

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F110/10
C08F 4/12



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98108835. X

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1100802C

[22] 申请日 1998.4.7 [21] 申请号 98108835. X
[30] 优先权
[32] 1997. 4. 8 [33] GB [31] 9707075.9
[71] 专利权人 英国石油化学有限公司
地址 英国英格兰伦敦
[72] 发明人 D·A·科尔曼 J·M·克尔
审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称 异丁烯聚合方法
[57] 摘要

一种控制在使用含三氟化硼的催化剂的液相聚合反应中形成的聚异丁烯的分子量分布的方法，该反应在具有与之连接的冷凝器的反应器中进行，该方法包括将电子供体引入反应器中的液体平面之上以将在冷凝器中异丁烯与游离气态三氟化硼的反应减少到最小，由此将不希望的聚合物的形成减少到最低。

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

1. 一种在具有与之相连的冷凝器的反应器中，在含有三氟化硼的催化剂的存在下，在液相中液相阳离子催化聚合含异丁烯的烃原料的过程中控制形成的聚合物的分散度指数的方法，所述方法包括将电子供体引入反应器的液体平面之上以将冷凝器中异丁烯和游离气态三氟化硼的反应减少到最低，由此将不要的聚合物的形成减少到最低。

2. 根据权利要求1的方法，其中电子供体引入到反应器液体平面之上并且分布在冷凝器的表面上。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中烃原料中异丁烯的量是至少10%w/w。

4. 根据权利要求1或2的方法，其中供体通过一个或多个喷嘴加进反应器液体平面之上的反应器的任何地方。

5. 根据权利要求1或2的方法，其中期望至少2摩尔电子供体/1摩尔游离气态三氟化硼在冷凝器中产生并且连接的管件加在反应器中的液体平面之上。

6. 根据权利要求1或2的方法，其中期望至少3摩尔电子供体/1摩尔游离气态三氟化硼在冷凝器中产生并且连接的管件加在反应器中的液体平面之上。

7. 根据权利要求1或2的方法，其中电子供体通过喷嘴引入反应器中，以便其微滴和/或蒸汽到达和完全包封冷凝器的表面和连接的管件而其本身在到达冷凝器之前没有冷凝和滴落进整体反应液体中。

8. 根据权利要求1或2的方法，其中电子供体是一种或多种选自醇、直链，支链或环状的醚、酯、酸、醛、酮、胺、酰胺和氨基醇组成的组。

9. 根据权利要求8的方法，其中电子供体是伯醇或仲醇。

10. 根据权利要求9的方法，其中电子供体选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇或2-丁醇。

11. 根据权利要求8的方法，其中电子供体是烷基叔丁基醚。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中电子供体选自甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、丙基叔丁基醚、丁基叔丁基醚、异丙基叔丁基醚或仲丁基叔丁基醚。

13. 根据上述权利要求 1、2、9、10、11 和 12 中任一权利要求的方法，
5 其中形成的聚合物的数均分子量在 350 - 5000 的范围。

异丁烯聚合方法

5 本发明涉及一种改进的、使用基于三氟化硼的催化剂体系和沸腾液体反应器系统，通过阳离子催化聚合含异丁烯的原料生产异丁烯的方法。

使用路易斯酸催化剂聚合异丁烯的方法是已知的并且在现有技术中大量公开，无论是纯的，还是作为 C4 残液流的异构混合物形式。典型的这类的催化剂是铝、铁、钛、锡、汞和硼的卤化物。这些催化剂可任意地和助催化剂如
10 水、醇、醚、有机酸、无机酸和烷基卤结合使用以提高催化剂活性。聚合反应典型地在液相中进行，间歇式或连续式，温度为-100 °C - + 100 °C。

亦已知在使用上述催化剂体系聚合异丁烯的过程中的链中止步骤一般导致“最终的”双键，该双键赋予聚合物一定的反应性以便以后的官能作用反应，如环氧化作用以形成相应的环氧化物或烯和马来酸酐的加成反应以形成相应的
15 的聚异丁烯基琥珀酸酐。但是，如果控制不准确，链终止步骤可导致最终的双键在相对较少反应性的内位位置如 1， 2， 2 - 三取代位置或如下所示的希望有的高反应性的末端 1， 1 - 二取代的位置（下文指“末端亚乙烯基”基团），其中 R 是烷基

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R} \quad (\text{CH}_3)_2=\text{CHR} \quad (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}$$

20 1， 1 - 取代的 三取代的 四取代的

根据以上所述，本领域的研究目的一直是通过使聚异丁烯中的末端亚乙烯基的数目最大化的方式发现能够聚合异丁烯的催化剂来改进聚异丁烯的反应性。迄今，被发现以达到该目的的最有效的催化剂之一是三氟化硼。使用三氟化硼的方法描述于例如 US - A - 4605808， US - A - 5068490， DE - A
25 - 4033196 和 EP - A - 0628575 中。应该注意在这些公开文本中的所有催化体系有与例如一种或多种醇或醚配合的三氟化硼组成，这些配合物可在加至反应器之前预先形成或在反应器内原地制备。

典型地用于制备聚异丁烯的一种类型的反应器是沸腾液体系统。一般地，该反应器含有包括烃原料，形成的聚合物和催化剂并且由于聚合反应的放热性质而沸腾的液体聚合反应介质和在该液体聚合介质上面的蒸汽空间。该蒸汽空
30

间含有可冷凝的气体。一般地，这些气体在冷凝器上冷凝成为液体形式。该类型的反应器几乎总是具有至少一个与其连接的冷凝器以便控制反应温度和压力。该冷凝器通常位于反应器的顶部或反应器的上面并且通过一根或多根管子连接到反应器上。该冷凝器的主要目的是液化在反应器中产生的汽化的 C4 单体。含有液化的 C4 单体的冷凝物通过管子或线路返回至位于冷凝器底部的反应器。但是，当使用基于三氟化硼的催化剂体系时，该反应器遇到的一个主要缺点是一些气态三氟化硼从整体反应液体逃逸成为汽相，并且上升进入与反应器连接的的冷凝器。一旦它上升进入这些冷凝器，它可催化至少一些冷凝异丁烯（和任何其它存在的 C4 烯烃单体）的聚合反应，导致在冷凝器中不要的聚合物的形成，该聚合物与所希望的和在整体反应器中生产的聚合物具有不同的分子量分布。在冷凝器中形成的不要的聚合物随后（通常）和未反应的的冷凝的 C4 单体返回反应器并且与所需的在整体反应器中生产的聚合物混合。在冷凝器中形成的聚合物的分子量和在整体反应器中形成的聚合物的分子量的差别造成全部反应器聚合物产品的分子量分布（下文指“分散度指数”）比冷凝器中没有不要的聚合物的要显著地宽。这种最终产品的分散度指数的扩宽是不希望有的，因为它导致不一致性的产品质量和例如较差的最终产品分子量/粘度关系（即，最终产品具有的给定的分子量的粘度比其在冷凝器没有污染聚合物的情况下的要高）。

已发现通过将电子供体引入反应器的液体平面之上和例如通过阻止游离气态三氟化硼到达冷凝器，可以基本上减少或完全除去在冷凝器中不要的聚合物的形成，因此产生窄的分散度指数的聚合物产品。

因此，本发明是在具有与其连接的冷凝器的反应器中，在含有液相的三氟化硼的催化剂的存在下，在液相阳离子催化聚合含异丁烯的烃原料过程中控制形成的聚合物的分散度指数的方法，所述方法包括将电子供体引入反应器中的液体平面之上，将冷凝器中异丁烯和游离气态三氟化硼的反应减少到最小，由此将不要的聚合物的形成减少到最小。

用作异丁烯源的烃原料可以是纯的异丁烯或含异丁烯的 C4 残液流。在烃原料中异丁烯的量适合至少为 10 % w/w，优选至少 25 % w/w。烃原料可另外含有一种或多种烷烃或环烷烃。典型的原料是由蒸汽裂化方法或选择性分离 1, 3 - 丁二烯后流体催化裂化方法得到的丁二烯残液流（下文指“Raffinate

I”)。用作异丁烯源的烃原料可以是在精炼原油的过程中从催化裂化器获得的主要含丁烷和丁烯的烃物料流(下文称 Refinery B - B)。这些原料的一些鉴别可以在例如名为“C4 - Hydrocarbons and Derivatives, Resources, Production, Marketing ”一书中找到,该书作者为 Schulze 和 Homann,由 Springer Verlag
5 (1989) 出版。适合的组合物示于表 1 中,所有组分以总重量计。

表 1

组分	Raffinate I (%)	Refinery B-B (%)
异丁烷	0-5	35-45
正丁烷	4-12	7-12
异丁烯	35-55	10-20
1 - 丁烯	15-35	9-15
顺/反式 - 2 - 丁烯	10-25	20-30
1, 3 - 丁二烯	0-0.5	0-0.5

理想地,完全防止反应器冷凝器中存在的游离气态三氟化硼催化剂和异丁烯 的接触是令人满意的。这可通过保证将电子供体以足以将其尽可能均匀地分布在冷凝器的表面上而适当地引到反应器的液体平面之上,以便抵销进入冷
10 凝器的任何游离气态三氟化硼的作用。因此,电子供体可引到反应器的液体平面之上并且分布在冷凝器的表面上。因此,通过一个或多个喷嘴将电子供体适当地以液态或汽态加进反应器的液体平面之上的任何地方以更有助于将供体分布在易损伤的部件如冷凝器的表面,由此当其进入冷凝器和连接的管线时,将三氟化硼的催化活性减少到最低。为了将到达冷凝器的易损伤的部件的电子
15 供体的量最大化,优选通过足够的喷嘴将电子供体喷入反应器的反应液体平面之上。喷嘴适当地具有足够小的开口以便其到达冷凝器之前易于电子供体的完全蒸汽化或控制电子供体的微滴至通过将反应物和/或产品的蒸汽升至反应混合物之上,所有的微滴上升进入冷凝器的大小。将电子供体适当地以微滴的形式和/或蒸汽的形式加入到反应器中反应液体平面之上的任何地方。本发明的特
20 征是以最小量加入的电子供体至少在一定程度上抑制了不要聚合物的形成,该聚合物不利地影响由整体反应得到的最终产品的分散度指数。但是,为了基本上完全阻止这种不要的聚合物的形成,期望每摩尔游离气态三氟化硼加至少 2 摩尔电子供体以上升至反应器中的液体平面之上的冷凝器和连接的管件,优选

期望每摩尔游离气态三氟化硼加至少3摩尔电子供体以上升至反应器中的液体平面之上的冷凝器和连接的管件。电子供体通过喷嘴引入反应器以便其微滴和/或蒸汽到达和完全包封冷凝器和连接的管件的表面而在到达冷凝器之前其本身没有冷凝和滴落进入整体反应液体。如果和冷凝物返回反应器,电子供体对聚合反应有副作用,电子供体可以足够小的量用于这个可以容忍的副作用。

可使用的电子供体的实例特别包括一种或多种选自 (a) 一种或多种的醇,特别是具有1-20个碳原子的伯醇和仲醇,特别是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、2-丁醇、环己醇、醚醇如2-甲氧基乙醇; (b) 一种或多种的直链、支链或环状的醚,在每一种与该醚连接的烃基上具有1-20个碳原子,特别是烷基叔丁基醚,如甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、丙基叔丁基醚、丁基叔丁基醚、异丙基叔丁基醚或仲丁基叔丁基醚; (c) 一种或多种酯,特别脂族酯; (d) 一种或多种酸,特别是羧酸如乙酸和丙酸; (e) 一种或多种醛; (f) 一种或多种酮; (g) 一种或多种胺; (h) 一种或多种酰胺; (i) 一种或多种氨基醇; 等等。

本发明的方法适合于任何含三氟化硼的催化剂体系。适合的催化剂体系是那些含有和配位剂如伯醇和/或仲醇和/或醚配合的三氟化硼的体系。特别适合的醇是那些具有1-20个碳原子的醇,特别是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和仲丁醇。适合的醚是直链、支链或环状的醚,在每一种与该醚连接的烃基上具有1-20个碳原子,特别是烷基叔丁基醚,如甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、丙基叔丁基醚、丁基叔丁基醚、异丙基叔丁基醚或仲丁基叔丁基醚。

三氟化硼配合物可完成或原地形成,在后者情况下,三氟化硼和配位剂单独加至反应器。

本发明的方法可间歇式或连续式进行。反应适合在 -40°C - $+40^{\circ}\text{C}$ 的温度下的沸腾液体中进行。反应器中的绝对压力优选0.2 - 0.4巴。

本发明的方法适合于生产数均分子量优选350 - 5000,更优选500 - 3000的聚异丁烯。

当数均分子量是350 - 5000时,分子量分布(重均分子量除以数均分子量)范围是1.2 - 2.5,优选1.0 - 2.0和更优选1.2 - 1.5。

结合下面的实施例进一步说明本发明的方法。

实施例 1

使用装有冷凝器的连续搅拌罐沸腾液体反应器，在 -10°C 的反应温度下使用 1：1 摩尔的三氟化硼和乙醇的配合物进行混合的 C4 加氢异构化的 Raffinate I 原料（选择分离 1，3 - 丁二烯后从物料流裂化器得到的，含有 36 - 42 % 的异丁烯和 3 - 5 % 的丁烯 - 1）的连续的阳离子催化聚合反应并且典型的反应停留时间是 15 - 25 分钟。加至反应器的预先形成的 1：1 三氟化硼/乙醇配合物的量是每吨加氢异构化的 Raffinate I 原料为 1.6 - 1.9 千克。同时，通过喷射系统，乙醇加进反应器的顶部管线至冷凝器。为了保证尽可能均匀地分布在冷凝器的易损伤表面上地结束乙醇的加入，喷嘴的尺寸足够小，并且喷嘴的位置离冷凝器足够远，据信实际上通过喷射系统直接加入反应器的所有加入的乙醇会汽化并且被带至冷凝器。加至反应器的乙醇的量是每吨加氢异构化的 Raffinate I 原料为 0.45 - 0.6 千克。

反应完成后，使三氟化硼催化剂失活并且由此终止聚合反应的碱基加至粗反应器产品中。接着反应终止后，用水清洗粗失活的产品以便除去失活的三氟化硼催化剂残余物和过量的碱基残余物。最后，将粗反应产品蒸馏以便除去轻聚合物。在上述反应条件下制备的聚合物产品的一些典型的数均分子量（ M_n ）重均分子量（ M_w ）的结果（使用通过蒸汽压渗透压测量法校准的聚异丁烯标准，通过凝胶色谱法确定的）示于表 2 中。

表 2 - GPC 数据

样品	产品	产品	产品摩尔重量分布
	M_n	M_w	M_w/M_n
1	966	1392	1.44
2	1018	1471	1.44

20 对比实验 1（不是根据本发明）

使用与在上述实施例 1 中采用的相同的反应器系统，在 -10°C 的反应温度下使用 1：1 摩尔的三氟化硼和乙醇的配合物进行混合的 C4 加氢异构化的 Raffinate I 原料（选择分离 1，3 - 丁二烯后从物料流裂化器得到的，含有 36 - 42 % 的异丁烯和 3 - 5 % 的丁烯 - 1）的连续的阳离子催化聚合反应并且典型的反应停留时间是 15 - 25 分钟。加至反应器的预先形成的 1：1 三氟化硼/乙醇配合物的量是每吨加氢异构化的 Raffinate I 原料为 1.6 - 1.9 千克。同

时, 在其进入低于反应液体平面的反应器之前, 乙醇加至加氢异构化的 Raffinate I原料中, 而不是通过喷射系统直接加至反应液体平面之上的反应器。加至反应器的乙醇的量是每吨加氢异构化的 Raffinate I原料为 0.45 – 0.6 千克。

完成反应后, 终止聚合反应并且在与上述实施例 1 中采用的那些相同的条件下进行。在上述反应条件下制备的聚合物产品的一些典型的数均分子量 (Mn) 和重均分子量 (Mw) 的结果 (使用通过蒸汽压渗透压测量法校准的聚异丁烯标准, 通过凝胶色谱法确定的) 示于表 3 中。

表 3 – GPC 数据

样品	产品	产品	产品摩尔重量分布
	Mn	Mw	Mw/Mn
1	925	1635	1.77
2	1181	1878	1.59

在表 2 和 3 显示的结果表明当喷射的乙醇以能够覆盖冷凝器的易损伤表面的方式引入反应液体平面之上的反应器时, 对于制备的产品, 产品分子量分布显著地较窄。该发现进一步显示在图 1 (a) 和 (b) 中。图 1 (a) 是实施例 1 的样品之一的 GPC 扫描, 即当乙醇通过喷射系统加至反应液体平面之上的反应器时制备的聚合物的 GPC 扫描。图 1 (b) 是对比实验 1 的样品之一的 GPC 扫描, 即当在原料进入低于反应液体平面的反应器之前乙醇加至原料时制备的聚合物的 GPC 扫描。在图 1 (a) 中, Mn 是 966, Mw 是 1392 和 Mw/Mn (产品分子量分布) 是 1.44。在图 1 (b) 中, Mn 是 925, Mw 是 1635 和 Mw/Mn 是 1.77。在图 1 (b) 中可以看出, 当乙醇加至原料时制备的聚合物产品的特征是其具有“高分子量峰尾” (A), 在图 1 (a) 中可以看出, 当乙醇以能够覆盖冷凝器的易损伤表面的方式引入反应液体平面之上的反应器时, 该特征不存在于制备的聚合物样品中。

实施例 2

使用装有冷凝器的连续搅拌罐沸腾液体反应器, 在 - 5 °C 的反应温度下使用 1: 1 摩尔的三氟化硼和乙醇的配合物进行混合的 C4Raffinate I原料 (选择分离 1, 3 - 丁二烯后从物料流裂化器得到的, 含有 36 – 42 % 的异丁烯) 的连续的阳离子催化聚合反应并且典型的反应停留时间是 15 – 25 分钟。加至反应器的预先形成的 1: 1 三氟化硼/乙醇配合物的量是每吨 Raffinate I原料为 1.5

- 2.1 千克。同时，通过喷射系统，2 – 丙醇加进反应器的顶部管线至冷凝器。为了保证尽可能均匀地分布在冷凝器的易损伤表面上地结束2 – 丙醇的加入，喷嘴的尺寸足够小，并且喷嘴的位置离冷凝器足够远，据信实际上通过喷射系统直接加入反应器顶部管线的所有加入的2 – 丙醇会汽化并且被带至冷凝器。加至反应器的2 – 丙醇的量是每吨 Raffinate I原料为 0.24 – 0.34 千克。

反应完成后，使三氟化硼催化剂失活并且由此终止聚合反应的碱基加至粗反应器产品中。接着反应终止后，用水清洗粗失活的产品以便除去失活的三氟化硼催化剂残余物和过量的碱基残余物。最后，将粗反应产品蒸馏以便除去未反应的 C4 单体，然后真空蒸馏以便除去轻聚合物。在上述反应条件下制备的聚合物产品的一些典型的数均分子量 (Mn)和重均分子量 (Mw)的结果(使用通过蒸汽压渗透压测量法校准的聚异丁烯标准，通过凝胶色谱法确定的)示于表 4 中。

表 4 – GPC 数据

样品	产品	产品	产品摩尔重量分布
	Mn	Mw	Mw/Mn
1	1135	1612	1.42
2	1039	1517	1.46

对比实验 2 (不是根据本发明)

- 使用与在上述实施例 2 中采用的相同的反应器系统，在 – 5 °C 的反应温度下使用 1：1 摩尔的三氟化硼和乙醇的配合物进行混合的 C4Raffinate I原料(选择分离 1，3 – 丁二烯后从物料流裂化器得到的，含有 36 – 42 % 的异丁烯)的连续的阳离子催化聚合反应并且典型的反应停留时间是 15 – 25 分钟。加至反应器的预先形成的 1：1 三氟化硼/乙醇配合物的量是每吨 Raffinate I原料为约 2.1 千克。同时，在其进入低于反应液体平面的反应器之前，2 – 丙醇加至 Raffinate I原料中，而不是通过喷射系统直接加至反应液体平面之上的反应器。加至反应器的 2 – 丙醇的量是每吨 Raffinate I原料为约 0.4 千克。

- 完成反应后，终止聚合反应并且在与上述实施例 2 中采用的那些相同的条件下进行。在上述反应条件下制备的聚合物产品的一些典型的数均分子量 (Mn)和重均分子量 (Mw)的结果(使用通过蒸汽压渗透压测量法校准的聚异丁烯标准，通过凝胶色谱法确定的)示于表 5 中。

表 5 - GPC 数据

样品	产品	产品	产品摩尔重量分布
	Mn	Mw	Mw/Mn
1	1027	1981	1.93
2	790	1406	1.78

在表 4 和 5 显示的结果表明当喷射的 2 - 丙醇以能够覆盖冷凝器的易损伤表面的方式引入反应液体平面之上的反应器时, 对于制备的产品, 产品分子量分布显著地较窄。该发现进一步显示在图 2 (a) 和 2 (b) 中。图 2 (a) 是实施例 2 的样品之一的 GPC 扫描, 即当 2 - 丙醇通过喷射系统加至反应液体平面之上的反应器时制备的聚合物的 GPC 扫描。图 2 (b) 是对比实验 2 的样品之一的 GPC 扫描, 即当在原料进入低于反应液体平面的反应器之前 2 - 丙醇加至原料时制备的聚合物的 GPC 扫描。在图 2 (a) 中, Mn 是 1309, Mw 是 1517 和 Mw/Mn 是 1.46。在图 2 (b) 中, Mn 是 1027, Mw 是 1981 和 Mw/Mn 是 1.93。在图 2 (b) 中可以看出, 当 2 - 丙醇加至原料时制备的聚合物产品的特征是其具有“高分子量峰尾”(B), 在图 2 (a) 中可以看出, 当 2 - 丙醇以能够覆盖冷凝器的易损伤表面的方式引入反应液体平面之上的反应器时, 该特征不存在于制备的聚合物样品中。

实施例 3

使用装有冷凝器的连续搅拌罐沸腾液体反应器, 在 - 12 °C 的反应温度下使用 1: 1 摩尔的三氟化硼和乙醇的配合物进行混合的 C4Raffinate I 原料 (选择分离 1, 3 - 丁二烯后从物料流裂化器得到的, 含有 36 - 42 % 的异丁烯) 的连续的阳离子催化聚合反应并且典型的反应停留时间是 15 - 20 分钟。加至反应器的预先形成的 1: 1 三氟化硼/乙醇配合物的量是每吨 Raffinate I 原料为约 1.6 千克。同时, 通过喷射系统, 2 - 丙醇加进反应器冷凝器。为了保证尽可能均匀地分布在冷凝器的易损伤表面上地结束 2 - 丙醇的加入, 喷嘴的尺寸足够小, 并且喷嘴的位置离冷凝器足够远, 据信实际上通过喷射系统直接加入反应器顶部管线的所有加入的 2 - 丙醇会汽化并且被带至冷凝器。通过喷射系统加至反应器的 2 - 丙醇的量是每吨 Raffinate I 原料为约 0.34 千克。

反应完成后, 使三氟化硼催化剂失活并且由此终止聚合反应的碱基加至粗反应器产品中。接着反应终止后, 用水清洗粗失活的产品以便除去失活的三氟

化硼催化剂残余物和过量的碱基残余物。最后，将粗反应产品蒸馏以便除去未反应的 C4 单体，然后真空蒸馏以便除去轻聚合物。在上述反应条件下制备的聚合物产品的一些典型的数均分子量 (Mn)和重均分子量 (Mw)的结果(使用通过蒸汽压渗透压测量法校准的聚异丁烯标准，通过凝胶色谱法确定的)示于表 6 中。

表 6 - GPC 数据

产品	产品	产品摩尔重量分布
Mn	Mw	Mw/Mn
1558	2243	1.44

对比实验 3 (不是根据本发明)

使用与在上述实施例 2 中采用的相同的反应器系统，在 - 12 °C 的反应温度下使用 1：1 摩尔的三氟化硼和乙醇的配合物进行混合的 C4Raffinate I 原料 (选择分离 1，3 - 丁二烯后从物料流裂化器得到的，含有 36 - 42 % 的异丁烯)的连续的阳离子催化聚合反应并且典型的反应停留时间是 15 - 25 分钟。加至反应器的预先形成的 1：1 三氟化硼/乙醇配合物的量是每吨 Raffinate I 原料为约 1.4 千克。同时，在其进入低于反应液体平面的反应器之前，2 - 丙醇加至 Raffinate I 原料中，加至反应器的 2 - 丙醇的量是每吨 Raffinate I 原料为约 0.3 千克。

完成反应后，终止聚合反应并且在与上述实施例 2 中采用的那些相同的条件下进行。在上述反应条件下制备的聚合物产品的典型的数均分子量 (Mn)和重均分子量 (Mw)的结果(使用通过蒸汽压渗透压测量法校准的聚异丁烯标准，通过凝胶色谱法确定的)示于表 7 中。

表 7 - GPC 数据

产品	产品	产品摩尔重量分布
Mn	Mw	Mw/Mn
1520	2376	1.56

在表 6 和 7 显示的结果再次表明当使用以能够覆盖冷凝器的易损伤表面的方式引入反应液体平面之上的反应器的 2 - 丙醇制备产品时，产品的分散度指数显著地较窄。该发现进一步显示在图 3 (a)和 3 (b)中。图 3 (a)是实施例 3 的样品之一的 GPC 扫描，即当 2 - 丙醇通过喷射系统加至反应液体

平面之上的反应器时制备的聚合物的 GPC 扫描。图 3 (b) 是对比实验 3 的样品之一的 GPC 扫描, 即当在原料进入低于反应液体平面的反应器之前 2 - 丙醇加至原料时制备的聚合物的 GPC 扫描。在图 3 (a) 中, M_n 是 1558, M_w 是 2243 和 M_w/M_n 是 1.44。在图 3 (b) 中, M_n 是 1520, M_w 是 2376 和 M_w/M_n 是 1.56。在图 3 (b) 中可以看出, 当 2 - 丙醇加至原料时制备的聚合物产品的特征是其具有“高分子量峰尾” (C), 在图 3 (a) 中可以看出, 当 2 - 丙醇以能够覆盖冷凝器的易损伤表面的方式引入反应液体平面之上的反应器时, 该特征不存在于制备的聚合物样品中。

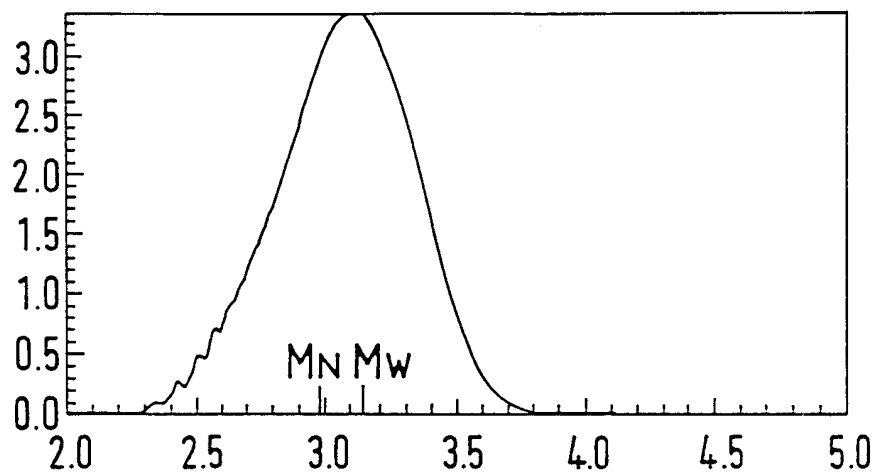


图 1a

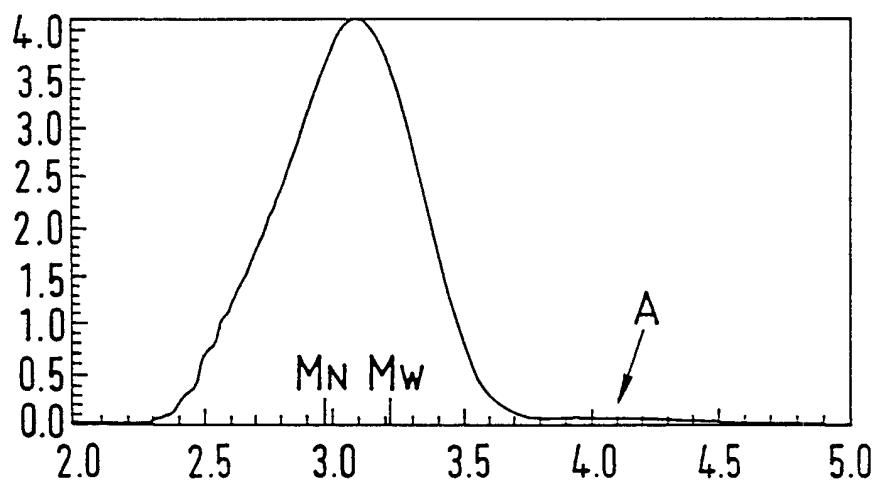


图 1b

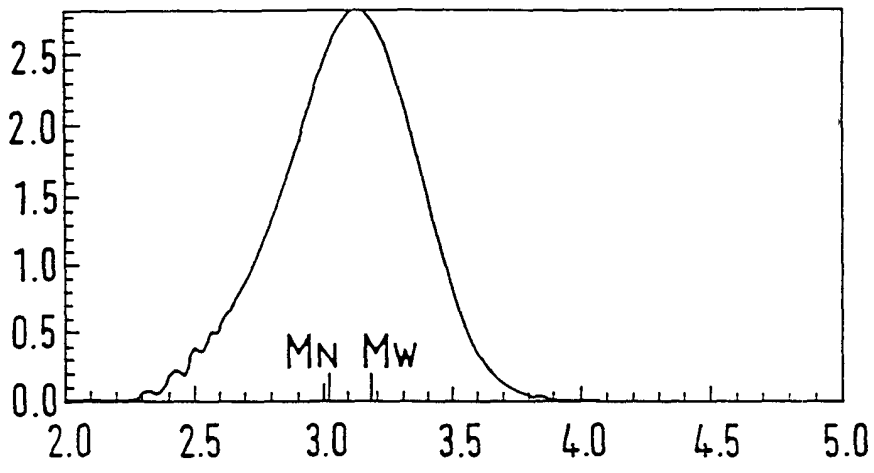


图 2a

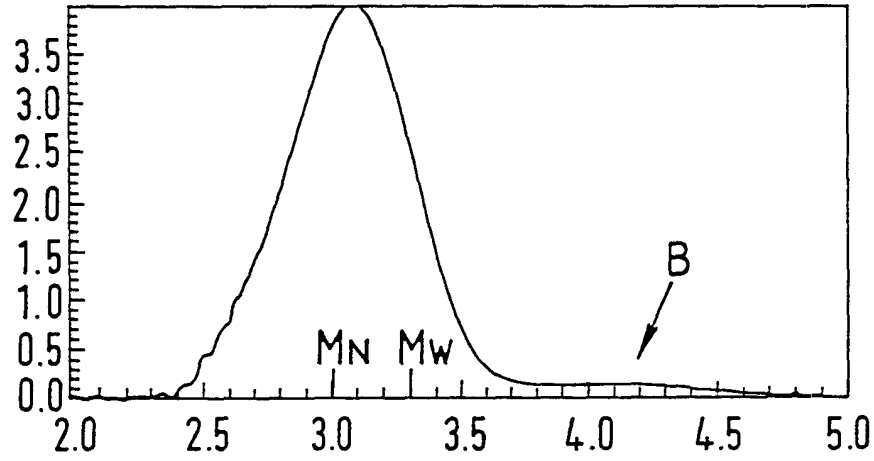


图 2b

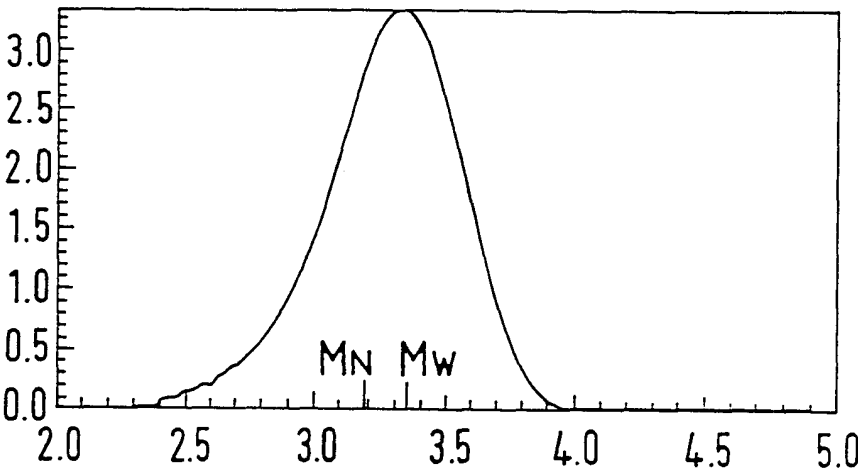


图 3a

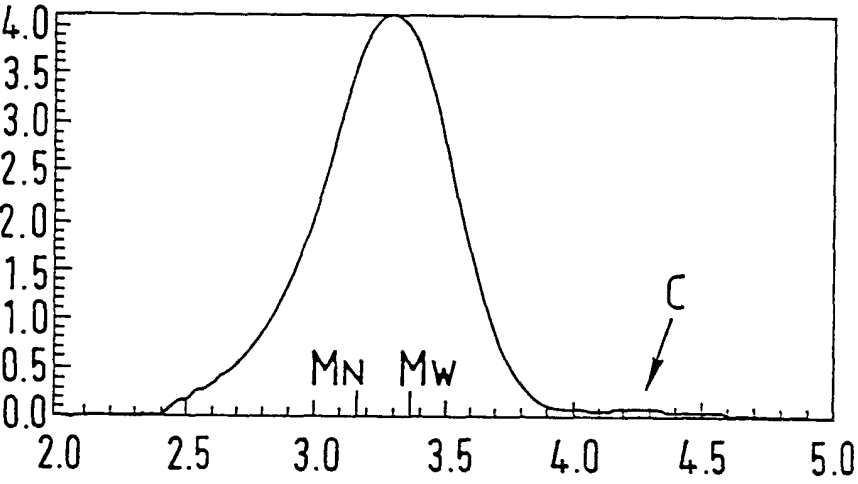


图 3b