



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482375 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080037795. 3 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2010. 06. 24 *C08F 36/04* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08F 36/06* (2006. 01)
12/490, 457 2009. 06. 24 US *C08F 4/54* (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2012. 02. 24
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2010/039793 2010. 06. 24
(87) PCT申请的公布数据
W02010/151648 EN 2010. 12. 29
(71) 申请人 株式会社普利司通
地址 日本东京都
(72) 发明人 史蒂文·骆 凯文·M·麦考利
詹森·T·普尔顿
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书 1 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

生产聚二烯的方法

(57) 摘要

一种生产聚二烯的方法,所述方法包括在二羟基醚存在下聚合共轭二烯单体的步骤,其中所述聚合步骤发生在基于聚合混合物的总重量包括小于 20 重量%有机溶剂的聚合混合物中,其中所述聚合步骤采用包括包含以下成分的组合或反应产物的镧系元素类催化剂体系:(a) 镧系元素化合物,(b) 铝氧烷,(c) 除了铝氧烷以外的有机铝化合物和 (d) 选自自由单质溴、含溴混合卤素和有机溴化物组成的组的含溴化合物。

1. 一种生产聚二烯的方法,所述方法包括以下步骤:

在二烷基醚存在下聚合共轭二烯单体,由此生产具有顺式 1,4- 键含量超过 99% 的聚二烯,其中所述聚合步骤发生在基于聚合混合物的总重量包括小于 20 重量% 有机溶剂的所述聚合混合物中,其中所述聚合步骤采用包括包含以下成分的组合或反应产物的镧系元素类催化剂体系:(a) 镧系元素化合物,(b) 铝氧烷,(c) 除了铝氧烷以外的有机铝化合物和 (d) 选自由单质溴、含溴混合卤素和有机溴化物组成的组的含溴化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述二烷基醚由式 $R-O-R$ 限定,其中各 R 独立地为选自由烷基、环烷基、取代的环烷基、链烯基和环烯基组成的组的烃基或者取代烃基。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述二烷基醚选自由以下组成的组:二甲醚、二乙醚、二正丙基醚、二异丙基醚、二正丁基醚、二异丁基醚、二叔丁基醚、二正戊基醚、二异戊基醚、二新戊基醚、二正己基醚、二正庚基醚、二-2- 乙基己基醚、二正辛基醚、二正壬基醚、二正癸基醚和二苄醚。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述二烷基醚选自由以下组成的组:二甲醚、二乙醚、二正丙基醚、二异丙基醚、二正丁基醚、二异丁基醚、二叔丁基醚、二正戊基醚、二异戊基醚、二新戊基醚、二正己基醚、二正庚基醚、二-2- 乙基己基醚、二正辛基醚、二正壬基醚和二正癸基醚。

5. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述除了铝氧烷以外的有机铝化合物由式 AlR_nX_{3-n} 限定,其中可以相同或不同的各 R 为经由碳原子连接至铝原子的一价有机基团,其中可以相同或不同的各 X 为氢原子、卤原子、羧酸酯(盐)基团、醇氧化物基团或芳氧化物基团,其中 n 为 1-3 的整数。

6. (原) 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述有机溴化物由式 $R_{4-x}CBr_x$ 限定,其中 x 为 1-4 的整数,各 R 分别地选自由一价有机基团、氢原子和卤原子组成的组。

7. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述含溴化合物是选自由溴化烃类、酰基溴和溴化羧酸酯组成的组的有机溴化物。

8. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述镧系元素类催化剂体系包括包含以下成分的组合或反应产物:所述镧系元素化合物、所述铝氧烷、所述除了铝氧烷以外的有机铝化合物、所述含溴化合物和含碘化合物。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述含碘化合物选自由单质碘、含碘混合卤素、碘化氢、有机碘化物、无机碘化物、金属碘化物和有机金属碘化物组成的组。

10. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述铝氧烷与所述镧系元素化合物的摩尔比为约 5 : 1 至约 1000 : 1,所述除了铝氧烷以外的有机铝化合物与所述镧系元素化合物的摩尔比为约 1 : 1 至约 200 : 1,所述含溴化合物与所述镧系元素化合物的摩尔比为约 0.5 : 1 至约 20 : 1,和所述二烷基醚与所述镧系元素化合物的摩尔比为约 0.5 : 1 至约 1000 : 1。

11. 根据权利要求 8 所述的方法,其中在所述含碘化合物中的碘原子与在所述含溴化合物中的溴原子的摩尔比为约 0.1 : 1 至约 10 : 1。

12. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述聚合步骤发生在基本上没有有机溶剂的聚合混合物中。

生产聚二烯的方法

技术领域

[0001] 本发明的一个或多个实施方案涉及生产聚二烯的方法。

背景技术

[0002] 聚二烯可以通过溶液聚合生产,其中共轭二烯单体在惰性溶剂或稀释剂中聚合。溶剂用于溶解反应物和产物,用作反应物和产物用载体,有助于转移聚合热,和有助于调控聚合速率。溶剂也使得更容易搅拌和转移聚合混合物(也称作浆料),这是因为浆料的粘度由于溶剂的存在而降低。然而,溶剂的存在表现出很多难题。必须从聚合物分离溶剂并接着再循环再利用或者否则作为废弃物抛弃。回收和再循环溶剂的成本极大地增加了所生产的聚合物的成本,并且总是存在在纯化之后再循环的溶剂仍然保留一些将会毒害聚合催化剂的杂质的风险。此外,一些溶剂如芳香烃可以带来环境问题。此外,如果在去除溶剂方面存在困难则会影响聚合物产物的纯度。

[0003] 聚二烯也可以通过本体聚合(bulk polymerization)(也称作 mass polymerization(本体聚合))生产,其中共轭二烯单体在不存在或者基本上不存在任何溶剂时聚合,并且,实际上,单体本身用作稀释剂。由于本体聚合基本上是无溶剂的,因此存在较少的污染的风险,简化了产物分离。本体聚合带来了包括降低用于新工厂的生产能力的资金成本、降低运行的能量成本和用更少的操作人员的大量经济益处。无溶剂特征还提供了环境益处,同时降低排放和废水污染。

[0004] 尽管其有许多益处,但是本体聚合还需要极小心的温度控制,并且由于聚合混合物的粘度可以变得极高还存在对于强固的和复杂的搅拌装置的要求。在不存在添加的稀释剂时,高的浆料粘度和放热效果会使得温度控制极困难。因此,会出现局部热区,导致聚合物产物的降解、凝胶化、和/或变色。在极端情况下,聚合速率的失控的加速会导致灾难性的“失控”反应。为了促进在本体聚合期间的温度控制,期望催化剂给出为了经济原因充分快但是为了确保方法安全性足够慢以使得除去来自聚合放热的热的反应速率。

[0005] 已知包括镧系元素化合物、烷基化剂和卤素源的镧系元素类催化剂体系对于生产具有高顺式-1,4-键含量的共轭二烯聚合物是有用的。所得的顺式-1,4-聚二烯通常具有小于99%的顺式-1,4-键。分子量分布变化,但是通常地高于2。已知具有更高的顺式含量和更窄的分子量分布的顺式-1,4-聚二烯给出用于进行应变诱导结晶和降低滞后的更大的能力并且由此,给出诸如更高的拉伸强度和更高的耐磨耗性的优异物理性能。因此,存在发展用于生产具有超高顺式含量(大于99%顺式)和窄的分子量分布的结合的顺式-1,4-聚二烯的方法的需要。

[0006] 不幸的是,大多数催化剂体系不能一贯地实现所有这些性能。例如,已经开发了催化剂以生产具有顺式-1,4-键含量高于99%但是具有宽的分子量分布的聚合物。此外,许多这些催化剂使用高度活性的路易斯酸性氯化物、溴化物和碘化物从而实现这些性能,这导致过快的聚合速率。这使得极难以控制温度并且损害方法安全性。快的聚合速率和不可控的温度通常用于在反应器壁上形成过量聚合物而导致在聚合反应器内形成凝胶。反过

铽、镨、钬、铪、铈、镱、镱和钆镨混合物。钆镨混合物可以包括从独居石砂获得的稀土元素的商业混合物。

[0016] 镧系元素化合物中的镧系元素原子可以是各种氧化态,包括但不限于 0、+2、+3 和 +4 价氧化态。镧系元素化合物包括,但不限于,镧系元素羧酸盐、镧系元素有机磷酸盐、镧系元素有机膦酸盐、镧系元素有机次膦酸盐、镧系元素氨基甲酸盐、镧系元素二硫代氨基甲酸盐、镧系元素黄原酸盐、镧系元素 β -二酮酸盐 (diketonates)、镧系元素醇盐或酚盐、镧系元素假卤化物和有机镧系元素化合物。

[0017] 在不希望限定本发明实施的情况下,进一步的讨论将集中在钆化合物,尽管本领域的熟练技术人员能够选择基于其它镧系元素金属的类似化合物。

[0018] 羧酸钆包括:甲酸钆、乙酸钆、丙烯酸钆、甲基丙烯酸钆、戊酸钆、葡糖酸钆、柠檬酸钆、富马酸钆、乳酸钆、马来酸钆、草酸钆、2-乙基己酸钆、新癸酸钆 (neodymium neodecanoate) (又名新癸酸钆 (neodymium versatate))、环烷酸钆、硬脂酸钆、油酸钆、苯甲酸钆和吡啶甲酸钆 (neodymium picolinate)。

[0019] 有机磷酸钆包括:二丁基磷酸钆、二戊基磷酸钆、二己基磷酸钆、二庚基磷酸钆、二辛基磷酸钆、双(1-甲基庚基)磷酸钆、双(2-乙基己基)磷酸钆、二癸基磷酸钆、二-十二烷基磷酸钆、二-十八烷基磷酸钆、二油烯基磷酸钆、二苯基磷酸钆、双(对-壬基苯基)磷酸钆、丁基(2-乙基己基)磷酸钆、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)磷酸钆,和(2-乙基己基)(对-壬基苯基)磷酸钆。

[0020] 有机膦酸钆包括:丁基膦酸钆、戊基膦酸钆、己基膦酸钆、庚基膦酸钆、辛基膦酸钆、(1-甲基庚基)膦酸钆、(2-乙基己基)膦酸钆、癸基膦酸钆、十二烷基膦酸钆、十八烷基膦酸钆、油烯基膦酸钆、苯基膦酸钆、(对-壬基苯基)膦酸钆、丁基丁基膦酸钆 (neodymium butyl butylphosphonate)、戊基戊基膦酸钆、己基己基膦酸钆、庚基庚基膦酸钆、辛基辛基膦酸钆、(1-甲基庚基)(1-甲基庚基)膦酸钆、(2-乙基己基)(2-乙基己基)膦酸钆、癸基癸基膦酸钆、十二烷基十二烷基膦酸钆、十八烷基十八烷基膦酸钆、油烯基油烯基膦酸钆、苯基苯基膦酸钆、(对-壬基苯基)(对-壬基苯基)膦酸钆、丁基(2-乙基己基)膦酸钆、(2-乙基己基)丁基膦酸钆、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)膦酸钆、(2-乙基己基)(1-甲基庚基)膦酸钆、(2-乙基己基)(对-壬基苯基)膦酸钆,和(对-壬基苯基)(2-乙基己基)膦酸钆。

[0021] 有机次膦酸钆包括:丁基次膦酸钆、戊基次膦酸钆、己基次膦酸钆、庚基次膦酸钆、辛基次膦酸钆、(1-甲基庚基)次膦酸钆、(2-乙基己基)次膦酸钆、癸基次膦酸钆、十二烷基次膦酸钆、十八烷基次膦酸钆、油烯基次膦酸钆、苯基次膦酸钆、(对-壬基苯基)次膦酸钆、二丁基次膦酸钆、二戊基次膦酸钆、二己基次膦酸钆、二庚基次膦酸钆、二辛基次膦酸钆、双(1-甲基庚基)次膦酸钆、双(2-乙基己基)次膦酸钆、二癸基次膦酸钆、二-十二烷基次膦酸钆、二-十八烷基次膦酸钆、二油烯基次膦酸钆、二苯基次膦酸钆、双(对-壬基苯基)次膦酸钆、丁基(2-乙基己基)次膦酸钆、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)次膦酸钆,和(2-乙基己基)(对-壬基苯基)次膦酸钆。

[0022] 氨基甲酸钆包括:二甲基氨基甲酸钆、二乙基氨基甲酸钆、二异丙基氨基甲酸钆、二丁基氨基甲酸钆和二苄基氨基甲酸钆。

[0023] 二硫代氨基甲酸钆包括:二甲基二硫代氨基甲酸钆、二乙基二硫代氨基甲酸钆、二

异丙基二硫代氨基甲酸铈、二丁基二硫代氨基甲酸铈和二苄基二硫代氨基甲酸铈。

[0024] 黄原酸铈包括：甲基黄原酸铈、乙基黄原酸铈、异丙基黄原酸铈、丁基黄原酸铈和苄基黄原酸铈。

[0025] β -二酮酸铈包括：乙酰丙酮铈、三氟乙酰丙酮铈、六氟乙酰丙酮铈、苯甲酰丙酮酸铈和 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸铈。

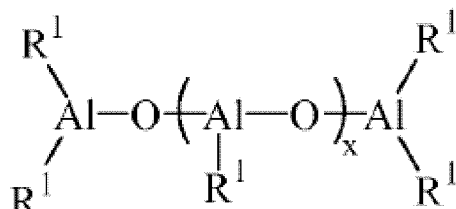
[0026] 铈的烷氧化物或芳氧化物包括：甲醇铈、乙醇铈、异丙醇铈、2-乙基己醇铈、苯酚铈、壬基苯酚铈和萘酚铈。

[0027] 适合的假卤化铈包括氰化铈、氰酸铈、硫代氰酸铈、叠氮铈和亚铁氰化铈。

[0028] 术语有机镧系元素化合物可以指含有至少一个镧系元素-碳键的任何镧系元素化合物。这些化合物主要为，尽管并非排它地，含有环戊二烯(Cp)、取代的环戊二烯、烯丙基和取代的烯丙基配体的那些。合适的有机镧系元素化合物包括： Cp_3Ln 、 Cp_2LnR 、 Cp_2LnCl 、 $CpLnCl_2$ 、 $CpLn$ (环辛四烯)、 $(C_5Me_5)_2LnR$ 、 LnR_3 、 Ln (烯丙基) $_3$ 和 Ln (烯丙基) $_2Cl$ ，其中Ln表示镧系元素原子，R表示烃基。

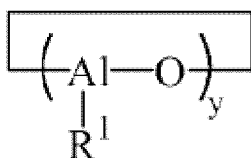
[0029] 铝氧烷包括分别由以下通式表示的低聚线性铝氧烷

[0030]



[0031] 和由以下通式表示的低聚环状铝氧烷：

[0032]



[0033] 其中x可为1至约100的整数，在其它实施方案中约10至约50；y可为2至约100的整数，在其它实施方案中约3至约20；和其中可以相同或不同的各 R^1 为经由碳原子连接至铝原子的一价有机基团。在一个或多个实施方案中，各 R^1 为烃基如，但不限于，烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基。这些烃基可含有杂原子如，但不限于，氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。在一个或多个实施方案中，铝氧烷可以溶于烃类溶剂。应当注意的是在本申请中使用的铝氧烷的摩尔数指的是铝原子的摩尔数而不是低聚铝氧烷分子的摩尔数。该惯例在利用铝氧烷的催化领域中是通用的。

[0034] 铝氧烷可通过将三烷基铝化合物与水反应制备。本反应可根据已知的方法进行，如(1)其中将三烷基铝化合物溶解于有机溶剂然后与水接触的方法，(2)其中将三烷基铝化合物与包含在例如金属盐中的结晶水反应，或与无机或有机化合物中吸附的水反应的方法，和(3)其中在待聚合的单体或单体溶液的存在下将三烷基铝化合物与水反应的方法。

[0035] 铝氧烷化合物包括甲基铝氧烷(MAO)、改性的甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、正

己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基己基铝氧烷、环己基铝氧烷、1-甲基环戊基铝氧烷、苯基铝氧烷和 2,6-二甲基苯基铝氧烷等,及其混合物。改性的甲基铝氧烷可通过使用本领域熟练技术人员已知的技术通过用 C_2-C_{12} 烃基、优选异丁基取代约 20-80% 的甲基铝氧烷的甲基而形成。

[0036] 各种有机铝化合物或其混合物可以用作除了铝氧烷以外的有机铝化合物。术语“有机铝化合物”是指含有至少一个铝-碳键的任何铝化合物。在一个或多个实施方案中,除了铝氧烷以外的有机铝化合物包括由式 AlR_nX_{3-n} 表示的那些,其中可以相同或不同的各 R 是经由碳原子连接至铝原子的一价有机基团,其中可以相同或不同的各 X 是氢原子、羧酸盐基团、醇氧化物基团或芳氧化物基团,其中 n 为 1 至 3 的整数。在一个或多个实施方案中,各 R 为烃基如,但不限于,烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基。这些烃基可含有杂原子如,但不限于,氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0037] 除了铝氧烷以外的有机铝化合物包括,但不限于,三烷基铝、氢化二烷基铝、二氢化烷基铝、二烷基铝羧酸盐、烷基铝双(羧酸盐)、二烷基铝醇盐、烷基铝二醇盐、二烷基铝酚盐和烷基铝二酚盐化合物。

[0038] 三烷基铝化合物包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三叔丁基铝、三正戊基铝、三新戊基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三(2-乙基己基)铝、三环己基铝、三(1-甲基环戊基)铝、三苯基铝、三-对-甲苯基铝、三(2,6-二甲基苯基)铝、三苄基铝、二乙基苯基铝、二乙基-对-甲苯基铝、二乙基苄基铝、乙基二苯基铝、乙基二-对-甲苯基铝和乙基二苄基铝。

[0039] 氢化二烷基铝化合物包括氢化二乙基铝、氢化二正丙基铝、氢化二异丙基铝、氢化二正丁基铝、氢化二异丁基铝、氢化二正辛基铝、氢化二苯基铝、氢化二-对-甲苯基铝、氢化二苄基铝、氢化苯基乙基铝、氢化苯基正丙基铝、氢化苯基异丙基铝、氢化苯基正丁基铝、氢化苯基异丁基铝、氢化苯基正辛基铝、氢化对-甲苯基乙基铝、氢化对-甲苯基正丙基铝、氢化对-甲苯基异丙基铝、氢化对-甲苯基正丁基铝、氢化对-甲苯基异丁基铝、氢化对-甲苯基正辛基铝、氢化苄基乙基铝、氢化苄基正丙基铝、氢化苄基异丙基铝、氢化苄基正丁基铝、氢化苄基异丁基铝和氢化苄基正辛基铝。

[0040] 二氢化烷基铝化合物包括二氢化乙基铝、二氢化正丙基铝、二氢化异丙基铝、二氢化正丁基铝、二氢化异丁基铝和二氢化正辛基铝。

[0041] 除了铝氧烷以外的其它有机铝化合物包括,但不限于,己酸二甲基铝、辛酸二乙基铝、2-乙基己酸二异丁基铝、新癸酸二甲基铝、硬脂酸二乙基铝、油酸二异丁基铝、甲基铝双(己酸盐)、乙基铝双(辛酸盐)、异丁基铝双(2-乙基己酸盐)、甲基铝双(新癸酸盐)、乙基铝双(硬脂酸盐)、异丁基铝双(油酸盐)、二甲基铝甲醇盐(dimethylaluminum methoxide)、二乙基铝甲醇盐、二异丁基铝甲醇盐、二甲基铝乙醇盐、二乙基铝乙醇盐、二异丁基铝乙醇盐、二甲基铝苯酚盐、二乙基铝苯酚盐、二异丁基铝苯酚盐、甲基铝二甲醇盐、乙基铝二甲醇盐、异丁基铝二甲醇盐、甲基铝二乙醇盐、乙基铝二乙醇盐、异丁基铝二乙醇盐、甲基铝二苯酚盐、乙基铝二苯酚盐和异丁基铝二苯酚盐等,及其混合物。

[0042] 有用的含溴化合物包括单质溴、含溴混合卤素和有机溴化物。在一个或多个实施方案中,所述含溴化合物可溶于烃类溶剂。在其它实施方案中,可以悬浮在聚合介质中从而

形成催化活性物质的烃不溶性含溴化合物可以为有用的。

[0043] 含溴混合卤素包括键合至至少一个除了溴以外的其它卤素原子的至少一个溴原子。适合的含溴混合卤素包括一氟化溴、三氟化溴、五氟化溴、一氯化溴和一溴化碘。

[0044] 有机溴化物包括包含至少一个溴-碳键的那些化合物。在一个或多个实施方案中,有机溴化物由式 $R_{4-x}CBr_x$ 限定,其中 x 为 1-4 的整数,各 R 独立地为一价有机基团、氢原子或卤素原子。在特定的实施方案中,各 R 独立地为氢原子或烃基。烃基包括,但不限于,烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基。这些烃基可含有杂原子如,但不限于,氮、氧、硼、硅、硫和磷原子。

[0045] 有机溴化物的种类包括,但不限于,溴化烷烃、酰基溴和溴化羧酸酯。

[0046] 溴化烷烃的实例包括,但不限于,四溴化碳、三溴甲烷(也称作溴仿)、溴甲烷、二溴甲烷、叔丁基溴、1-溴丙烷、2-溴丙烷、1,3-二溴丙烷、2,2-二甲基-1-溴丙烷(也称作新戊基溴)、烯丙基溴、苄基溴、二苯基甲基溴、三苯基甲基溴、溴苯和二溴甲基苯(也称作 α , α -二溴甲苯或亚苄基二溴)。

[0047] 酰基溴的实例包括,但不限于,甲酰溴、乙酰溴、丙酰溴、丁酰溴、异丁酰溴、戊酰溴、异戊酰溴、己酰溴和苯甲酰溴。

[0048] 溴化羧酸酯的实例包括,但不限于,溴代甲酸甲酯、溴代乙酸甲酯、2-溴丙酸甲酯、3-溴丙酸甲酯、2-溴丁酸甲酯、2-溴己酸甲酯、4-溴巴豆酸甲酯、2-溴苯甲酸甲酯、3-溴苯甲酸甲酯和 4-溴苯甲酸甲酯。

[0049] 含碘化合物包括单质碘、含碘混合卤素、碘化氢、有机碘化物、无机碘化物、金属碘化物和有机金属碘化物。

[0050] 适合的含碘混合卤素包括一氯化碘、一溴化碘、三氯化碘、五氟化碘、一氟化碘和三氟化碘。

[0051] 适合的有机碘化物包括碘代甲烷、二碘代甲烷、三碘代甲烷(也称作碘仿)、四碘代甲烷、1-碘代丙烷、2-碘代丙烷、1,3-二碘代丙烷、叔丁基碘、2,2-二甲基-1-碘丙烷(也称作新戊基碘)、烯丙基碘、碘苯、苄基碘、二苯基甲基碘、三苯基甲基碘、二碘甲基苯(也称作亚苄基二碘或 α , α -二碘甲苯)、碘代三甲基硅烷、碘代三乙基硅烷、碘代三苯基硅烷、二甲基二碘代硅烷、二乙基二碘代硅烷、二苯基二碘代硅烷、甲基三碘代硅烷、乙基三碘代硅烷、苯基三碘代硅烷、苯甲酰碘、丙酰碘和碘代甲酸甲酯。

[0052] 适合的无机碘化物包括四碘化硅、三碘化砷、四碘化碲、三碘化硼、三碘化磷、磷酰碘和四碘化硒。

[0053] 适合的金属碘化物包括三碘化铝、三碘化镓、三碘化铟、四碘化钛、二碘化锌、四碘化锗、四碘化锡、二碘化锡、三碘化铋和二碘化镁。

[0054] 适合的有机金属碘化物包括甲基碘化镁、二甲基碘化铝、二乙基碘化铝、二正丁基碘化铝、二异丁基碘化铝、二正辛基碘化铝、二碘化甲基铝、二碘化乙基铝、二碘化正丁基铝、二碘化异丁基铝、倍半碘化甲基铝、倍半碘化乙基铝、倍半碘化异丁基铝、碘化乙基镁、碘化正丁基镁、碘化异丁基镁、碘化苯基镁、碘化苄基镁、碘化三甲基锡、碘化三乙基锡、碘化三正丁基锡、二碘化二正丁基锡和二碘化二叔丁基锡。

[0055] 在一个或多个实施方案中,二烷基醚包括由式 $R-O-R$ 表示的那些化合物,其中可以相同或不同的各 R 为烃基或取代的烃基。烃基可以包含杂原子如,但不限于,氮、氧、硅、

锡、硫、硼和磷原子。烃基或取代的烃基的实例包括,但不限于烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、芳基、取代的芳基和杂环基。

[0056] 示例性烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、正庚基、2-乙基己基、正辛基、正壬基和正癸基。

[0057] 示例性环烷基包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、2-甲基环己基、2-叔丁基环己基和 4-叔丁基环己基。

[0058] 示例性芳基包括苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基、双环芳基、取代的双环芳基、多环芳基和取代的多环芳基。取代的芳基包括其中氢原子由一价有机基团如烃基代替的那些。

[0059] 示例性取代的苯基包括 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,3-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基和 2,4,6-三甲基苯基(也称作均三甲苯基(mesityl))。

[0060] 示例性双环或多环芳基包括 1-萘基、2-萘基、9-蒎基、9-菲基、2-苯并[b]噻吩基、3-苯并[b]噻吩基、2-萘并[2,3-b]噻吩基、2-噻蒎基、1-异苯并呋喃基、2-咕吨基(xanthenyl)、2-吩噻噻基(phenoxathiinyl)、2-中氮茛基(indoliziny)、N-甲基-2-吲哚基、N-甲基-吡啶-3-基、N-甲基-8-嘌呤基、3-异喹啉基、2-喹啉基、3-噌啉基、2-蝶啶基、N-甲基-2-咪唑基、N-甲基-β-咪唑-3-基、3-菲啶基、2-吡啶基、1-酞嗪基、1,8-萘啶-2-基、2-喹啉基、2-喹啉基、1,7-菲咯啉-3-基、1-吩嗪基、N-甲基-2-吩嗪基、2-吩吡嗪基和 N-甲基-2-吩噻嗪基。

[0061] 示例性杂环基包括 2-噻吩基、3-噻吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、N-甲基-2-吡咯基、N-甲基-3-吡咯基、N-甲基-2-咪唑基、1-吡啶基、N-甲基-3-吡啶基、N-甲基-4-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、吡嗪基、2-嘧啶基、3-哒嗪基、3-异噻唑基、3-异噻唑基、3-呋喃基、2-三嗪基、吗啉基、硫代吗啉基、哌啶基、哌嗪基、吡咯烷基、吡咯啉基、咪唑烷基和咪唑啉基。

[0062] 适合的二烷基醚的种类包括,但不限于,二烷基醚、二环烷基醚、二芳基醚和混合二烷基醚。

[0063] 二烷基醚的具体实例包括二甲醚、二乙醚、二正丙基醚、二异丙基醚、二正丁基醚、二异丁基醚、二叔丁基醚、二正戊基醚、二异戊基醚、二新戊基醚、二正己基醚、二正庚基醚、二(2-乙基己基)醚、二正辛基醚、二正壬基醚、二正癸基醚和二苄醚。

[0064] 二环烷基醚的具体实例包括二环丙基醚、二环丁基醚、二环戊基醚、二环己基醚、二-2-甲基环己基醚和二-2-叔丁基环己基醚。

[0065] 二芳基醚的具体实例包括二苯基醚、二-邻-甲苯基醚、二-间-甲苯基醚、二-对-甲苯基醚。

[0066] 混合二烷基醚的具体实例包括正丁基甲基醚、异丁基甲基醚、仲丁基甲基醚、叔丁基甲基醚、正丁基乙基醚、异丁基乙基醚、仲丁基乙基醚、叔丁基乙基醚、叔戊基甲基醚、叔戊基乙基醚、苯基乙基醚、苯基正丙基醚、苯基异丙基醚、苯基正丁基醚、苯基异丁基醚、苯基正辛基醚、对-甲苯基乙基醚、对-甲苯基正丙基醚、对-甲苯基异丙基醚、对-甲苯基正丁基醚、对-甲苯基异丁基醚、对-甲苯基叔丁基醚、对-甲苯基正辛基醚、苄基正乙基醚、苄基正丙基醚、苄基异丙基醚、苄基正丁基醚、苄基异丁基醚、苄基叔丁基醚和苄基正辛基

醚。

[0067] 在一个或多个实施方案中,在二烷基醚中的一个或两个烃基(R)包含一个或多个额外的醚键(即,C-O-C)。这些醚化合物可以称作聚醚。聚醚的具体实例包括如甘醇二甲醚如乙二醇二甲醚(也称作单甘醇二甲醚)、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚(也称作二甘醇二甲醚)、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丁基醚、三乙二醇二甲醚(也称作三甘醇二甲醚)、三乙二醇二乙醚、四乙二醇二甲醚(也称作四甘醇二甲醚)和四乙二醇二乙醚。

[0068] 本发明的催化剂组合物可以通过将前述催化剂成分组合或混合而形成。尽管认为一种或多种活性催化剂物质得自催化剂成分的组合,但是在各种催化剂成分或组分之间的相互作用或反应的程度在任意大程度的确定性上是未知的。将镧系元素化合物、铝氧烷、除了铝氧烷以外的有机铝化合物和含溴化合物的组合或反应产物常规地称作催化剂体系或催化剂组合物。如在此使用的二烷基醚可以称作该体系的组分或者作为该体系的改性剂。在这方面,参考的是指代镧系元素化合物、铝氧烷、除了铝氧烷以外的有机铝化合物、含溴化合物和二烷基醚的催化剂成分。术语改性催化剂组合物或改性催化剂体系可用于包括这些成分的简单混合物、由物理或化学吸引力导致的各种成分的复合物,这些成分的化学反应产物,或前述的组合。

[0069] 在宽范围的催化剂浓度和催化剂组成比内,本发明的催化剂组合物有利地具有用于将共轭二烯聚合为聚二烯的技术上有用的催化活性。几种因素可以影响催化剂成分的任意之一的最佳浓度。例如,因为该催化剂成分可相互作用以形成活性物质,任何一种催化剂成分的最佳浓度可以取决于其它催化剂成分的浓度。

[0070] 在一个或多个实施方案中,铝氧烷与镧系元素化合物的摩尔比(铝氧烷/Ln)能够从5:1至约1000:1变化,在另一些实施方案中从约10:1至约700:1变化,并且在其它实施方案中从约20:1至约500:1变化。

[0071] 在一个或多个实施方案中,除了铝氧烷以外的有机铝化合物与镧系元素化合物的摩尔比(Al/Ln)能够从约1:1至约200:1变化,在另一些实施方案中从约2:1至约150:1变化,并且在其它实施方案中从约5:1至约100:1变化。

[0072] 含溴化合物与镧系元素化合物的摩尔比最好是以在含溴化合物中溴原子的摩尔与在镧系元素化合物中镧系元素原子的摩尔的比例(Br/Ln)来描述。在一个或多个实施方案中,Br/Ln摩尔比能够从约0.5:1至约20:1变化,在另一些实施方案中从约1:1至约10:1变化,并且在其它实施方案中从约2:1至约6:1变化。

[0073] 在这些或其它实施方案中,在含碘化合物中碘原子与在含溴化合物中溴原子的摩尔比(I/Br)能够从约0.1:1至约10:1变化,在另一些实施方案中从约0.5:1至约5:1变化,并且在其它实施方案中从约0.8:1至约2:1变化。

[0074] 在一个或多个实施方案中,二烷基醚与镧系元素化合物的摩尔比(醚/Ln)能够从0.5:1至约1,000:1变化,在另一些实施方案中从约1:1至约700:1变化,并且在其它实施方案中从约5:1至约500:1变化。

[0075] 镧系元素类催化剂可以通过采用多种技术形成。例如,催化剂可以通过将催化剂组分直接添加至待聚合的单体而形成。在此方面,包括二烷基醚的催化剂组分可以以逐步或同时的方式添加。在一个实施方案中,当催化剂成分以逐步的方式添加时,可以首先添加二烷基醚,接着添加铝氧烷,接着是镧系元素化合物,接着是除了铝氧烷以外的有机铝化合

物,和最后是任选地具有含碘化合物的含溴化合物。在采用含溴化合物和含碘化合物两者的场合下,可以将它们与另一个预先混合或者单独地添加。催化剂组分直接地和单独地添加至待聚合的单体可以称作催化剂体系的原位形成。

[0076] 在其它实施方案中,可以预先形成催化剂。即,可以引入包括二烷基醚的催化剂成分并且在待聚合的单体以外预先混合。在特定的实施方案中,催化剂的预先形成可以在通常从约 -20°C 至约 80°C 的适合温度下,在不存在任何单体或存在少量至少一种共轭二烯单体下发生。也可以使用共轭二烯单体的混合物。可以用于预先形成催化剂的共轭二烯单体的量可以在约 1 至约 500 摩尔的范围内,在另一些实施方案中在约 5 至约 250 摩尔的范围内,和在其它实施方案中在约 10 至约 100 摩尔的范围内,基于每摩尔镧系元素化合物。如果希望的话,所得的预先形成的催化剂组合物可以在添加至待聚合的单体之前老化。

[0077] 在其它实施方案中,催化剂可以通过使用两阶段工序来形成。第一阶段可以包括:在适合温度下(例如 -20°C 至约 80°C),在不存在任何单体下或者在存在少量至少一种共轭二烯单体下,将镧系元素化合物与铝氧烷和除了铝氧烷以外的有机铝化合物组合。在制备该第一阶段混合物时使用的单体量可以类似于用于预形成催化剂的上述单体量。在第二阶段中,可将第一阶段制备的混合物、二烷基醚和含溴化合物与任选地含碘化合物一起以逐步或同时的方式添加到待聚合的单体中。在一个实施方案中,可以首先添加二烷基醚,接着是在第一阶段中制备的混合物,然后接着是含溴化合物任选地与含碘化合物一起。

[0078] 在一个或多个实施方案中,为了促进催化剂或者催化剂成分输送至聚合体系,可以采用溶剂作为载体从而溶解或悬浮催化剂或催化剂成分。在其它实施方案中,可以将共轭二烯单体用作催化剂载体。在另外的实施方案中,催化剂成分可以在没有任何溶剂的情况下以其纯态使用。

[0079] 在一个或多个实施方案中,适合的溶剂包括在催化剂存在下在单体聚合期间不会进行聚合或者引入至增长的聚合物链的那些有机化合物。在一个或多个实施方案中,这些有机物质在室温下和常压下是液体。在一个或多个实施方案中,这些有机溶剂对于催化剂是惰性的。示例性有机溶剂包括具有低的或者相对低的沸点的烃类如芳香烃、脂肪烃和脂环烃。芳香烃的非限定性实例包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙基苯和 1,3,5-三甲基苯。脂肪烃的非限定性实例包括正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、异戊烷、异己烷、异庚烷、异辛烷、2,2-二甲基丁烷、石油醚、煤油和石油精。并且,脂环烃的非限定性实例包括环戊烷、环己烷、甲基环戊烷和甲基环己烷。也可以使用上述烷烃的混合物。如本领域已知的,出于环境的原因期望采用脂肪烃和脂环烃。低沸点烃类溶剂通常在完成聚合时从聚合物分离。

[0080] 有机溶剂的其它实例包括高分子量的高沸点烃类,如石蜡油、芳香油或通常用于充油聚合物(oil-extend polymer)的其它烃类油。由于这些烃类是非挥发性的,因此它们通常不需要分离并且保持包含在聚合物中。

[0081] 根据本发明的聚二烯的生产可在催化有效量的前述催化剂组合物存在下通过聚合共轭二烯单体完成。催化剂组合物、共轭二烯单体和如果使用的任何溶剂的引入形成其中形成聚合物产物的聚合混合物。聚合混合物中要使用的催化剂总浓度可依赖于各种因素如成分的纯度、聚合温度、聚合速度与期望的转化率和期望的分子量以及许多其它因素的相互作用。因此,除了表明可使用各个催化剂成分的催化有效量之外,具体的催化剂总浓度

不能确定地列出。在一个或多个实施方案中,所用的镧系元素化合物的量可从每 100g 共轭二烯单体为从约 0.01 至约 2mmol 变化,在其它实施方案中从约 0.02 至约 1mmol 变化,和在另外的实施方案中从约 0.05 至约 0.5mmol 变化。

[0082] 在一个或多个实施方案中,通常认为使用的聚合体系为基本上不包含溶剂或包含最少量溶剂的本体聚合体系。本领域熟练技术人员将知晓本体聚合方法(即,单体起到溶剂作用的方法)的益处,因此,聚合体系几乎不包括将不利地影响通过进行本体聚合所寻求的益处的溶剂。在一个或多个实施方案中,聚合混合物的溶剂含量可以小于约 20 重量%,在其它实施方案中小于约 10 重量%,和在又一些实施方案中小于约 5 重量%,基于聚合混合物的总重量。在又一实施方案中,聚合混合物基本上不含溶剂,其是指不存在对聚合方法具有可预见影响的溶剂的量。基本上不含溶剂的聚合体系可以指基本上不包括溶剂。在特定实施方案中,聚合混合物不含溶剂。

[0083] 聚合可以在本领域已知的任何常规聚合容器中进行。在一个或多个实施方案中,溶液聚合能够在常规搅拌釜反应器中进行。在另一些实施方案中,特别如果单体转化率小于约 60%时,本体聚合能够在常规搅拌釜反应器中进行。在另一些实施方案中,特别在本体聚合方法中的单体转化率高约 60%的场合下,其通常导致高度粘性浆料,本体聚合可以在加长的反应器中进行,其中聚合时的粘性浆料通过活塞或基本上通过活塞驱动来移动。例如,其中通过自清洁单轴或双轴搅拌器将浆料向前推进的挤出机适于此目的。有用的本体聚合方法的实例在美国公布 2005/0197474A1 中公开,将该专利引入此处以作参考。

[0084] 在一个或多个实施方案中,用于聚合的全部成分能够在单一容器中(例如,常规搅拌釜反应器)内掺混,聚合方法的所有步骤能够在该容器内进行。在其它实施方案中,两种以上成分能够在在一个容器中预混合,然后转移至可以进行单体(或至少其大部分)聚合的另一容器中。

[0085] 聚合能够按照间歇方法、连续方法或者半连续方法进行。在半连续方法中,如果需要,可以将单体间歇地装入以替代已聚合的单体。在一个或多个实施方案中,可以控制进行聚合的条件,以将聚合混合物的温度维持在约 -10°C 至约 200°C ,在另一些实施方案中在约 0°C 至约 150°C ,以及在其它实施方案中在约 20°C 至约 100°C 的范围内。在一个或多个实施方案中,聚合热可以通过以下方法除去:借助于热控制反应器夹套的外部冷却,借助于通过使用连接至反应器的回流冷凝器蒸发和冷凝单体的内部冷却,或者该两种方法的组合。另外,可以控制聚合条件以在约 0.1 大气压至约 50 大气压,在另一些实施方案中约 0.5 大气压至约 20 大气压,和在其它实施方案中约 1 大气压至约 10 大气压的压力下进行聚合。在一个或多个实施方案中,可进行聚合的压力包括确保多数单体为液相的那些。在这些或其它实施方案中,可以将聚合混合物维持在无氧条件下。

[0086] 通过本发明的聚合方法生产的聚二烯可以具有假活性特性,以致在这些聚合物中的一些聚合物链具有反应性链端。一旦实现期望的单体转化率,可以将官能化剂任选地引入至聚合混合物以与任何反应性聚合物链反应从而给出官能化聚合物。在一个或多个实施方案中,官能化剂在将聚合混合物与猝灭剂接触之前引入。在其它实施方案中,官能化剂可以在聚合混合物已经用猝灭剂部分猝灭之后引入。

[0087] 在一个或多个实施方案中,官能化剂包括能够与通过本发明生产的反应性聚合物反应的化合物或试剂,从而提供和未与官能化剂反应的增长链不同的具有官能团的聚合

物。所述官能团可以是对于其它聚合物链（增长和 / 或非增长）或对于可与聚合物组合的其它组分例如补强填料（例如炭黑）为反应性的或相互反应性的。在一个或多个实施方案中，在官能化剂和反应性聚合物之间的反应经由加成或取代反应进行。

[0088] 有用的官能化剂可以包括仅在聚合物链末端提供官能团而没有将两条以上聚合物链连接在一起的化合物，以及能经由官能键将两条以上聚合物链偶联或连接在一起以形成单一大分子的化合物。还可以将后一类型的官能化剂称为偶联剂。

[0089] 在一个或多个实施方案中，官能化剂包括将杂原子添加或赋予至聚合物链的化合物。在具体实施方案中，官能化剂包括赋予官能团至聚合物链以形成官能化聚合物的那些化合物，与类似的由非官能化聚合物制备的炭黑填充的硫化橡胶相比，该官能化聚合物降低了由官能化聚合物制备的炭黑填充的硫化橡胶的 50°C 滞后损失。在一个或多个实施方案中，该滞后损失的降低为至少 5%、在另一些实施方案中至少 10% 和在其它实施方案中至少 15%。

[0090] 在一个或多个实施方案中，适合的官能化剂包括包含可以与假活性聚合物（例如根据本发明生产的那些）反应的基团的那些化合物。示例性官能化剂包括酮、醌、醛、酰胺、酯、异氰酸酯、异硫氰酸酯、环氧化物、亚胺、氨基酮、氨基硫酮和酸酐。这些化合物的实例公开于美国专利 4,906,706、4,990,573、5,064,910、5,567,784、5,844,050、6,838,526、6,977,281 和 6,992,147；美国专利公布 2006/0004131A1、2006/0025539A1、2006/0030677A1 和 2004/0147694A1；日本专利申请 05-051406A、05-059103A、10-306113A 和 11-035633A；将这些专利引入此处以作参考。官能化剂的其它实例包括如美国专利序列号 11/640,711 中描述的吡嗪化合物，如美国专利序列号 11/710,713 中公开的氢化苯甲酰胺化合物，如在美国专利序列号 11/710,845 中公开的硝基化合物和如在美国专利公布 2008-0146745 中公开的受保护脒化合物，将其全部引入此处以作参考。

[0091] 在特定实施方案中，使用的官能化剂可以为偶联剂，其包括，但不限于，金属卤化物如四氯化锡、准金属卤化物如四氯化硅、金属羧酸酯复合物如双（马来酸辛酯）二辛基锡、烷氧基硅烷如正硅酸四乙酯和烷氧基锡烷如四乙氧基锡。偶联剂可以单独使用或者与其它官能化剂组合使用。官能化剂的组合可以以任何摩尔比使用。

[0092] 引入至聚合混合物的官能化剂的量可以取决于包括用于引发聚合的催化剂的种类和量、官能化剂的种类、期望的官能化水平的各种因素和许多其它因素。在一个或多个实施方案中，官能化剂的量可以在约 1- 约 200 摩尔，在另一些实施方案中从约 5- 约 150 摩尔，和在其它实施方案中从约 10- 约 100 摩尔的范围内，基于每摩尔镧系元素化合物。

[0093] 因为反应性聚合物链在高温下缓慢地自行封端，在一个实施方案中，一旦观察到峰值聚合温度就可以将官能化剂添加至聚合混合物。在其它实施方案中，在达到峰值聚合温度之后在约 25-35 分钟内添加官能化剂。

[0094] 在一个或多个实施方案中，官能化剂可以在实现期望的单体转化率之后但是添加包含质子性氢原子的猝灭剂之前引入至聚合混合物。在一个或多个实施方案中，在单体转化率为至少 5%，在另一些实施方案中至少 10%，在另一些实施方案中至少 20%，在另一些实施方案中至少 50%，和在其它实施方案中至少 80% 之后，将官能化剂添加至聚合混合物。在这些或另一些实施方案中，在单体转化率为 90% 之前，在另一些实施方案中在 70% 单体转化率之前，在另一些实施方案中在 50% 单体转化率之前，在另一些实施方案中在

20%单体转化率之前,和在其它实施方案中在15%单体转化率之前,将官能化剂添加至聚合混合物。在一个或多个实施方案中,在完成或者基本上完成单体转化之后添加官能化剂。在特定的实施方案中,可以在引入路易斯碱之前、同时或之后将官能化剂即刻引入至聚合混合物,如在2007年8月7日提交的审查中的美国专利公布2009-0043046A1中所述,在此将其引入以作参考。

[0095] 在一个或多个实施方案中,可以将官能化剂引入至在其中已经进行聚合(或至少其一部分)的位置处(例如,在容器内)的聚合混合物。在其它实施方案中,可以将官能化剂引入至在与已经发生聚合(或至少其一部分)不同的位置处的聚合混合物。例如,可以将官能化剂引入至在包括下游反应器或罐、串联反应器或混合机、挤出机或脱挥器的下游容器中的聚合混合物。

[0096] 一旦已经将官能化剂任选地引入至聚合混合物和/或已经提供期望的反应时间,为了将任何残余的反应性聚合物链和催化剂或催化剂组分失活,可以将猝灭剂添加至聚合混合物。猝灭剂可以为质子性化合物,其包括,但不限于,醇、羧酸、无机酸、水或其混合物。在特定的实施方案中,猝灭剂包括多羟基化合物,如在2007年8月7日提交的审查中的美国专利序列号11/890,591中所述,在此将其引入以作参考。可以在添加猝灭剂同时、之前或之后添加抗氧化剂如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。使用的抗氧化剂的量在聚合物产品的约0.2重量%-约1重量%的范围内。猝灭剂和抗氧化剂可以以纯材料添加或者,如果需要的话,在被添加至聚合混合物之前溶于烃类溶剂或共轭二烯单体。

[0097] 在一个或多个实施方案中,在单体转化率为至少5%,在另一些实施方案中至少10%,在另一些实施方案中至少20%,在另一些实施方案中至少50%,和在其它实施方案中至少80%之后,将猝灭剂添加至聚合混合物。在这些或其它实施方案中,在单体转化率为90%之前,在另一些实施方案中在70%单体转化率之前,在另一些实施方案中在50%单体转化率之前,在另一些实施方案中在20%单体转化率之前,和在其它实施方案中在15%单体转化率之前,将猝灭剂添加至聚合混合物。

[0098] 一旦已经猝灭聚合混合物,可以回收聚合混合物的各种构成成分。在一个或多个实施方案中,可以从聚合混合物回收未反应的单体。例如,单体可以通过使用本领域已知的技术从聚合混合物蒸馏。在一个或多个实施方案中,可以使用脱挥器以从聚合混合物去除单体。一旦已经将单体从聚合混合物去除,可以将单体纯化、贮存、和/或循环返回聚合工艺。

[0099] 聚合物产物可以通过使用本领域已知的技术从聚合混合物回收。在一个或多个实施方案中,可以使用脱溶剂和干燥技术。例如,聚合物可以借助将聚合混合物通过加热的螺杆设备如脱溶剂挤出机来回收,其中挥发性物质通过在适当的温度(例如,约100°C至约170°C)下并且在大气压下或低于大气压下蒸发而去除。该处理用于去除未反应的单体以及任何低沸点溶剂。可选择地,聚合物也可以通过将聚合混合物进行蒸气脱溶剂化、接着通过在热风隧道中干燥所得的聚合物碎屑来回收。聚合物也可以通过在鼓式干燥器上直接干燥聚合混合物来回收。

[0100] 在顺式-1,4-聚二烯(例如,顺式-1,4-聚丁二烯)通过本发明的方法的一个或多个实施方案生产的场合下,顺式-1,4-聚二烯可以有利地具有超过96%的顺式-1,4-键含量,在另一些实施方案中超过97%,在另一些实施方案中超过98%,在另一些实施方案

中超过 99.0%，在另一些实施方案中超过 99.1%，在另一些实施方案中超过 99.2%，和在其它实施方案中超过 99.3%。在这些或其它实施方案中，聚二烯（例如，顺式-1,4-聚丁二烯）具有小于 2.5 的分子量分布，在另一些实施方案中小于 2.2，在另一些实施方案中小于 2.0，在另一些实施方案中小于 1.8，和在其它实施方案中小于 1.6。

[0101] 有利地，这些聚合物显示优异的粘弹性并且在各种轮胎组件的制造中是特别有用的，所述轮胎组件包括，但不限于，轮胎胎面、胎侧、胎面基部和胎圈填胶。顺式-1,4-聚二烯可以用作全部或部分轮胎胶料的弹性组件。当顺式-1,4-聚二烯与其它橡胶组合使用以形成轮胎胶料的弹性组件时，这些其它橡胶可以是天然橡胶、合成橡胶及其混合物。合成橡胶的实例包括聚异戊二烯、聚（苯乙烯-co-丁二烯）、具有低的顺式-1,4-键含量的聚丁二烯、聚（苯乙烯-co-丁二烯-co-异戊二烯）及其混合物。顺式-1,4-聚二烯也可以在制造软管、带束、鞋底、窗户密封件、其它密封件、减振橡胶和其它工业产品时使用。

[0102] 为了说明本发明的实施，已经制备和试验了以下实施例。然而，这些实施例不应视为限制本发明的范围。权利要求将用于限定本发明。

[0103] 实施例

[0104] 实施例 1

[0105] 聚合反应器由装配有能够混合高粘度聚合物胶浆的机械搅拌器（轴和叶片）的 1 加仑不锈钢筒构成。反应器的顶部连接至用于输送、冷凝和回收在整个聚合期间在反应器内产生的 1,3-丁二烯蒸气的回流冷凝器系统。反应器也装配有通过冷水冷却的冷却夹套。聚合热通过使用回流冷凝器系统借助内部冷却而部分消散，并且通过热转移至冷却夹套借助外部冷却而部分消散。

[0106] 将反应器用干燥的氮气气流充分地吹扫，然后将其通过以下用 1,3-丁二烯蒸气代替：将 100g 干燥的 1,3-丁二烯单体装入反应器，加热反应器至 65°C，并且接着将 1,3-丁二烯蒸气从回流冷凝器系统的顶部排出直至没有液体 1,3-丁二烯残留在反应器中。将冷却水施加至回流冷凝器和反应器夹套，并且将 1302g 1,3-丁二烯单体和 7.8mL 在己烷中的二丁基醚 ($n\text{-Bu}_2\text{O}$) 装入反应器。在将单体热稳定在 32°C 下之后，通过在反应器中装入预先形成的催化剂来引发聚合，所述预先形成的催化剂通过混合以下来制备：6.5g 19.2 重量% 在己烷中的 1,3-丁二烯、1.44mL 0.054M 在己烷中的新癸酸钕 (neodymium versatate)、5.20mL 1.5M 在甲苯中的甲基铝氧烷 (MAO)、2.81mL 1.0M 在己烷中的氢化二异丁基铝 (DIBAH) 和 3.12mL 0.05M 在己烷中的四溴甲烷 (CBr_4) 并且使得混合物老化 15 分钟。从其开始 3.5 分钟以后，通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 143.2g (11.0% 转化率)。通过使用具有大转子的孟山都门尼粘度计 (Monsanto Mooney viscometer)，在 1 分钟预热时间和 4 分钟运行时间下，测定所得聚合物在 100°C 下的门尼粘度 (ML_{1+4}) 为 21.3。如通过凝胶渗透色谱 (GPC) 所测量的，该聚合物具有数均分子量 (M_n) 为 110,000，重均分子量 (M_w) 为 262,000，分子量分布 (M_w/M_n) 为 2.4。该聚合物的红外光谱分析表明：顺式-1,4-键含量为 99.2%，反式-1,4-键含量为 0.6%，以及 1,2-键含量为 0.2%。

[0107] 实施例 2 (比较例)

[0108] 除了添加 2.50mL 1.0M 在己烷中的 DIBAH 并且使用四溴硅烷 (SiBr_4) 代替 CBr_4 以

外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 20.0 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 36.9g (2.8% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: ML_{1+4} = 似乎非常低,没有检测到, $M_n = 59,000$, $M_w = 164,000$, $M_w/M_n = 2.8$, 顺式 -1,4- 键含量 = 92.3%, 反式 -1,4- 键含量 = 5.5%, 和 1,2- 键含量 = 2.2%。

[0109] 实施例 3 (比较例)

[0110] 除了使用溴化锡 (IV) ($SnBr_4$) 代替 CBr_4 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 4.3 分钟之后,聚合借助反应器的搅拌器形成聚合物凝胶。在凝胶形成时,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来立即终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 51.4g (3.9% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $ML_{1+4} = 35.7$, $M_n = 85,000$, $M_w = 530,000$, $M_w/M_n = 6.2$, 顺式 -1,4- 键含量 = 99.3%, 反式 -1,4- 键含量 = 0.5%, 和 1,2- 键含量 = 0.2%。

[0111] 在实施例 1 中获得的结果 (表 1) 与在比较例 2 中获得的结果的比较表明:使用 CBr_4 代替 $SiBr_4$ 产生具有高的顺式 -1,4- 键含量和在期望的门尼粘度下窄的分子量分布的聚合物。添加 $SiBr_4$ 提供较低活性的催化剂。比较实施例 1 与比较例 3, 尽管 $SnBr_4$ 导致形成具有高的顺式 -1,4- 键含量的顺式 -1,4- 聚丁二烯, 但是催化剂太活泼导致在聚合期间形成聚合物凝胶, 这导致宽的分子量分布。

[0112] 表 1. 比较使用四溴化合物制备的聚合物。

[0113]

实施例	1	2	3
Nd/100g Bd (mmol)	0.006	0.006	0.006
NdV/MAO/DIBAH/ 卤化物	1/100/36/1	1/100/32/1	1/100/36/1
Bu ₂ O/Nd	40/1	40/1	40/1
卤化物	CBr_4	$SiBr_4$	$SnBr_4$
凝胶形成	无	无	有
转化百分率	11.0	2.8	3.9
ML_{1+4}	21.3	极低	35.7
M_n (kg/mol)	110	59	85
M_w (kg/mol)	262	164	530
MWD	2.4	2.8	6.2
% 顺式	99.2	92.3	99.3

%反式	0.6	5.5	0.5
%乙烯基	0.2	2.2	0.2

[0114] 实施例 4

[0115] 除了使用 2-溴-2-甲基丙烷 (t-BuBr) 代替 CBr_4 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 3.0 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 134.7g (10.3% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $\text{ML}_{1+4} = 29.9$, $M_n = 132,000$, $M_w = 269,000$, $M_w/M_n = 2.0$, 顺式-1,4-键含量 = 99.3%, 反式-1,4-键含量 = 0.6%, 和 1,2-键含量 = 0.1%。

[0116] 实施例 5 (比较例)

[0117] 除了添加 2.65ml 1.0M 在己烷中的 DIBAH 并且使用 2-氯-2-甲基丙烷 (t-BuCl) 代替 CBr_4 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 2.8 分钟之后,聚合借助反应器的搅拌器形成聚合物凝胶。在凝胶形成时,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来立即终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 149.0g (11.4% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $\text{ML}_{1+4} = 11.3$, $M_n = 111,000$, $M_w = 188,000$, $M_w/M_n = 1.7$, 顺式-1,4-键含量 = 98.9%, 反式-1,4-键含量 = 0.9%, 和 1,2-键含量 = 0.2%。

[0118] 实施例 6 (比较例)

[0119] 除了添加 2.50ml 1.0M 在己烷中的 DIBAH 并且使用 2-碘-2-甲基丙烷 (t-BuI) 代替 CBr_4 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 10.0 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 175.4g (12.9% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $\text{ML}_{1+4} = 29.2$, $M_n = 156,000$, $M_w = 237,000$, $M_w/M_n = 1.5$, 顺式-1,4-键含量 = 98.8%, 反式-1,4-键含量 = 0.9%, 和 1,2-键含量 = 0.3%。

[0120] 在实施例 4 中获得的结果 (表 2) 与在比较例 5 中获得的结果的比较表明:使用 t-BuBr 代替 t-BuCl 产生具有高的顺式-1,4-键含量和在期望的门尼粘度下窄的分子量分布的聚合物,且在聚合期间没有形成凝胶。比较实施例 4 与比较例 6, t-BuBr 比 t-BuI 导致形成具有更高的顺式-1,4-键含量的顺式-1,4-聚丁二烯。

[0121] 表 2. 比较使用单溴化合物制备的聚合物。

[0122]

实施例	4	5	6
Nd/100g Bd (mmol)	0.006	0.006	0.006
NdV/MAO/DIBAH/ 卤化物	1/100/36/22	1/100/34/22	1/100/32/2
Bu ₂ O/Nd	40/1	40/1	40/1

卤化物	t-BuBr	t-BuCl	t-BuI
凝胶形成	无	有	无
转化百分率	10.3	11.4	12.9
ML_{1+4}	29.9	11.3	29.2
M_n (kg/mol)	132	111	156
M_w (kg/mol)	269	188	237
MWD	2.0	1.7	1.5
%顺式	99.3	98.9	98.8
%反式	0.6	0.9	0.9
%乙烯基	0.1	0.2	0.3

[0123] 实施例 7

[0124] 除了添加 2.73ml 1.0M 在己烷中的 DIBAH 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 2.8 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 157.2g(12.1%转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $ML_{1+4} = 14.9$, $M_n = 117,000$, $M_w = 213,000$, $M_w/M_n = 1.8$, 顺式-1,4-键含量 = 99.1%, 反式-1,4-键含量 = 0.7%, 和 1,2-键含量 = 0.2%。

[0125] 实施例 8(比较例)

[0126] 除了省略添加 n-Bu₂O 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 1.7 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来立即终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 164.3g(12.6%转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $ML_{1+4} = 15.2$, $M_n = 127,000$, $M_w = 179,000$, $M_w/M_n = 1.4$, 顺式-1,4-键含量 = 98.3%, 反式-1,4-键含量 = 1.5%, 和 1,2-键含量 = 0.2%。

[0127] 比较表 3 中的实施例 7 与比较例 8, n-Bu₂O 的添加增加顺式-1,4-键含量。

[0128] 实施例 9

[0129] 除了添加 3.12ml 0.05M 在己烷中的 t-BuBr 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 3.0 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 134.7g(10.3%转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $ML_{1+4} = 29.9$, $M_n = 132,000$, $M_w = 269,000$, $M_w/M_n = 2.0$, 顺式-1,4-键含量 = 99.3%, 反式-1,4-键含量 = 0.6%, 和 1,2-键含量 = 0.1%。

[0130] 实施例 10(比较例)

[0131] 除了省略添加 $n\text{-Bu}_2\text{O}$ 和添加 3.12ml 0.05M 在己烷中的 $t\text{-BuBr}$ 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 0.7 分钟之后,聚合借助反应器的搅拌器形成聚合物凝胶。在凝胶形成时,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来立即终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 59.5g (4.6% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $ML_{1+4} = 8.0$, $M_n = 84,000$, $M_w = 157,000$, $M_w/M_n = 1.9$, 顺式 -1,4- 键含量 = 98.5%, 反式 -1,4- 键含量 = 1.3%, 和 1,2- 键含量 = 0.2%。

[0132] 比较表 3 中的实施例 9 与比较例 10, $n\text{-Bu}_2\text{O}$ 的添加增加顺式 -1,4- 键含量并且防止在聚合反应期间凝胶的形成。

[0133] 实施例 11

[0134] 除了添加 1.56ml 0.05M 在己烷中的 Br_2 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 3.3 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 160.4g (12.3% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $ML_{1+4} = 23.9$, $M_n = 132,000$, $M_w = 235,000$, $M_w/M_n = 1.8$, 顺式 -1,4- 键含量 = 99.2%, 反式 -1,4- 键含量 = 0.7%, 和 1,2- 键含量 = 0.1%。

[0135] 实施例 12 (比较例)

[0136] 除了省略添加 $n\text{-Bu}_2\text{O}$ 和添加 1.56ml 0.05M 在己烷中的 Br_2 以外,使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 0.3 分钟之后,聚合借助反应器的搅拌器形成聚合物凝胶。在凝胶形成时,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来立即终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 67.0g (5.1% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $ML_{1+4} = 3.7$, $M_n = 71,000$, $M_w = 127,000$, $M_w/M_n = 1.8$, 顺式 -1,4- 键含量 = 98.4%, 反式 -1,4- 键含量 = 1.3%, 和 1,2- 键含量 = 0.3%。

[0137] 比较表 3 中的实施例 11 与比较例 12, $n\text{-Bu}_2\text{O}$ 的添加增加顺式 -1,4- 键含量并且防止在聚合反应期间凝胶的形成。

[0138] 表 3. 比较在具有 $n\text{-Bu}_2\text{O}$ 和不具有 $n\text{-Bu}_2\text{O}$ 下进行的本体聚合。

[0139]

实施例	7	8	9	10	11	12
Nd/100 g Bd (mmol)	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
NdV/MAO/DIBAH/ 卤化物	1/100/35/1	1/100/36/1	1/100/36/2	1/100/36/2	1/100/44/1	1/100/44/1
Bu ₂ O/Nd	40/1	0/1	40/1	0/1	40/1	0/1
卤化物	CBr ₄	CBr ₄	<i>t</i> -BuBr	<i>t</i> -BuBr	Br ₂	Br ₂
凝胶形成	无	无	无	有	无	有
转化百分率	12.1	12.6	10.3	4.6	12.3	5.1
ML ₁₊₄	14.9	15.2	29.9	8.0	23.9	3.7
Mn(kg/mol)	117	127	132	84	132	71
Mw(kg/mol)	213	179	269	157	235	127
MWD	1.8	1.4	2.0	1.9	1.8	1.8
% 顺式	99.1	98.3	99.3	98.5	99.2	98.4
% 反式	0.7	1.5	0.6	1.3	0.7	1.3
% 乙烯基	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3

[0140] 实施例 13(比较例)

[0141] 除了省略添加 DIBAH 以外,使用与实施例 7 所采用的相同步骤。在其开始 20.0 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合反应。在混合物中不存在聚合物产物。比较表 4 中的实施例 7 与比较例 13,除了铝氧烷以外的有机铝化合物(例如, DIBAH)对于发生聚合是必要的。

[0142] 实施例 14(比较例)

[0143] 除了省略添加 MAO 以外,使用与实施例 7 所采用的相同步骤。在其开始 20.0 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来立即终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 44.9g(3.4%转化率)。所得的聚合物具有以下性能:ML₁₊₄ = 26.8, M_n = 71,000, M_w = 499,000, M_w/M_n = 7.0, 顺式-1,4-键含量 = 99.0%, 反式-1,4-键含量 = 0.6%, 和 1,2-键含量 = 0.4%。

[0144] 比较表 3 中的实施例 7 与表 4 中的比较例 14, MAO 对于发生聚合是必要的, 转化率超过 10%, 顺式-1,4-键含量高于 99.0%, 和窄的分子量分布。

[0145] 实施例 15(比较例)

[0146] 除了省略添加 DIBAH 以外,使用与实施例 9 所采用的相同步骤。在其开始 20.0 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合反应。在混合物中不存在聚合物产物。比较表 3 中的实施例 9 与表 4 中的比较例 15,除了铝氧烷以外的有机铝化合物(例如, DIBAH)对于发生聚合是必要的。

[0147] 实施例 16(比较例)

[0148] 除了省略添加 MAO 以外,使用与实施例 9 所采用的相同步骤。在其开始 20.0 分

钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合反应。聚合物没有从聚合反应分离。比较表 3 中的实施例 9 与表 4 中的比较例 16, MAO 对于发生聚合是必要的。

[0149] 实施例 17(比较例)

[0150] 除了省略添加 DIBAH 以外,使用与实施例 11 所采用的相同步骤。在其开始 20.0 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合反应。在混合物中不存在聚合物产物。比较表 3 中的实施例 11 与表 4 中的比较例 17,除了铝氧烷以外的有机铝化合物(例如,DIBAH)对于发生聚合是必要的。

[0151] 实施例 18(比较例)

[0152] 除了省略添加 MAO 以外,使用与实施例 11 所采用的相同步骤。在其开始 20.0 分钟之后,通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来立即终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 3.4g(0.3%转化率)。所得的聚合物具有以下性能: ML_{1+4} = 似乎非常低,没有检测到, $M_n = 72,000$, $M_w = 484,000$, $M_w/M_n = 6.7$, 顺式-1,4-键含量 = 99.0%, 反式-1,4-键含量 = 0.5%, 和 1,2-键含量 = 0.5%。

[0153] 表 4. 比较在具有 MAO 和 DIBAH 以及不具有 MAO 和 DIBAH 下进行的本体聚合。

[0154]

实施例	13	14	15	16	17	18
Nd/100 g Bd (mmol)	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
NdV/MAO/DIBAH/ 卤化物	1/100/0/1	1/0/36/1	1/100/0/2	1/0/36/2	1/100/0/1	1/0/44/1
Bu ₂ O/Nd	40/1	40/1	40/1	40/1	40/1	40/1
卤化物	CBr ₄	CBr ₄	<i>t</i> -BuBr	<i>t</i> -BuBr	Br ₂	Br ₂
凝胶形成	无	无	无	无	无	无
转化百分率	0.0	3.4	0.0	0.0	0.0	0.3
ML ₁₊₄	-	26.8	-	-	-	极低
Mn(kg/mol)	-	71	-	-	-	72
Mw(kg/mol)	-	499	-	-	-	484
MWD	-	7.0	-	-	-	6.7
%顺式	-	99.0	-	-	-	99.0
%反式	-	0.6	-	-	-	0.5
%乙烯基	-	0.4	-	-	-	0.5

[0155] 比较表 3 中的实施例 11 与表 4 中的比较例 18, MAO 对于发生聚合是必要的, 转化率超过 10%, 顺式 -1,4- 键含量高于 99.0%, 和窄的分子量分布。

[0156] 实施例 19

[0157] 除了添加 4.7mL 预先混合的 0.0083M 四溴化碳和 0.011M 碘仿 (CHI₃) 的己烷溶液代替 CBr₄ 以外, 使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 4.0 分钟之后, 通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 165.0g (12.7% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: ML₁₊₄ = 22.3, M_n = 128,000, M_w = 219,000, M_w/M_n = 1.7, 顺式 -1,4- 键含量 = 99.1%, 反式 -1,4- 键含量 = 0.7%, 和 1,2- 键含量 = 0.2%。

[0158] 实施例 20 (比较例)

[0159] 除了添加 2.81ml 1.0M 在己烷中的 DIBAH 以外, 使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 2.8 分钟之后, 通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 130.7g (10.0% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: ML₁₊₄ = 22.1, M_n = 110,000, M_w = 269,000, M_w/M_n = 2.4, 顺式 -1,4- 键含量 = 99.3%, 反式 -1,4- 键含量 = 0.6%, 和 1,2- 键含量 = 0.1%。

[0160] 比较表 5 中的实施例 19 与比较例 20, 混合的溴化物-碘化物催化剂产生具有顺

式 -1,4- 键含量高于 99.0% 和比 CBr_4 催化剂更窄的分子量分布的聚合物。混合的溴化物-碘化物催化剂具有比 CBr_4 催化剂更慢的、更期望的速率。

[0161] 实施例 21 (比较例)

[0162] 除了添加 2.34ml 1.0M 在己烷中的 DIBAH 接着添加 6.24ml 0.17M 在己烷中的 CHI_3 代替 CBr_4 以外, 使用与实施例 1 所采用的相同步骤。在其开始 5.0 分钟之后, 通过用 1360g 己烷稀释聚合混合物并且将批料排放至 3 加仑包含 5g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的异丙醇来终止聚合。将凝结的聚合物鼓式干燥。聚合物的产量为 199.4g (15.4% 转化率)。所得的聚合物具有以下性能: $\text{ML}_{1+4} = 19.5$, $M_n = 148,000$, $M_w = 194,000$, $M_w/M_n = 1.3$, 顺式 -1,4- 键含量 = 98.8%, 反式 -1,4- 键含量 = 0.9%, 和 1,2- 键含量 = 0.3%。

[0163] 比较表 5 中的实施例 19 与比较例 21, 混合的溴化物-碘化物催化剂产生具有更高的顺式 -1,4- 键含量 (高于 99.0%) 同时维持在 CHI_3 催化剂的更慢速率下的窄分子量分布的聚合物。

[0164] 表 5. 来自混合的溴化物和碘化物催化剂的结果。

[0165]

实施例	19	20	21
Nd/100g Bd (mmol)	0.006	0.006	0.006
NdV/MAO/DIBAH/ 溴化物*/碘化物*	1/100/36/2/2	1/100/36/4/0	1/100/30/0/4
$\text{Bu}_2\text{O}/\text{Nd}$	40/1	40/1	40/1
溴化物	CBr_4	CBr_4	-
碘化物	CHI_3	-	CHI_3
聚合速率 (g/min)	41.3	46.7	39.9
转化百分率	12.7	10.0	15.4
ML_{1+4}	22.3	22.1	19.5
M_n (kg/mol)	128	110	148
M_w (kg/mol)	219	269	194
MWD	1.7	2.4	1.3
% 顺式	99.1	99.3	98.8
% 反式	0.7	0.6	0.9
% 乙烯基	0.2	0.1	0.3
* 卤化物浓度分别基于 Br 和 I 的浓度, 并且不是基于 CBr_4 或 CHI_3 的浓度。			

[0166] 对于本领域熟练技术人员, 不偏离本发明的范围和精神的各种改造和变换将是显而易见的。本发明绝不限于在此提出的示例性实施方案。