行共聚合反应；煤焦油轻馏分中约含有 40% 的烯烃组分可作为给电子单体与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐进行共聚合反应。C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐共聚合所制备的共聚物由 C8、C9 馏分及煤焦油轻馏分中的烯烃类物质（苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、茚、甲茚、二氢双环戊二烯、二氢甲基双环戊二烯、二氢二甲基双环戊二烯、环戊二烯、甲基环戊二烯、甲基双环戊二烯、 α -甲基苯乙烯、双环戊二烯、苯并呋喃和甲基苯并呋喃）与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或几种交替或无规共聚合所形成的功能性共聚物组成。

C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分中中烷烃、芳烃及其它组分可作为反应体系的不良介质，有利于所得共聚物分散体系的形成和稳定。

本发明的有益效果在于：（1）该方法直接以 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分为原料，无需精制分离，大大降低成本，C8 馏分中约含有 30% 的烯烃组分，C9 馏分中约含有 37% 的烯烃组分，煤焦油轻馏分中约含有 40% 的烯烃组分可作为给电子单体与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐进行共聚合反应，剩余的烷烃、芳烃及其它组分可作为反应体系介质，有利于生成共聚物分散体系的形成和稳定，且所制备的共聚物酸酐功能性基团含量非常高，使 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分资源得到有效利用。同时，本发明还克服了 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分因组成非常复杂，沸点接近，分离难度大，从而使其应用受到限制的问题。（2）该方法采用自稳定沉淀聚合，无需任何稳定剂和住稳定剂，制备效率较高，所得聚合物容易分离，溶剂易于回收重复使用，且所用溶剂为有机酸烷基酯、酮和烷烃，毒性较低。

附图说明

图 1 是 C8-MAH 共聚物的核磁共振($^1\text{H-NMR}$)谱图。

图 2 是 C9-MAH 共聚物的核磁共振($^1\text{H-NMR}$)谱图。

图 3 是 C8-MAH 和 C9-MAH 共聚物的红外光谱图。

具体实施方式

实施例 1

以二甲苯作为反应体系的溶剂，将 0.8g 马来酸酐及 0.084g 偶氮二异丁腈溶于 2.0g 的 C8 馏分（组成见表 1，烯烃含量 27.64%）及 6 mL 的二甲苯中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中 MAH 与 C8 馏分的质量比为 0.40；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 70℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次，真空干燥至恒重，即得到 C8-MAH 共聚物 1.27g，收率为 94.23%。

将共聚物做 C、H、O 三种元素分析，结果如表 5 所示。可知所得的 C8-MAH 共聚物中 C 元素的含量约 72.06%，H 元素的含量约 5.42%，O 元素的含量约 22.52%。因为 C8-MAH 共聚物中只有马来酸酐单体单元含有氧元素，因此 C8-MAH 共聚物中马来酸酐的质量分数约为 45.97%。通过计算可得，C8 馏分中约有 30% 的烯烃成分，可作为共聚单体与 MAH 进行交替共聚合反应。C8-MAH 聚合物核磁共振(¹H-NMR)谱图如图 1 所示；图 3 是 C8-MAH 共聚物的红外光谱图，其中，1223 cm⁻¹ 处为马来酸酐中五元环的伸缩振动吸收峰，1785 cm⁻¹ 处为马来酸酐中酸酐基团 C=O 的对称伸缩振动吸收峰，1859 cm⁻¹ 处为马来酸酐中酸酐基团 C=O 的非对称伸缩振动吸收峰。从以上的特征峰可以表明制备的共聚物为 C8-MAH 共聚物。

实施例 2

以乙酸异戊酯和正庚烷混合溶剂作为反应体系的溶剂，将 1.0g 马来酸酐及 0.090g 偶氮二异丁腈溶于 4.0g 的 C8 馏分（组成见表 1，烯烃含量 27.64%）及 4 mL 乙酸异戊酯和 2 mL 正庚烷中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中 MAH 与 C8 馏分的质量比为 0.40；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 75℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到 C8-MAH 共聚物 1.91g，收率为 90.55%。

实施例 3

以乙酸异戊酯作为反应体系的溶剂，将 0.4g 马来酰亚胺及 0.072g 过氧化二异丙苯溶于 2.0g 的 C8 馏分（组成见表 1，烯烃含量 27.64%）及 2 mL 的乙酸异戊酯中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中马来酰亚胺与 C8 馏分的质量比为 0.20；体系通氮气

20 分钟，反应温度为 120℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到 C8-马来酰亚胺共聚物 0.86g，收率为 90.05%。

实施例 4

以丁酮和正己烷混合溶剂作为反应体系的溶剂，将 0.16g 衣康酸酐及 0.081g 过氧化二苯甲酰溶于 2.0g 的 C8 馏分（组成见表 1，烯烃含量 27.64%）及 1.5 mL 丁酮和 0.5 mL 正己烷中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中衣康酸酐与 C8 馏分的质量比为 0.08；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 75℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到 C8-衣康酸酐共聚物 0.63g，收率为 88.47%。

实施例 5

以二甲苯作为反应体系的溶剂，将 5.0g 马来酸酐及 0.2437g 偶氮二异丁腈溶于 12.5g 的 C8 精馏馏分（烯烃含量 30%）及 12.5mL 的二甲苯中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中马来酸酐与 C8 精馏馏分的质量比为 0.40；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 65℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到 C8-马来酸酐共聚物 8.37g，收率为 95.63%。

实施例 6

以乙酸异戊酯和正庚烷混合溶剂作为反应体系的溶剂，将 1.0g 马来酰亚胺及 0.142g 过氧化二苯甲酰溶于 12.5g 的 C8 精馏馏分（烯烃含量 30%）及 10mL 乙酸异戊酯和 2.5mL 正庚烷中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中马来酰亚胺与 C8 精馏馏分的质量比为 0.08；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 85℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到 C8-马来酰亚胺共聚物 4.24g，收率为 89.19%。

实施例 7

以二甲苯作为反应体系的溶剂，将 5.0g 马来酸酐及 0.487g 偶氮二异丁腈溶于 12.5g 的 C9 馏分（组成见表 2，烯烃含量 38.78%）及 12.5mL 的二甲苯中，超声使其充分溶解并混

合均匀后，反应体系中 MAH 与 C9 馏分的质量比为 0.40；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 60℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到 C9-MAH 共聚物 9.17g，收率为 93.10%。

将共聚物做 C、H、O 三种元素分析，结果如表 6 所示。可知所得的 C9-MAH 共聚物中的 C 元素的含量约 71.87%，H 元素的含量约 5.83%，O 元素的含量约 22.30%。因为在 C9-MAH 共聚物中只有马来酸酐单体含有氧元素，因此 C9-MAH 共聚物中马来酸酐的质量分数约为 45.52%左右。通过计算可得，C9 馏分中约有 37%左右的单体可参加共聚反应。C9-MAH 聚合物核磁共振(¹H-NMR)谱图如图 2 所示；图 3 是 C9-MAH 共聚物的红外光谱图，其中，1223 cm⁻¹ 处为马来酸酐中五元环的伸缩振动吸收峰，1785 cm⁻¹ 处为马来酸酐中酸酐基团 C=O 的对称伸缩振动吸收峰，1859 cm⁻¹ 处为马来酸酐中酸酐基团 C=O 的非对称伸缩振动吸收峰。从以上的特征峰可以表明制备的共聚物为 C9-MAH 共聚物。

实施例 8

以乙酸异戊酯和正庚烷混合溶剂作为反应体系的溶剂，将 5.0g 马来酸酐及 0.487g 偶氮二异丁腈溶于 12.5g 的 C9 馏分（组成见表 2，烯烃含量 38.78%）及 10 mL 乙酸异戊酯和 2.5 mL 正庚烷中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中 MAH 与 C9 馏分的质量比为 0.40；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 60℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到 C9-MAH 共聚物 9.33g，收率为 94.74%。

实施例 9

以丁酸乙酯作为反应体系的溶剂，将 3.0g 马来酰亚胺及 0.097g 过氧化二苯甲酰溶于 12.5g 的 C9 馏分（组成见表 2，烯烃含量 38.78%）及 12.5mL 的丁酸乙酯中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中马来酰亚胺与 C9 馏分的质量比为 0.24；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 95℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到 C9-马来酰亚胺共聚物 6.68g，收率为 85.11%。

实施例 10

以丁酮和正己烷混合溶剂作为反应体系的溶剂，将 0.24g 衣康酸酐及 0.058g 过氧化二苯甲酰溶于 3g 的 C9 馏分（组成见表 2，烯烃含量 38.78%）及 15mL 丁酮和 5mL 正己烷中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中衣康酸酐与 C9 馏分的质量比为 0.08；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 80℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到 C9-衣康酸酐共聚物 1.32g，收率为 93.81%。

实施例 11

以二甲苯作为反应体系的溶剂，将 5.0g 马来酸酐及 0.2437g 偶氮二异丁腈溶于 12.5g 的煤焦油（组成见表 4，烯烃含量 70%）及 12.5mL 的二甲苯中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中马来酸酐与煤焦油的质量比为 0.40；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 65℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到煤焦油-马来酸酐共聚物 12.78g，收率为 92.95%。

实施例 12

以乙酸异戊酯和正庚烷混合溶剂作为反应体系的溶剂，将 1.0g 马来酰亚胺及 0.142g 过氧化二苯甲酰溶于 12.5g 的煤焦油（组成见表 4，烯烃含量 70%）及 10mL 乙酸异戊酯和 2.5mL 正庚烷中，超声使其充分溶解并混合均匀后，反应体系中马来酰亚胺与煤焦油的质量比为 0.08；体系通氮气 20 分钟，反应温度为 85℃，反应时间 6 小时。反应完成后，将反应产物在 4000 转每分钟的转速下离心分离 10 分钟，并加入石油醚洗涤、离心三次。真空干燥至恒重，即得到煤焦油-马来酰亚胺共聚物 8.78g，收率为 90.01%。

表 5. C8-MAH 共聚物的元素分析结果

编号	C 元素含量	H 元素含量	O 元素含量	共聚物中 MAH 的质量分数
P1	72.06%	5.42%	22.52%	45.97%

表 6. C9-MAH 共聚物的元素分析结果

编号	C 元素含量	H 元素含量	O 元素含量	共聚物中 MAH 的质 量分数
P1	71.87%	5.83%	22.30%	45.52%

权 利 要 求 书

1. 一种由高碳数烃类混合物直接制备的功能性共聚物，高碳数烃类混合物为石油裂解和重整中的 C8、C9 馏分及煤焦油轻馏分，其特征在于：

对于石油裂解和重整中的 C8 和 C9 馏分，所制备的功能性共聚物包括 C8 和 C9 馏分中苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、茚、甲茚、二氢双环戊二烯、二氢甲基双环戊二烯、二氢二甲基双环戊二烯、环戊二烯、甲基环戊二烯、甲基双环戊二烯的一种或几种与马来酸酐 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或者几种交替或无规共聚合所形成的共聚物；

对于煤焦油轻馏分，所制备的功能性共聚物包括煤焦油轻馏分中苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、双环戊二烯、苯并呋喃、茚、甲茚和甲基苯并呋喃的一种或几种与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或者几种交替或无规共聚合所形成的共聚物。

2. 制备如权利要求 1 所述的功能性共聚物的方法，其特征在于，所述功能性共聚物直接通过自稳定沉淀聚合方法制备，具体包括以下步骤：

首先，将单体 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或者几种和油溶性引发剂加入到溶剂中充分溶解，之后向反应体系中加入 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分的一种或几种并混合均匀；

其次，反应体系在氮气保护条件下，于 60-120℃ 反应 4-8 小时，得到 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分与 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或几种共聚合反应所形成的功能性共聚物的稳定固液分散体系；

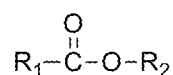
最终，固液分散体系离心分离，真空干燥。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，反应体系中单体由给电子单体和受电子单体共同组成，其中给电子单体由各种组成的 C8，C9 馏分，其中含苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、茚、甲茚、二氢双环戊二烯、二氢甲基双环戊二烯、二氢二甲基双环戊二烯、环戊二烯、甲基环戊二烯、甲基双环戊二烯，以及各种组成的煤焦油轻馏分，其中含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、双环戊二烯、苯并呋喃、茚、甲茚和甲基苯并呋喃

的一种或者几种组成；受电子单体由 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐的一种或者几种组成。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，反应体系中 MAH、马来酰亚胺及其衍生物、衣康酸酐与 C8、C9 馏分和煤焦油轻馏分的质量比为 0.08-0.4；反应体系中总的单体质量百分比浓度为 5-60%。

5. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，反应体系中溶剂为有机酸烷基酯、芳烃或者酮与烷烃的混合溶液；其中所述有机酸烷基酯的结构通式为



其中 R₁ 为 H，C 原子数为 1-8 的烷基，苄基，苯基或者取代苯基，R₂ 为 C 原子数为 1-5 的烷基；所述的芳烃选自甲苯、乙苯或二甲苯；酮与烷烃混合溶液中酮的体积分数为 5%-65%，所述的酮选自丙酮、丁酮、环己酮、甲基异丁基酮或甲基异丙基酮，所述的烷烃选自正戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷或异辛烷。

6. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，引发剂为偶氮类或过氧化物自由基引发剂的一种或者几种组成，体系中引发剂用量为单体质量的 0.05~10 wt%。

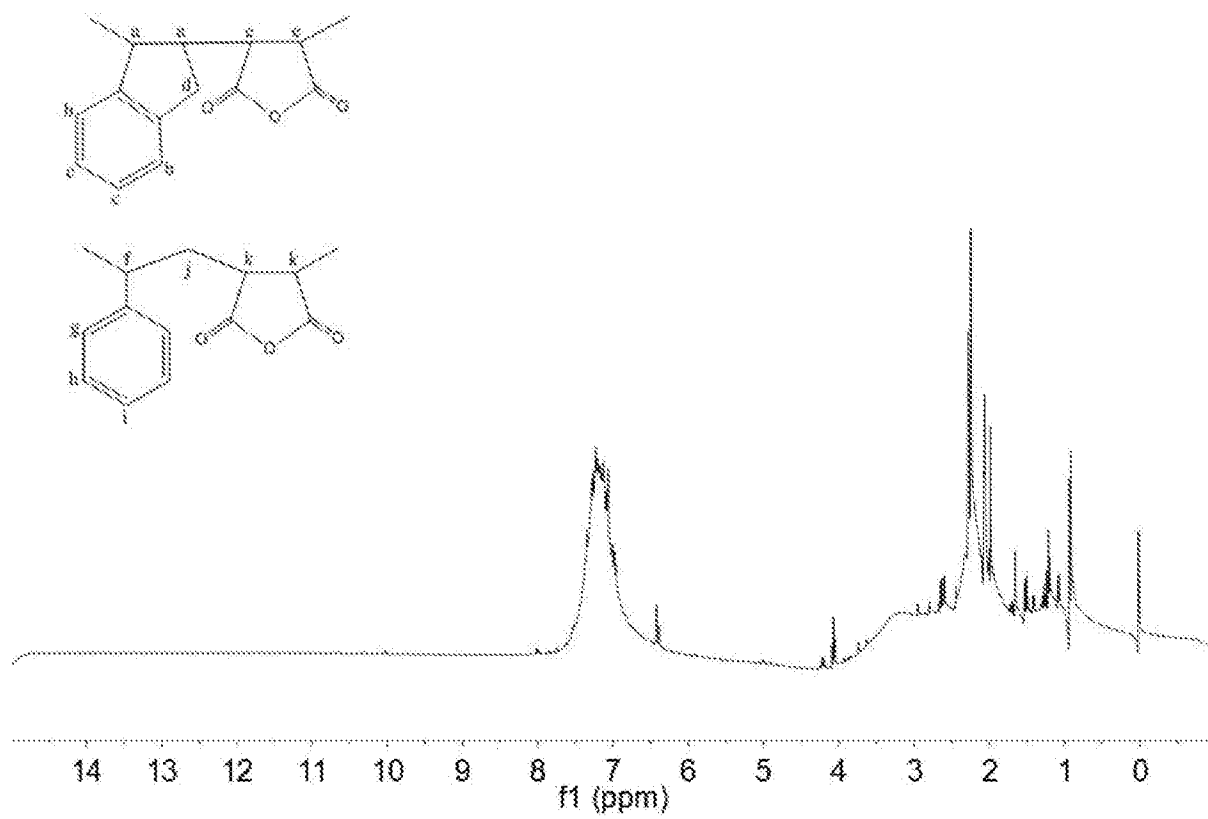


图 1

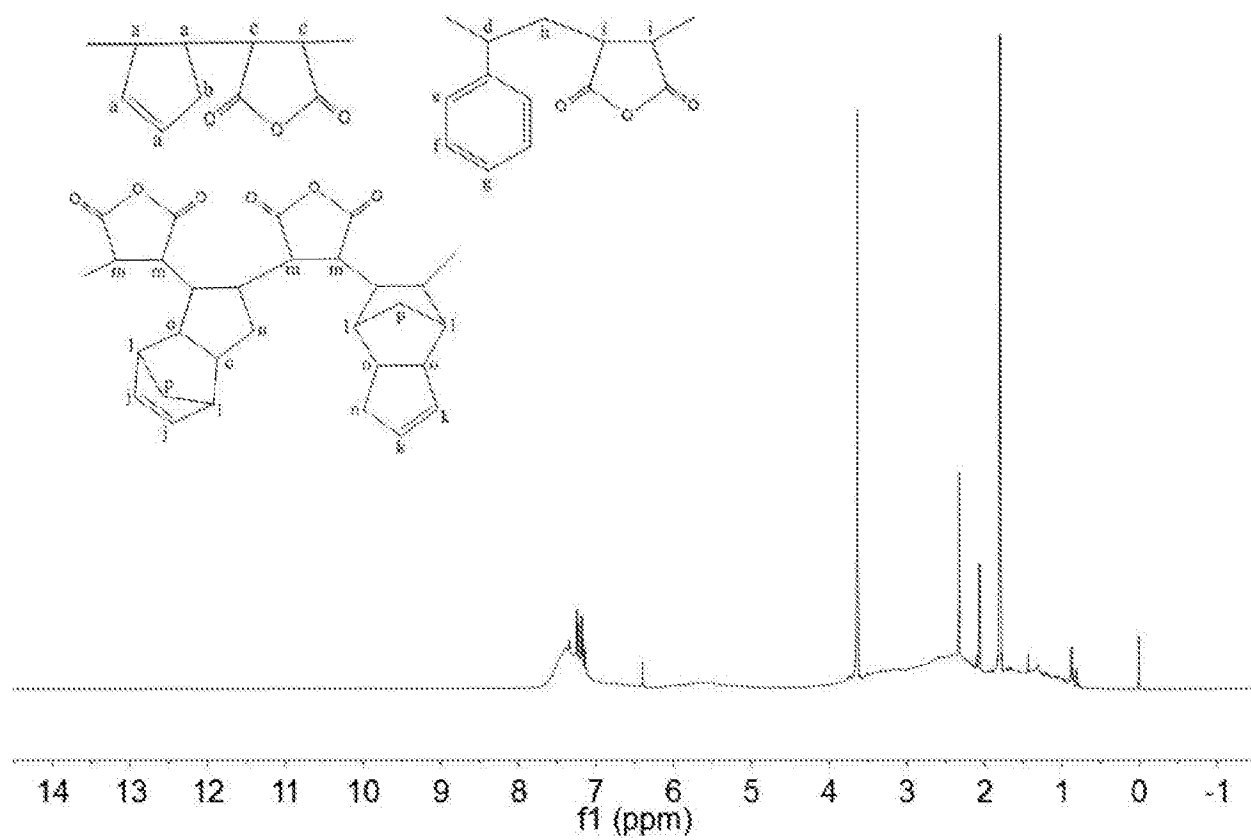


图 2

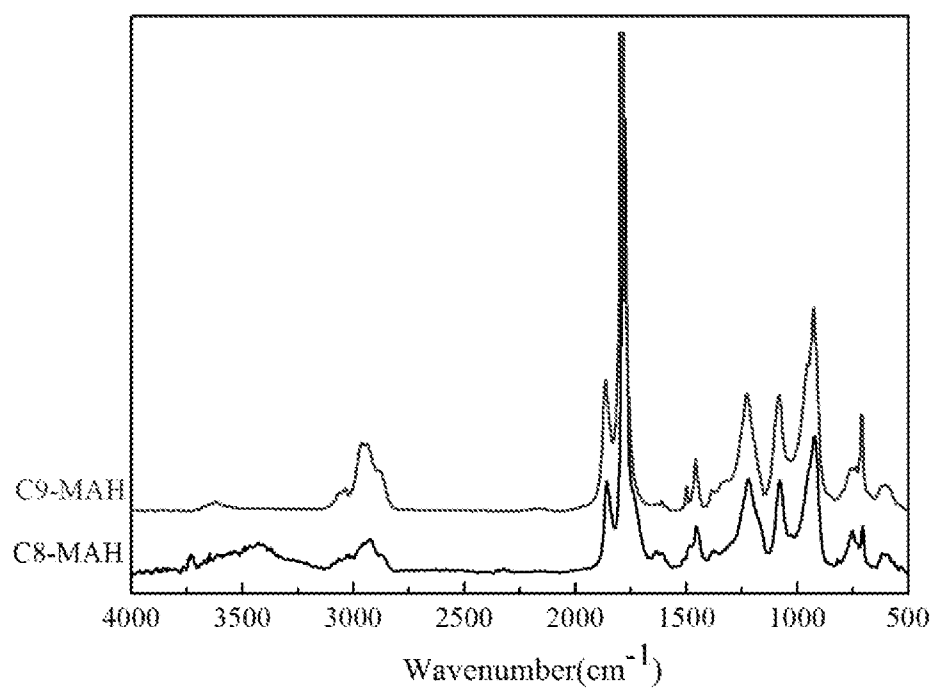


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/103475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 222/08 (2006.01) i; C08F 222/06 (2006.01) i; C08F 222/04 (2006.01) i; C08F 222/40 (2006.01) i; C08F 2/06 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 222/-, C08F 2/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, SIPOABS, CNABS, CPRSABS, CNKI: YANG, Wantai; CHEN, Yanzhao; CHEN, Dong; WANG, Li; MA, Yuhong; BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY; C8, C9, coal, tar, reform, petroleum resin, polymerization, maleic acid, itaconic acid, petroleum, oil, crack, fraction?, refin+, copolymer+, unsaturated, carboxylic acid?, +acrylic, acid?, maleic, anhydride?, maleimide?, itaconic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105949388 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 21 September 2016 (21.09.2016), claims	1-6
X	CN 1618827 A (CHEMICAL BRANCH OF HEBEI BAOSHUO GROUP CO), 25 May 2005 (25.05.2005), see description, page 2, line 3 to page 4, line 3	1-6
X	CN 1091751 A (DAQING PETROLEUM INSTITUTE), 07 September 1994 (07.09.1994), see claims	1-6
X	DE 2504378 A1 (NESTE OY), 07 August 1975 (07.08.1975), see claims	1-6
X	GB 1062127 A (AQUITAINE PETROLE), 15 March 1967 (15.03.1967), see claims	1-6
X	JP 6099112 A (TOYO SODA MFG CO., LTD.), 03 June 1985 (03.06.1985), see claims	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 February 2017 (14.02.2017)	Date of mailing of the international search report 08 March 2017 (08.03.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Yuzhu Telephone No.: (86-10) 62084423

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/103475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102153710 A (SHANGYU JAVA MACROMOLECULAR MATERIAL CO., LTD.), 17 August 2011 (17.08.2011), see the whole document	1-6
A	CN 1114324 A (LANZHOU UNIVERSITY), 03 January 1996 (03.01.1996), see the whole document	1-6
A	CN 102690393 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 26 September 2012 (26.09.2012), see the whole document	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/103475

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105949388 A	21 September 2016	None	
CN 1618827 A	25 May 2005	CN 1257924 C	31 May 2006
CN 1091751 A	07 September 1994	CN 1033814 C	15 January 1997
DE 2504378 A1	07 August 1975	NL 179293 C	18 August 1986
		NO 142176 B	31 March 1980
		NL 179293 B	17 March 1986
		FR 2259851 B1	05 January 1979
		NL 7501157 A	05 August 1975
		FI 49833 C	10 October 1975
		GB 1463783 A	09 February 1977
		FI 49833 B	30 June 1975
		SE 7501095 L	04 August 1975
		FR 2259851 A1	29 August 1975
		NO 750281 A	25 August 1975
		SE 410466 B	15 October 1979
		NO 142176 C	09 July 1980
GB 1062127 A	15 March 1967	AT 254510 B	26 May 1967
		CH 447608 A	30 November 1967
		DK 109165 C	25 March 1968
		FR 1378046 A	13 November 1964
		OA 262 A	15 May 1966
		BE 648785 A	03 December 1964
		NL 6406219 A	07 December 1964
JP 6099112 A	03 June 1985	JP H0417965 B2	26 March 1992
CN 102153710 A	17 August 2011	CN 102153710 B	07 November 2012
CN 1114324 A	03 January 1996	CN 1036999 C	14 January 1998
CN 102690393 A	26 September 2012	CN 102690393 B	04 December 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/103475

A. 主题的分类

C08F 222/08(2006.01)i; C08F 222/06(2006.01)i; C08F 222/04(2006.01)i; C08F 222/40(2006.01)i; C08F 2/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08F 222/-, C08F 2/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI, SIPOABS, CNABS, CPRSABS, CNKI, 杨万泰, 陈延昭, 陈冬, 王力, 马育红, 北京化工大学, C8, C9, 碳八, 碳九, 炭八, 炭九, 石油, 裂解, 馏分, 煤, 焦油, 重整, 石油树脂, 共聚, 聚合, 顺丁烯二酸, 马来酸, 衣康酸, 马来酰亚胺, petroleum, oil, crack, fraction?, refin+, copolymer+, unsaturated, carboxylic acid?, +acrylic, acid?, maleic, anhydride?, maleimide?, itaconic

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105949388 A (北京化工大学) 2016年 9月 21日 (2016 - 09 - 21) 权利要求书	1-6
X	CN 1618827 A (河北宝硕集团有限公司化工分公司) 2005年 5月 25日 (2005 - 05 - 25) 参见说明书第2页第3行至第4页第3行	1-6
X	CN 1091751 A (大庆石油学院) 1994年 9月 7日 (1994 - 09 - 07) 参见权利要求书	1-6
X	DE 2504378 A1 (NESTE OY) 1975年 8月 7日 (1975 - 08 - 07) 参见权利要求书	1-6
X	GB 1062127 A (AQUITAINE PETROLE) 1967年 3月 15日 (1967 - 03 - 15) 参见权利要求书	1-6
X	JP 6099112 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 1985年 6月 3日 (1985 - 06 - 03) 参见权利要求书	1-6

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 2月 14日

国际检索报告邮寄日期

2017年 3月 8日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张雨竹

电话号码 (86-10)62084423

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102153710 A (上虞市佳华高分子材料有限公司) 2011年 8月 17日 (2011 - 08 - 17) 参见全文	1-6
A	CN 1114324 A (兰州大学) 1996年 1月 3日 (1996 - 01 - 03) 参见全文	1-6
A	CN 102690393 A (北京化工大学) 2012年 9月 26日 (2012 - 09 - 26) 参见全文	1-6

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/103475

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105949388	A	2016年 9月 21日	无			
CN	1618827	A	2005年 5月 25日	CN	1257924	C	2006年 5月 31日
CN	1091751	A	1994年 9月 7日	CN	1033814	C	1997年 1月 15日
DE	2504378	A1	1975年 8月 7日	NL	179293	C	1986年 8月 18日
				NO	142176	B	1980年 3月 31日
				NL	179293	B	1986年 3月 17日
				FR	2259851	B1	1979年 1月 5日
				NL	7501157	A	1975年 8月 5日
				FI	49833	C	1975年 10月 10日
				GB	1463783	A	1977年 2月 9日
				FI	49833	B	1975年 6月 30日
				SE	7501095	L	1975年 8月 4日
				FR	2259851	A1	1975年 8月 29日
				NO	750281	A	1975年 8月 25日
				SE	410466	B	1979年 10月 15日
				NO	142176	C	1980年 7月 9日
GB	1062127	A	1967年 3月 15日	AT	254510	B	1967年 5月 26日
				CH	447608	A	1967年 11月 30日
				DK	109165	C	1968年 3月 25日
				FR	1378046	A	1964年 11月 13日
				OA	262	A	1966年 5月 15日
				BE	648785	A	1964年 12月 3日
				NL	6406219	A	1964年 12月 7日
JP	6099112	A	1985年 6月 3日	JP	H0417965	B2	1992年 3月 26日
CN	102153710	A	2011年 8月 17日	CN	102153710	B	2012年 11月 7日
CN	1114324	A	1996年 1月 3日	CN	1036999	C	1998年 1月 14日
CN	102690393	A	2012年 9月 26日	CN	102690393	B	2013年 12月 4日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)