

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F110/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96180267.7

[43]公开日 1999 年 5 月 19 日

[11]公开号 CN 1217000A

[22]申请日 96.11.21 [21]申请号 96180267.7

[30]优先权

[32]96.4.26 [33]US[31]08/644,611

[86]国际申请 PCT/US96/18776 96.11.21

[87]国际公布 WO97/41162 英 97.11.6

[85]进入国家阶段日期 98.10.26

[71]申请人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 R·S·戴维森 R·W·弗格森

E·H·巴里 T·J·狄克曼

A·R·迈斯特维克 J·A 希金斯

M·D·格尔森

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

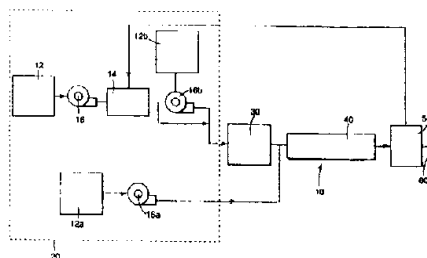
代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 连续生产聚(1-链烯烃)的方法

[57]摘要

描述了一种连续聚合 1-链烯烃的方法。在该方法中是在没有氢气控制进料的情况下操作的,而形成的聚合物的比浓对数粘度非常接近预定的目标值。如果需要,在该方法进行过程中可以改变目标值。该方法是在允许物质以基本上活塞流形式通过的反应器中进行的。此外,反应器的温度分布是可控制的。





权 利 要 求 书

1.一种连续生产具有目标比浓对数粘度的聚(α -烯烃)的方法,其特征在于,包括步骤:

- 5 a)在具有一个或多个区段的反应器中,其中每个区段的温度可独立地被控制以提供温度分布,混合至少一种 α -烯烃单体和可用于聚合烯烃单体的催化剂体系,所述的单体在20-100℃温度和不大于一约1000kPa的压力下是液态或能够成为液态,从而形成含有下列组份的反应混合物;

1)所述的至少一种单体、

- 10 2)所述的催化剂体系、和

3)该至少一种单体的聚合产物;

b)让所述的至少一种单体继续聚合,同时反应混合物以准活塞流方式通过反应器,

15 其中,该反应器没有氢气控制进料,而且在该反应器的5个停留时间内,该聚(α -烯烃)的比浓对数粘度就被保持在目标比浓对数粘度的约0.2dL/g之内。

2.如权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括步骤:

c)在该聚合步骤中,改变该温度分布以改变该目标比浓对数粘度,而且从改变目标比浓对数粘度开始在5个停留时间内,该聚(α -烯烃)的比浓对数粘度就被保持在改变后的目标比浓对数粘度的约0.2dL/g之内。

20 3.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该催化剂体系含有一种或多种组份。

4.如权利要求3所述的方法,其特征在于,还包括步骤:

c) 在该聚合步骤中,改变该催化剂体系的一种或多种组份的

1)种类,

2)数量

25 中的至少一个参数,以改变目标比浓对数粘度值,而且从改变目标比浓对数粘度开始在5个停留时间内,该聚(α -烯烃)的比浓对数粘度就被保持在改变后的目标比浓对数粘度的约0.2dL/g之内。

5.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该反应器包括带搅拌的管式反应器。

6.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该反应器包括挤出机。

30 7.如权利要求6所述的方法,其特征在于,单体转变为聚合产物的转化率至少约为95%。

8.如权利要求6所述的方法,其特征在于,该挤出机是反向旋转的双螺杆挤出



9.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该反应体系还包括用于将该至少一种单体从反应混合物中去除的装置。

10.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该催化剂体系是齐格勒-纳塔体系,
5 它含有过渡金属组份和有机金属助催化剂。

11.如权利要求9所述的方法,其特征在于,该过渡金属组份和有机金属组份被分别引入该反应器。

12.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该催化剂体系是金属茂催化剂体系。

10 13.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该聚合产物在该反应混合物中是可溶的。

14.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该聚(α -烯烃)的比浓对数粘度在该反应器的5个停留时间内就被维持在目标比浓对数粘度的0.15dL/g之内。

15.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该至少一种单体包括直链的C₄-C₂₄ α-烯烃,或支链的C₆-C₂₄ α-烯烃。

16.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该至少一种单体是直链的C₅-C₁₂ α-烯烃。

17.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该至少一种单体是直链的C₆-C₁₀ α-烯烃。

20 18.如权利要求1所述的方法,其特征在于,该至少一种单体还包括多烯、气态的 α -烯烃、或 C_{24} - C_{40} α -烯烃。

19.如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 该反应混合物还包括溶剂。

20.如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 该反应器的温度分布基本是平坦的。



说明书

连续生产聚(1-链烯烃)的方法

5 发明背景

1.发明领域

本发明涉及一种连续聚合1-链烯烃的方法。在该方法中，聚合物产物的比浓对数粘度集中在目标值附近。

10 2.背景信息

在粘弹性材料尤其是压敏粘合剂(PSA)的领域中，需要精确而可预见地控制各种机械和工艺特性，以便使材料能够适应特定的、高要求的最终应用场合，例如包装带、医用胶带、遮蔽胶带、和减震材料。这些应用需要各种性能之间能得以适当地平衡，而且这种平衡可根据每种最终用途而改变。

15 随着人们发现Ziegler-Natta(ZN)配位体系对1-链烯烃(如 α -烯烃单体)有催化活性，以及随后生产出高分子量的聚(α -烯烃)，从聚合物骨架中消除双键(这些双键会降低聚合物的氧化稳定性)就成为可能。 C_6 - C_{10} α -烯烃均聚物本身是粘的，毒性低，老化性能好，且在环境下稳定(即不易氧化)，在化学上呈惰性，耐增塑剂迁移，而且较便宜。这些特点使之成为PSA很好的备选材料。然而，它们差的粘
20 结强度意味着，它们缺乏高性能PSA所需的剪切粘合。通过ZN催化反应而制备聚(α -烯烃)PSA组合物的一些例子包括：美国专利No. 3,542,717(衍生自具有不同分子量的聚烯烃单体的烯烃共聚物的混合物)；3,954,697和4,178,272(衍生自丙烯和 C_6 - C_{10} α -烯烃的共聚物的热融体粘合剂)；以及4,288,358(组合物特别含有丙烯、1-丁烯/1-戊烯和 C_6 - C_{10} α -烯烃的三元共聚物)。

25 最近，对 α 烯烃均聚物或共聚物的组合物(ZN催化的)进行的辐射固化已表明，可以使PSA获得剥离性能和剪切性能之间的良好平衡，而且金属茂催化剂已经被确定为烯烃聚合反应的催化剂。(这些催化剂能够产生有规立构非常高的均聚物和共聚物，而这些聚合物可含有高比例的衍生自低级1-链烯烃如乙烯和丙烯的单体单元(mer unit))。

30 用各种不同的反应器和聚合方法来生产聚(α -烯烃)的工艺已有描述，其中包括连续搅拌釜式反应器(例如美国专利No. ,074,922)、环形反应器(如Zacca等人，“在环形反应器中烯烃液相聚合建模” Chem. Eng. Sc., 48, no. 22, 3743-65(1993))、

管式反应器(如美国专利No. 4,383,093)、螺旋输送机(如美国专利No. 2,894,824)、挤出机(如美国专利No. 4,058,654)、流化床反应器(如美国专利No. 4,482,687)和静态混合反应器(如美国专利No. 4,792,595)。然而已表明,持续地长期控制所形成聚合物的分子量(MW)是困难的。例如,在Zacca等人的文献中所描述的环形反应器聚合反应,温度波动是不可避免的。这种波动导致聚合物的MW(用其比浓对数粘度进行测量)会随时间而波动。这导致聚合物级分会不利地或高或低。如果形成的聚合物要被用作高性能的PSA材料,那么就必须控制聚合物的分子量。

链转移剂(尤其是氢,因为其价廉而且易获得)已经被用于控制包括聚(α -烯烃)在内的各种聚合物的MW。然而,许多链转移剂是引火的和/或爆炸性的,因此存在重大的安全和操作方面的挑战。此外,聚(α -烯烃)分子量的控制,在某种程度上因为链转移剂(尤其是使用气体如氢气时)能够与反应混合物混合而变得复杂化了。

在此之前没有被描述过连续生产聚(α -烯烃)方法,而这种连续法可以持续地控制所形成混合物的分子量,而不必使用链转移剂如氢气。

发明概述

简而言之,本发明提供了一种连续生产具有目标比浓对数粘度(I.V.)的聚(α -烯烃)的方法,该方法包括:

a)在具有一个或多个区段的反应器中,其中每个区段的温度可独立地被控制以提供温度分布,混合(1)至少一种 α -烯烃单体,该单体在约20-100℃温度和不大于约1000kPa的压力下是液态或能够成为液态,和(2)催化剂体系,从而形成含有单体、催化剂体系和单体聚合产物的反应混合物;

b)让单体继续聚合,同时反应混合物基本上以活塞流(essentially plug flow,又称为“准活塞流”)方式通过反应器。

在该方法中,在反应器的5个停留时间内,较佳地4个停留时间内,更佳地3个停留时间内,最佳地2个停留时间内,聚(α -烯烃)的I.V.保持在目标I.V.的约0.2dL/g之内,较佳地在约0.15 dL/g之内,更佳地在约0.1 dL/g之内,最佳地在约0.05 dL/g。而且,这种I.V.控制是在不使用任何氢气控制流的情况下实现的。

本发明方法需要反应器的温度分布能够随时间进行控制,而且反应混合物以相对活塞流形式被推进通过反应器。这使得在反应器中的反应混合物能够在给定时间内通过相同的反应条件,而该相同的反应条件是在此之前和之后的反应混合物部分通过反应区(即反应体系中发生本体聚合的区域)时所遇到的条件。

这些必要特征--温度控制和反应混合物基本上以活塞流方式运动--因待进行的反应类型(即1-链烯烃的聚合反应)而复杂化。这种类型的聚合反应是高度放热的,这使得控制反应混合物的温度变得格外困难。即使在转化百分率较低时,反应混合物也变得极其粘稠,这使得将反应混合物形成活塞流面临更大困难。此外,在最终产品中残留高浓度的催化剂是不利的;但是使用稀释的催化剂溶液时,反应又很慢。另外,为了使工艺具有重要的产业应用性,转化程度必须高。熟练技术人员已经面对这些挑战许多年了,但是据信本发明方法是第一个同时针对这些挑战的方法。

反应器可以是带搅拌的管式反应器(stirred tubular reactor, STR)、挤出机、静态混合器、或任何其他类型的反应器,只要反应混合物能够以准活塞流方式移动。还可以使用这些类型反应器的组合形式。无论选用何种反应器,反应器的温度必须能够被控制,使得时间 t_1 时反应区中反应混合物能够经历在另一时间 t_2 时反应混合物所经历的基本上相同的温度分布。这两个特征--活塞流和温度分布控制--据信能够使聚合物产物的分子量(用其比浓对数粘度进行测量)集中在目标值附近,而该目标值可以按受控的方式改变,因而可以产生比浓对数粘度不同于最初的目标比浓对数粘度的聚合物。STR、静态混合器和挤出机是有用的,因为它们可提供反应混合物基本上的活塞流,而且结构上能够获得优良的温度控制性。

本发明方法可以生产出这样的聚(α -烯烃),其中这些聚合物产物的分子量(用其I.V.进行测量)可改变以适应一种或多种目标分子量。这并不意味着本发明方法始终提供狭窄的分子量分布。该特征主要取决于所用的催化剂体系,其中多位点催化剂(如ZN体系)通常提供较宽的分子量分布,而单位点催化剂(如金属茂催化剂体系)通常提供较窄的分子量分布。

本发明方法可持续地控制分子量分布曲线的峰值位置,而不是影响聚合物产物的分子量分布。换言之,本发明方法提供随时间控制MW分布曲线的峰值落于何处,而不是控制MW分布曲线的形状。因此,如果人们需要大量的比如I.V.为2.1dL/g的聚(1-辛烯),那么本发明方法便可以生产出这种聚合物。用本发明方法在时间 t_1 离开反应器的聚(1-辛烯),会象在时间 t_2 离开反应器的聚(1-辛烯)那样,具有非常接近2.1dL/g的I.V.,其中在 t_1 和 t_2 之间相隔一段较长时间。一旦聚合物产物得到目标I.V.,那么在不同时间从反应器中取出的样品的I.V.与目标值相差将不超过约20%,较佳地不超过约10%,更佳地不超过约5%。

如果需要,可以在聚合反应进行时,通过改变一个或多个温度分布、催化剂体系组份、和/或催化剂体系组份的数量(尤其是如果使用助催化剂时,助催化剂

的数量), 来改变I.V.目标值。一旦聚合物产物的I.V.达到改变过的I.V.目标值, 那么聚合物的I.V.就集中在新的目标值附近。这样, 就可实现“操作中”对所需聚合物产物的改变。

控制分子量曲线的峰值位置是至关重要的, 因为通过这一特征能赋予聚合物产物的许多性能特征。例如, 在需要生产大量用于PSA配方中的聚合物的场合, 让所有的聚合物都具有非常接近所需数值例如2dL/g的I.V.(即所有的聚合物有几乎相同的分子量分布), 就可以使PSA的性能(对于某些用途)优于通过混合I.V.为例如0.6、1.7、2.6和3.4dL/g的聚合物从而使总体I.V.为2.1而形成的制剂。共混具有不同I.V.的聚合物可形成总体I.V.为所需值的聚合物共混物, 但是该共混物还会具有大量I.V.过低以致于不能满意地交联(在随后的固化阶段)的级分, 以及I.V.过高的其他级分以致于不能方便地操作和加工共混物。

本发明方法可用于制备目标I.V.约为0.6-4.5dL/g的聚(1-链烯烃)。迄今为止, 该范围上限的聚(1-链烯烃)因加工和操作问题一直难以制备。本发明的这种多方面适应性是非常有价值的, 尤其是将这种多方面适应性与上述的聚合物I.V.控制性一起考虑时。

在本发明方法中, 不需要气态的氢气进料来协助控制聚合物的分子量。氢气是爆炸性的, 因而有严重的安全性和操作方面的问题。此外, 气态氢气不能均匀地与大多数液态单体混合。这导致了会随时间而危害聚合物I.V.的传质(mass transfer)问题。

除了明确表示相反含义之外, 在本申请中使用下列定义:

“ α -烯烃单体”指直链或支链的1-链烯烃。

“聚(α -烯烃)”指一种或多种 α -烯烃单体的聚合产物。

“比浓对数粘度”指根据公式 $\ln(V_{rel})/C$ 计算出的粘度, 其中 $\ln$ 是自然对数函数, V_{rel} 是稀释的聚合物溶液的相对粘度(即溶液粘度与溶剂粘度的比值), 而C是聚合物溶液的浓度(参见Sorenson等人, 《聚合物化学的制备方法》(Preparative Methods of Polymer Chemistry), 2版, New York(1968), 第46-50页);

“连续”指在聚合物产物离开同一反应器的同时, 反应剂进入反应器(而且通常以相同的速率进入);

“停留时间”指一个理论薄片的反应混合物完全通过反应器所需要的时间;

“反应区”指发生主要反应的反应器体系的部分。

“温度分布”指反应混合物在反应器中所经历的温度范围和时间顺序。



附图的简要描述

图1是用于实施本发明聚合方法的反应体系的示意图。

优选例子的详细描述

- 5 参见图1，反应系统10包括反应混合物输送系统20、任选的热交换器30、反应器40、任选的脱挥发分(devolatilization)装置50和出口60。其中的每个构成部分(组件)都是本领域中已知的，因而单个而言每个都不是本发明的主题。与之相反，合并和控制这些组件的方式，可以使人们持续地控制由所述方法所产生的聚合物的分子量分布情况。这种控制优点是在不使用如何气态氢气控制进料的情况下实现的。
- 10 的。

反应混合物输送系统20含有组份进料供应单元12、12a和12b，净化单元14，和泵16、16a和16b。

A.反应混合物

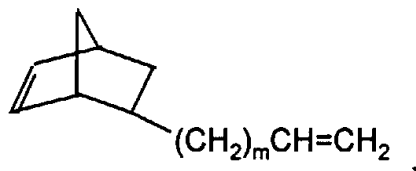
- 15 送入反应器的物质(即反应混合物)至少包括：一种或多种1-链烯烃单体和催化剂体系。催化剂体系通常包括催化剂组份和助催化剂组份，尽管某些单组份催化剂体系是已知的。在进入反应区之前，该反应混合物被储存、净化、并输送到反应器中。单体、催化剂、和助催化剂被分别储存在组份进料供应单元12、12a和12b中。

- 20 对于某些催化剂体系，催化剂和助催化剂可以储存在一起，或者助催化剂可以和单体储存在一起。在这种情况下，供应单元12b可以被省略。如果需要，在反应体系10中可以有多组进料供应单元12、12a和12b。通过将所有的例如催化剂进料供应单元12a关闭而仅开一个，就可以使用一种催化剂；然后，如果需要，可以关闭这个单元12a并打开另一个单元12a(含有另一种不同的催化剂)。这样的
- 25 结构和操作方法都是本领域一般技术人员力所能及的。

- 在本发明的聚合方法中，在反应混合物中存在至少一种在约20-100℃温度和不大
- 30 于约1000kPa(即约130psig)的压力为液态或可液化的1-链烯烃。在这些条件下为液态或易液化的 α -烯烃包括：直链C₄-C₂₄ α -烯烃和支链C₆-C₂₄ α -烯烃，例如4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-己烯、4-甲基-1-己烯、3-甲基-1-戊烯、和3-乙基-1-戊烯。在这些单体中优选的是那些在20-80℃和大气压下为液态的单体，例如直链C₅-C₁₈ α -烯烃和4-甲基-1-戊烯。对于PSA材料，优选的单体是那些聚合成非晶态聚合物的单体，尤其是C₅-C₁₂ α -烯烃，更佳地为C₆-C₁₀ α -烯烃。对于低表面能的聚合物(例

如那些用于脱模材料(release material)的聚合物), 优选的单体包括C₁₂-C₂₄ α-烯烃。

其他单体可以与上述的液态或可液化的单体一起共聚合。这类可共聚合的单体包括例如: 多烯如C₆-C₁₄ α, ω-二烯、支链二烯、共轭二烯、三烯、萜、环二烯、和下式的链烯基降冰片烯



式中, m是1-18的整数; 在上述条件下不能液化的气态 α-烯烃(如乙烯和丙烯); 以及在上述条件下是蜡状或固态但是能够在高达约150℃ 的温度下液化的 α-烯烃(如C₂₄-C₄₀ α-烯烃)。

合适的含有至少8个碳原子的 α, ω-二烯例子是1,7-辛二烯、1,壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯、1,13-十四碳二烯、1,4,9- 癸 三 烯 、 1,5,9- 癸 三 烯 、 1,6,9- 癸 三 烯 、 1,5,9,13,17- 十八 碳 五 烯 (octadecapentadiene)、1,9,17-十八碳三烯、1,4,7-辛三烯等。其中, 1,7-辛二烯和1,13-十四碳二烯是特别优选的。

支链1,4-二烯的例子是4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、4-乙基-1,4-己二烯、4,5-二甲基-1,4-己二烯、4-甲基-1,4-庚二烯、4-乙基-1,4-庚二烯、5-甲基-1,4-庚二烯、4-乙基-1,4-辛二烯、5,甲基-1,4-辛二烯、和4-正丙基-1,4-癸二烯。其中, 4-甲基-1,4-己二烯和5-甲基-1,4-己二烯是特别优选的。

可共聚合的单体数量可高达约99%(重量)之内, 尤其是使用低级链烯烃时, 较佳地约为95%(重量)之内, 更佳地约为50%(重量)之内。

优选使用的1-链烯烃, 能够聚合成可溶于反应混合物中的聚合物产物。例如, 聚(1-己烯)和聚(1-辛烯)是分别可溶解于1-己烯和1-辛烯的。这些类型的单体-聚合物组合形式是优选的。此外, 所有的反应混合物组份为液态或能够基本上溶解于一种或多种液态组份(在反应条件下)中, 也是优选的。在某些例子中, 反应混合物可含有一种或多种溶剂。

如果需要(例如为了传热), 单体可以被输送到反应器的一种或多种溶剂(如液态烷烃)中; 然而, 存在溶剂会导致增加聚合物分离/提纯步骤。本领域技术人员知道, 对于上述的单体有大量不同的溶剂可供使用。

反应器进料还可含有某些类型的催化剂体系。一种常用的催化剂体系是ZN催

化剂体系，它涉及过渡金属化合物或配合物(如 TiCl_3 或 TiCl_4)和有机金属助催化剂。可用的ZN催化剂包括，例如，AkzoTM三氯化钛A A序列催化剂(Akzo Chemicals Inc.; Chicago, IL)和LynxTM催化剂(Catalyst Resource Inc.; Houston, TX)。有用的ZN助催化剂包括例如，三乙基铝、氯化二乙基铝、三异丁基铝和倍半氯化乙基铝。

5 ZN催化剂是本领域技术人员众所周知的，而且不是本发明的主题。它们的使用情况在O'dian的《聚合反应原理》(Principles of Polymerization)(2版)，8.4章节(J. Wiley & Sons, New York, 1981)中有综述。对于更详细的论述，可参见Boor的《齐格勒-纳塔催化剂和聚合反应》(Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations),19章节(Academic Press, New York, 1979)。

10 负载的ZN催化剂(传统的、结合于无机基质上的过渡金属化合物)已经被用作 α -烯烃聚合反应的催化剂。例如负载在 MgCl_2 粉末上的 TiCl_4 是可以以商品名LynxTM 715(Catalyst Resources Inc.)购得。因为这些负载的ZN催化剂通常比常规ZN催化剂活性更高(按重量为基础)，因此可以使用更少的数量。这些负载的催化剂也可用作本发明方法的催化剂体系。

15 金属茂催化剂体系(包括单组份体系和需要助催化剂的体系)已经被认可，可以作为第二类数目众多的 α -烯烃的活性催化剂。它们也可以被用作本发明方法的催化剂体系。与ZN催化剂一样，金属茂催化剂体系本身不是本发明的主题；相反，它们是技术人员已知的。各种不同的金属茂催化剂在下列专利中有描述：美国专利No. 5,296,443、5,426,305、5,416,177、4,530,914、4,808,561、和4,892,851。

20 可使用一种或多种溶剂或单体来协助溶解催化剂和/或助催化剂，或者稀释催化剂和助催化剂中一者或两者，以便提高计量准确度。例如，当三乙基铝被用作ZN催化剂体系中的助催化剂时，可以使用液态烷类如己烷或庚烷作为溶剂。将催化剂组份与单体进行混合，有助于限制非反应组份在反应体系10中的数量，从而可简化最终聚合物产物的分离/提纯工作。

25 出于多种原因(其中包括在最终聚合物产物中残留催化剂是不利的)，将催化剂体系的浓度维持得尽可能低是优选的；然而，在某些情况下(如为了最大限度地转变成聚合物)，可能需要使用较大的数量。催化剂体系组份的进料速率在下面讨论。

30 除了必要的反应混合物组份之外，在反应器中可引入能够改变聚合物产物特性的其他化合物。例如，可在反应混合物中加入一种或多种预制的聚合物、惰性增粘剂、链转移剂、颜料和填料。

能够排除那些会使所用的催化剂和/或助催化剂失活的物质。例如，在使用标准的ZN催化剂体系时，管道必须能够基本上排除水和氧气。有用的管道材料包括不锈钢、聚丙烯、聚乙烯、和聚四氟乙烯。在使用蠕动泵作为泵16、16a和16b中的一个泵时，配套使用的管道宜为氟橡胶(fluoroelastomer)。

5 泵16、16a和16b泵送反应混合物组份至反应器40的速率可以被调节，从而使反应混合物在反应器40中的停留时间处于所需水平或其附近。10升和20升STR的典型停留时间可低至5分钟并高至约60分钟，较佳地约为10-50分钟，更佳地约为20-40分钟，最佳地约为30分钟。已发现，30分钟可使催化剂浓度维持在较低水平，同时可形成足够的反应混物流，从而不需要加入大量溶剂(为了传热目的)。通常，单体加料速率约为3-120升/小时或更高；维持催化剂进料速率使得反应器40
10 中催化剂(当催化剂是ZN时)浓度约为2-600ppm，而且在聚合物产物中的催化剂浓度宜低于约150ppm，较佳地低于约100ppm；以及助催化剂进料速率应使助催化剂对催化剂的摩尔浓度比维持在约1.5: 1至1000: 1。当然，进料速率和反应混合物组份的浓度可以随反应器类型和所需的聚合程度而有所变化。

15

C.反应器

反应器40可以是任何类型的能够基本上形成反应混合物活塞流并控制温度的反应器。常见的例子包括STR、挤出机、静态混合器，其中每一种在下面描述。此外，使用的反应器类型应使停留时间不超过约300分钟，较佳地不超过约60分
20 钟，更佳地不超过约45分钟，最佳地不超过约30分钟。较低的停留时间可在转换(即改变所用的单体或催化剂类型、单体比例、催化剂和/或助催化剂数量、目标I.V.值等)时产生较少的废料，而且可大大缩短对改变工艺条件的响应时间。

在被用于本发明方法之前，反应器40宜作脱臭处理(sweeten)。通常，脱臭处理是通过向反应器40中注入助催化剂的稀释溶液，然后停留例如约24小时而完
25 成。之后，在去除脱臭混合物时可用气体进行喷洗。

利用泵16、16a和16b所产生的压力，反应混合物组份从净化单元14和催化剂进料储存单元12a被输送至反应器40。在达到反应器40之前，反应混合物组份可任选地通过热交换器30。

在反应器40的运作温度高于或低于反应混合物组份被加入到反应器40之前所
30 处的温度时，使用任选的热交换器30。例如，当反应器40的第一区段被维持在50℃或其附近温度时，反应混合物宜以50℃或附近温度进入反应器40的第一区段。在反应混合物组份被各自维持在接近室温(如约25℃)的情况下，任选的热交换器

30可以是预热器，用于升高合并后反应混合物组份(即反应混合物)的温度至反应器40第一区段的温度附近。

反应器40可被含有循环传热流体(如水、蒸气、液氮等)的夹套围绕，作为从反应器40及其内含物中移去热量或添加热量的装置。为了协助温度控制，可将温度
5 传感装置(如温度计和/或热电偶)伸入反应器40中，以测量经过的反应混合物的温度。根据温度传感装置的输出结果，可人工地或自动地(例如用计算机控制的装置)调节夹套中的传热流体的温度和循环速率。

此外，反应器的至少一部分可被护罩所包围。在反应器40外部和护罩之间所维持的环境，能够有效地防止可能存在于反应体系10之中或附近的可燃或易燃物
10 质着火。使用这样的护罩(以及由此允许的环境)，便可在反应体系10中使用或者一起使用常规用途的电气设备(如标准的加热器和马达)。这些常规用途的设备能比具有高安全系数的设备更有助于维持温度分布或产生准活塞流。带护罩的反应器在受让人的未审定美国专利申请No. 08/638,432(未出版)中有更详细的描述。

通过将反应器40分成多个区段并各自控制每个区段的温度，就可以让反应混
15 合物遇到一种温度分布。例如，可维持反应器40的每个区段处于相同(或近乎相同)的设定温度，这样就保证了反应混合物经受平稳的温度分布。循环式(cyclic)温度分布也是可行的。或者，可将反应器40的每个连续区段的温度维持得高于(或低于)前一区段，这样就保证了反应混合物遇到上升(或下降)的温度分布。因为聚合的速率和程度部分取决于温度，由此只要简单地通过改变反应混合物所遇到的温度
20 分布，就可以改变聚合物产物的性能。

如果需要，在聚合反应的进行过程中，可以通过改变一个或多个区段的温度而改变温度分布。如前所述，改变温度分布是改变目标I.V.值的一种方法。

除了温度控制之外，反应器40的一个基本特征是能够将其中所含的反应混合物，以基本上活塞流(准活塞流)的方式从反应器40的输入端推进到输出端。“准
25 活塞流”指反应混合物在通过反应器40的路径上基本上没有起阻拦作用的涡流和死角(dead spot)，而且基本上也没有会让反应混合物过快通过反应器40的通向反应器出口的短路。这意味着，一片给定的反应混合物会以与在其之前或之后的一片反应混合物几乎相同的速度分布，连续地沿反应器40的长度方向通过反应器。STR、挤出机、和静态混合器都能够产生准活塞流。推进反应混合物通过反应器
30 40的方式，可以通过采用外部装置如加压进料(如泵)，或采用内部装置(如挤出机中的螺杆)。可以用侧向混合装置(如STR中的径向桨)来协助活塞流。

本发明方法可以在反应器的约5个停留时间内，较佳地反应器的约4个停留时

间内，更佳地在反应器的约3个停留时间内，最佳地在反应器的约2个停留时间内，生产出具有目标I.V.($\pm 0.2\text{dL/g}$)的聚(α -烯烃)。在具体的聚合反应中，如果人们希望改变目标I.V.，本发明方法也可以在从改变目标I.V.的时间算起的5个停留时间内，较佳地4个停留时间内，更佳地3个停留时间内，最佳地2个停留时间内，生产出具有改变后的目标I.V.值($\pm 0.2\text{dL/g}$)的聚(α -烯烃)。

如果需要，聚合物产物的比浓对数粘度和组成可以用各种设备进行实时测量，例如用在线式(on-line)折光仪或粘度计。(尽管折光仪不能直接测量I.V.，但是它们的输出值可用于确定转化百分率。一旦聚合物产物的溶液粘度被确定，该转化百分率就可用于确定比浓对数粘度。)

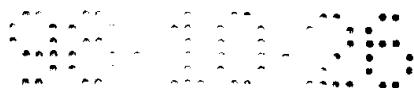
反应器40的一种优选例子是带搅拌的管式反应器(STR)，它由一系列圆柱筒构成，它们相互连接从而形成一个管。在该管的中心，有一个沿管的主轴方向延伸的轴，轴上带有多个从轴上辐射出的桨。(每个圆柱筒可以如上所述地带有夹套)。当外部驱动装置使轴旋转时，桨就搅拌反应混合物并协助传热。此外，还可以将桨设计成可协助泵和/或压头进料系统推进反应混合物通过管子。STR的款式是本领域技术人员熟知的。

管的体积可以从不足1升到几百升或更高，这取决于使用的圆柱筒的数目和半径。圆柱筒可以由玻璃、钢化玻璃、各种不锈钢、带玻璃衬里的钢、或其他任何材料，只要该材料能够不与通过的反应混合物反应，能够将潜在的催化剂失活物质(如空气中的 O_2 和 H_2O)排除在内部反应区之外，能够传热，而且能够承受高压。优选的材料包括316L不锈钢和低膨胀系数型的玻璃(如PyrexTM玻璃，可从Corning Glass Works; Corning, NY获得)。圆柱筒可以用各种类型的密封圈和法兰进行连接。尽管管子可以是水平的或倾斜的，但是最好是入口端向下而出口端向上地成一定角度放置，从而保证STR中的惰性气体能够从出口逃逸掉。

轴可以用大量不同的惰性材料构成，较佳地是不锈钢。在将ZN催化剂体系用于STR的情况下，轴宜用耐腐蚀的不锈钢(如316L不锈钢)制成。这是因为某些ZN催化剂物质(如 TiCl_4)会在使用时产生HCl。

在轴是空心的情况下，可以对其进行冷却(如果需要)。这可以让热交换流体如水通过轴而实现。

为了有助于维持准活塞流通过STR，桨可以被设计成能够减少反应混合物在桨和轴上的积聚。积聚通常发生在不流动的区域，通常是在管的壁或桨的下游表面，并且导致传热下降和STR的阻塞。因为STR的清洗次数少于间歇式反应器(而且因为需要长期的连续运作)，因此堆积会导致停留时间的损失。去除STR的堆积



通常，有各种不同尺寸的挤出机可供利用，其中螺杆直径可达约135毫米。(更大型号的挤出机也可根据特殊订购而得到)。标准尺寸的单元也可获得。挤出机的机筒长度应足够长，以便能够将大量地将单体转变成聚合物。实践中已发现，60:1的长度:直径比(螺杆转速为50rpm，它可提供约8.5分钟的停留时间)，可在50℃和约40-45ppm钛催化剂下得到95%转化率，以及在100℃和约10ppm 钛催化剂下得到95%转化率。

典型地，挤出机的机筒和螺杆是用金属合金(如高铬钢合金)制成的，其中有各种不同硬度水平和耐腐蚀的合金可供使用。通常，螺杆是用比机筒所用材料稍软的合金制造的。当螺杆是空心时，可在其中泵送冷却溶液(如冷却水或冷却丙酮)，以协助将反应混合物的热量转移出来(即螺杆本身是可冷却的)。

螺杆通常是用一个或多个马达驱动。用于传输的油泵和马达宜被制成抗爆型，并远离挤出机而位于吹扫过的柜中，或者在前述的护罩系统中使用。

在使用标准的挤出机单元时，可简单地将各部分连接起来而使螺杆结构符合用户的需要。实际上，已发现这是有利的。例如，在挤出机的入口端，可以使用大螺槽推进元件(即快螺纹间距)，因为大螺距有助于保持螺槽的清洁。在挤出机的出口端，可使用慢螺纹间距，以限制反应混合物通过挤出机的速度。为了增加挤出机的自由体积(和为了增加停留时间)，可使用具有反螺纹螺杆的区段。这些区段可以与“常规”螺纹区段交替，从而良好地进行泵送并增加在给定时间内挤出机中的反应混合物数量。基本上等价的组合形式是对于本领域技术人员而言是很显而易见的。

此外，在使用标准款式的挤出机时，可以控制每个区段的温度。通过将传热流体(如冷却水)泵送通过每个区段的夹套(并用螺线管进行控制)，可以有效地进行热转移。流体温度可以用自动的电加热装置进行控制。

因为引入挤出机输入端的单体-助催化剂-催化剂混合物的不够粘，不足以防止从螺杆上滑落，所以可使用加压进料。这可以用上述的泵16、16a和16b，或用简单的加压进料罐而实现。当挤出机被用作“STR-挤出机组合形式”中第二部分时(参见下面的论述)，从STR出来的反应混合物已足够粘，因而不需要加压。

在靠近挤出机末端处，较佳地在单体转变为聚合物转化百分率已得到95%之处或之后(即刚好在慢螺纹间距的螺杆段之前)，可以在机筒上安置一个孔，以便将真空施加于挤出机内部。在该孔之下，使用多头螺杆段，较佳地是三头螺杆(triple start screw)段，以减少在给定螺纹中的反应混合物的数量(即防止聚合物产物阻塞真空孔)。这种真空有助于将未反应的单体从反应混合物中去除。

在挤出机的输入口，或者在输入端下游但在真空孔或慢螺纹间距螺杆段之前的某处，可在挤出机的机筒上安置其它的入口孔。通过这些入口，可以引入一种或多种可共聚合的单体(液态的或气态的)和/或辅剂如硬脂酸钙，硬脂酸钙有助于消除在聚合反应过程中产生的HCl。(气态共聚单体的使用在下面将详细论述)。

- 5 通过改变挤出机螺杆的转速，可以实现各种不同的停留时间。对于体积为3升的挤出机，停留时间可从约60秒(螺杆转速为400rpm)至约45分钟(螺杆转速为10rpm)。(本领域技术人员通过改变内部体积，可以增大或缩小上述的时间的大范围)。在前一种情况下，转变为聚合物的转化率通常小于约20%，而在后一种情况下，转化率接近100%。事实上，通常使用中等的转速(如50rpm)来获得约5-10分钟
- 10 的停留时间。

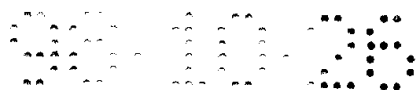
在挤出机中制备的聚合物的I.V.的可能范围约为0.6-4.5dL/g，尽管I.V.范围约为1-4dL/g的聚合物可以更方便地生产和加工。在该范围内的特定I.V.，可通过明智地选择温度以及催化剂体系组份的种类和/或浓度而获得，这这些都是本领域技术人员力所能及的。

- 15 在使用气态共聚单体的情况下，该共聚单体宜在靠近液态单体入口附近被引入挤出机。然而，最好在已引入某些液态单体并让其反应而形成“聚合物塞”之后，才引入气态单体进料，因为“聚合物塞”可防止气态单体从出口或真空孔逃逸出去。在挤出机中气态单体的分压被维持得足够高，从而使气态单体可溶解在液态单体中。在聚合物产物中，衍生自一种或多种气态单体的单体单元可占约30%之内，尽管据信在优化的系统中可以使衍生自气态单体的单体单元百分比更高。
- 20 优选的气态单体包括乙烯和丙烯。

- 在挤出机中，将猝灭溶液或化合物(如果使用)在靠近螺杆末端之处加入，较佳地刚好在真空孔之前(如果使用真空孔的话)。可以使用常规的猝灭剂，这包括：水、醇、酮、胺等。然而，已发现某些传统上被用作稳定剂的材料(如受阻酚)也是
- 25 优选的猝灭物质。除了能够使催化剂位点失活之外，猝灭材料宜可溶解于反应混合物中(因为事实上催化剂位点是在反应混合物中)。

- 反应器40的另一种优选例子是一种组合系统，其中STR的输出物被泵送入挤出机的前端。这种组合系统可以获得从STR出来的中度转化的反应混合物，并可在挤出机中进一步转化。因为被加入挤出机的反应混合物早已较粘，因此不需要加
- 30 压进料(以在前面的挤出机部分论述过)。在组合系统中，通过加热的管线将STR的输出物送入挤出机。较佳地，该加热管线非常短(如约3英尺之内)。

在STR中所用的催化剂浓度通常比挤出机中所用的催化剂浓度低，因为在STR



中通常实现较低的转化水平。因此，在反应混合物进入挤出机之前，宜加入额外的催化剂体系组份。这样便可以获得非常高的转化率。

不论反应器40的确切形式如何，从其输出末端输出的物质是相当粘的(即在约20,000至几百万厘泊之间)。取决于所需要的加工步骤的数目，可用泵来协助将反应混合物排出。事实上，已发现渐进空穴泵(progressive cavity pump)和/或齿轮泵可很好地用于该用途。

尽管没有STR或挤出机那样好，但是静态混合器也可被用作反应器40。静态混合器40含有与STR中所用的相类似的管，并有一系列沿管的长度方向，按不同角度安装的扭转的固定叶片。每片叶片都劈斩经过的反应混合物，并使其旋转。在静态混合器中使用ZN催化剂体系时，应小心防止催化剂浆料沉积在入口。如果发生沉积在入口的情况，那么聚合反应就会发生得过快，从而阻塞静态混合器的入口。

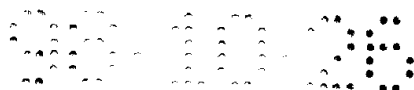
STR、挤出机和静态混合器被提及作为有用的反应器40款式的例子。它们仅仅是阐述性的。当那些差别不大的款式被用作反应器40(即能够产生准活塞流和进行温度控制的款式)时，它们就落在本发明范围之内。

如上所述，聚合物的目标I.V.可以在具体的聚合反应过程中改变。一旦在聚合反应操作中需要新的目标I.V.值，本发明方法就可以在较短的时间内实现这种改变。除了上述的温度分布的改变之外，改变一种或多种催化剂体系组份的种类或者改变催化剂体系组份的数量，也能改变聚合物产物的I.V.。例如，通过在某一聚合反应中增加ZN催化剂体系中助催化剂的数量，可以将聚合物的I.V.减至较低的目标I.V.值。会在5个反应器停留时间内形成这种新的低I.V.的材料，而该材料的I.V.与新的目标I.V.值相差不超过0.2dL/g，较佳地0.15dL/g，更佳地0.1dL/g，最佳地0.05dL/g。

D.猝灭

在将静态混合器或STR单独用作反应器40时，可在反应混合物离开反应器40后就向反应混合物中加入猝灭溶液。(在挤出机中猝灭在前面已论述过)。这可以用简单的T型管装置来混合反应混合物和猝灭进料而实现。为了保证两种进料的充分混合，合并后的进料可被送入另一个混合器(例如静态混合器)。

本领域技术人员知道，有大量不同的物质可用于猝灭不同的催化剂体系。常用的例子包括氧气、水、蒸气、醇、酮、酯、胺、受阻酚等。如果需要无色的聚合物，那么氧气或异丙醇-水溶液就特别有用。异丙醇和水之比通常为90: 10-95:



5.

当聚合物或反应混合物离开反应器40后就立刻被使用的情况下，通常不需要使用猝灭剂。

5 E.热稳定剂

当要在高温(如反应混合物的高温脱挥发分处理, 或者聚合物的热熔体涂布)下加工聚合物和/或反应混合物, 那么宜在反应混合物中添加热稳定剂。在本领域中已广泛使用各种不同热稳定剂, 其中包括受阻酚和亚磷酸盐。不论使用何种稳定剂, 优选的是可溶解在单体和聚合物中的稳定剂; 否则的话, 需要溶剂来协助输送。

10 输送。

在受阻酚被用作猝灭剂的情况下，不必要添加其他种类的热稳定剂。

F. 脱挥发分

在要以纯净形式使用聚合物产物(即不与单体混合)的情况下,可通过脱挥发分装置50将未反应单体从反应混合物中提取出来。(当然,在使用带上述的真空孔的挤出机时,不需要独立的脱挥发分步骤)。大量已知的脱挥发分工艺是可行的。它们包括(但并不限于):在例如(聚)硅氧烷衬里板上进行的真空盘架干燥;转膜蒸发器和薄膜蒸发器(在聚合物I.V.不过高的情况下);汽提法;通过喷丝头进行挤出;和空气干燥。

15 装置50将未反应单体从反应混合物中提取出来。(当然,在使用带上所述的真空孔的挤出机时,不需要独立的脱挥发分步骤)。大量已知的脱挥发分工艺是可行的。它们包括(但并不限于):在例如(聚)硅氧烷衬里板上进行的真空盘架干燥;转膜蒸发器和薄膜蒸发器(在聚合物I.V.不过高的情况下);汽提法;通过喷丝头进行挤出;和空气干燥。

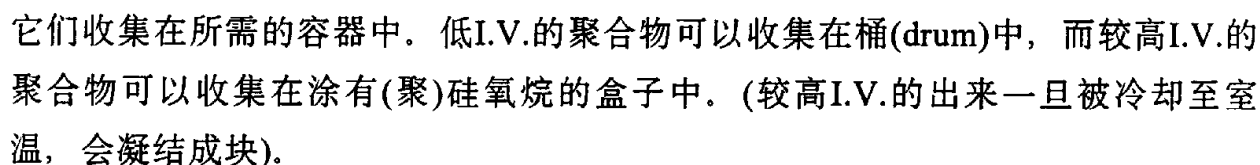
一种优选的脱挥发分装置50是Discotherm B™高粘度处理机(List AG; Acton, MA)。其他制造商如Krauss-Maffei Corp. (Florence, KY)和Hosokawa-Bepex (Minneapolis, MN)也制造类似的处理机。已发现, 这些类型的处理机能够有效地将聚合物产物与其余的猝灭反应混合物中分离出。如果需要, 可以维持这些处理机低于大气压, 从而可以使用较低的温度。使用减压条件可以再获得极易挥发的组份而不会使聚合物大量发生降解。

25 组份而不会使聚合物大量发生降解。

反应混合物的其他组份(即单体、溶剂和使用的任何猝灭溶液)可以处理掉或再循环。再循环的话,要求冷凝时,各组份可相互分开。这通常可用蒸馏方式完成;因此,使用沸点与溶剂和/或猝灭溶液的沸点相差较大的单体是优选的。再循环的单体通过净化单元14, 然后被重新加入反应器40。

G. 聚合物的收集

一旦聚合物产物从其余的反应混合物中分离出来，就可以直接在出口60中将



实施例

在每个实施例中，将测量值加起来，然后除以数据点的数目，从而获得平均比浓对数粘度。并用下式计算数据点的标准差(SD)

式中, X_i 是各I.V.测量值, X_a 是I.V.平均值, 而n是数据点数目。因为当n小于20时SD被低估了, 所以对于少于20个数据点的实施例, 用下式计算置信界限(CL)

25 式中, X_a 、SD和n如上定义, 而t是对于固定 α 的适当的Student氏t值, 其中1-2 α 是概率水平。

在下列实施例中使用了3种反应器。它们是10升容量的STR、20升容量的STR、和挤出机。尽管本领域技术人员是熟悉这些STR和挤出机的设计和操作情况的，但是为了清楚起见还是给出了在下列实施例中所用的具体装置的详细解释。

A.10升STR

10升容量的STR由5个几乎相等的Pyrex™圆柱筒构成，其中每个圆柱筒的外径为7.62厘米，内径为6.99厘米，长度为57.2厘米。这些圆柱筒由镗过孔的、带沟面的不锈钢圆盘连在一起。用不锈钢基封闭STR的两端，并用聚碳酸酯夹套(0.32厘米厚和52.1厘米长)包围圆柱筒区段，并配有各自的温度传感装置伸入到圆柱筒区段的内部。这些温度传感装置可以监测各区段中的反应混合物温度，并通过改变在夹套部分中流动的蒸气和/或水数量而将其(按需要)调高或调低至设定值。

从连接的圆柱筒中央延伸通过的是直径1.27厘米的不锈钢轴，该轴通过3个轴定位销而沿圆柱筒的轴线被悬挂，并从管端盖板(end cap)伸出并固定在围绕轴并处于每个带钻孔的管端盖板平面内的套管上。通过固定螺丝，将43个可拆卸的不锈钢桨固定在轴上，其中每个桨间隔约为3.2厘米。桨包括：圆柱状桨，它具有垂直于圆柱筒轴并通过圆柱体中心的1.27厘米的孔和矩形桨，其长末端垂直于轴线并弯曲使矩形的中心围绕在中轴的1/2处；或者在每个端部带有小开口的类似弯曲的矩形桨。圆柱状桨的直径为1.9厘米，长为2.5厘米，从而与玻璃圆柱筒的内壁余隙约1.0厘米。在反应器区段1和2中，矩形的桨厚1.9毫米，宽4.1厘米和长4.8厘米(形成1.4厘米的余隙)，或者在反应器区段3和4中为5.1厘米宽和5.7厘米长(形成0.6厘米的余隙)。带开口的矩形桨是5.1厘米宽和5.7厘米长(形成0.6厘米的余隙)。在靠近带钻孔的管端盖板处，使用长5.7厘米且宽1.3-2.5厘米的矩形桨以避免碰撞轴的定位销。使用的桨情况如下：在区段1中，6个柱状桨，然后是4个矩形桨；在区段2中，8个矩形桨；在区段3中，9个矩形桨；在区段4中，4个矩形桨，然后是4个带开口的矩形桨；在区段5中，一个矩形桨，然后是7个带开口的矩形桨。

轴与2.2千瓦的变速马达相连，并以约250rpm的转速运转。每隔1分钟改变轴的转动方向。

B.20升容量的STR

20升容量的STR的结构与10升容量的STR相似，只有一些细小的差别。每个区段外径10.2厘米，内径8.9厘米。围绕每个区段的聚碳酸酯夹套是0.64厘米厚。总共使用45个桨，其中桨之间的间距在区段1中为1.9厘米，在区段2和3中为2.5厘米，在区段4和5中为3.2厘米。桨的尺寸也不同。圆柱状桨的直径为1.9厘米，长7.0厘米，这样与玻璃圆柱筒内壁的余隙约为1.0厘米。在区段1、2和3中，矩形桨厚1.9毫米，宽4.1厘米和长7.0厘米(形成1.0厘米的余隙)。带有开口的矩形桨具有宽3.8厘米且长为2.5厘米的开口，而且该桨厚1.9毫米，宽5.1厘米和长8.7厘米(形

成0.1厘米的余隙)。在靠近带钻孔的管端盖板处,使用长7.0厘米且宽2.9厘米的矩形桨以避免与轴定位销发生碰撞。

使用的桨排列方式如下:在区段1中,10个柱状桨,然后是3个矩形桨;在区段2中,9个矩形桨;在区段3中,9个矩形桨;在区段4中,7个带开口的矩形桨;

5 在区段5中,7个带开口的矩形桨。

C.挤出机

使用的挤出机是标准的(16区段)、咬合的、反向旋转的、双螺杆类型(Leistritz AG; Nuremberg, Germany),并配有N₂吹洗送气装置。

10 在两个轴上的咬合螺杆元件在轴的开始之处是快螺纹间距元件,然后逐渐变为慢螺纹间距元件。在需要添加辅剂(如猝灭溶液、抗氧化剂等)的情况下,在添加场所的螺杆结构为较快的螺纹间距元件,以便能够大量加入。在需要从反应产物中去除单体或气体挥发组份的情况下,在去除点的螺杆结构是三头螺杆元件,以减少留在螺杆缝隙中的反应混合物的量,这样反应混合物就不会阻塞位于三头

15 螺杆元件上方用于去除挥发组份的真空孔。

螺杆直径为50毫米,长度直径比为60。螺杆是用高合金的铬硬化钢制成,并装在用高合金的渗氮钢制成的水冷却的机筒中。

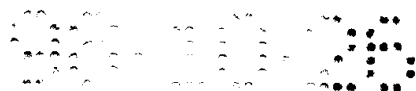
实施例1

20 将0.75克[1,2-双(9-芴基-乙烯)]ZrCl₂(采用H.G. Alt等人J. Organometal. Chem.,472, 113(1994)的方法)加至93.3毫升甲基铝噻烷(methylaluminoxane)(Albemarle Chem. Co., Baton Rouge, LA),在室温下搅拌约30分钟,制得催化剂-助催化剂溶液。用1升无水的、无O₂的甲苯稀释该溶液。

25 将净化过的1-辛烯预热至约55℃。将加热的单体(速率为234.0克/分钟)和用甲苯稀释后的催化剂-助催化剂溶液(压力为308kPa,速率为5.2克/分钟)泵送入10升容量的STR。当催化剂-助催化剂溶液与单体接触时,观察到颜色变化。

在5个反应器区段中的反应混合物温度都维持在约55℃。反应混合物在STR中的停留时间约为30分钟。当反应混合物离开STR时,将其与95:5异丙醇-去离子水的猝灭溶液混合,而该猝灭溶液是以8克/分钟的速率通过T形连接管。

30 猝灭混合物(即反应混合物和猝灭溶液)被送入46厘米的KenicsTM静态混合器(Cheminer, Inc.; North Andover, MA),该混合器带有1.9厘米的不锈钢静态混合元件(即咬合的扇形体,引导流体通过螺旋路径前进),从而充分混合两种组份,并



使所有残留的活性催化剂失活。

反应持续约180分钟。在反应产物首次从静态混合器中出来之后40分钟起，定期收集猝灭后混合物的样品。

挥发组份(如未反应的单体和猝灭溶液)，通过置于温度约65℃，压力约10mmHg的真空炉约60分钟而去除。聚辛烯的I.V.是在#50 Cannon-Fenske 溶液粘度计(Cole-Parmer Instrument Co., Niles, IL)上，用0.1g/dL聚合物的甲苯溶液进行测量。这些测量的数据列于表1。

表 1

时间(分)	40	46	70	93	123	155	180
I.V.(dL/g)	0.65	0.58	0.55	0.62	0.54	0.53	0.57

平均I.V.是 0.58 ± 0.04 dL/g(95%置信度)，标准差为0.04。这表明，当反应混合物温度较恒定时，在STR中用金属茂催化剂制得的聚辛烯的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例2

除了有一些改动之外，基本上按实施例1的程序制备聚辛烯。

将41: 1000(该比例和所有其他比例都是重量比，除非有相反的说明)三乙基铝(AlEt_3)(25%固体)在庚烷(Albemarle Corp.)中的溶液与净化过的1-辛烯所形成的混合物，用作助催化剂。将2.3: 10,000的位于氯化镁载体上的 TiCl_4 Lynx™ 715 催化剂粉末(Catalyst Resources Inc.)与净化过的1-辛烯组成的混合物用作催化剂悬浮液。

单体(速率为197.5克/分钟)和助催化剂溶液(速率为13.4克/分钟)通过T形连接管混合在一起，然后预热至约70℃，再加压送入10升容量的STR中。催化剂悬浮液在氮气下持续搅拌以防止分层和氧气污染，再用蠕动泵以27.41克/分钟的速率将催化剂悬浮液泵送入10升容量的STR中。

在STR各区段中的反应混合物的温度被维持在约70℃。反应持续240分钟。在反应开始之后60分钟起，每隔30分钟收集猝灭的反应混合物的样品。

对于每个样品，去除其挥发组份，然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表2。



表 2

时间(分)	60	90	120	150	180	210
I.V.(dL/g)	0.97	0.77	0.76	0.97	1.06	1.14

平均I.V.是 0.95 ± 0.016 dL/g(95%置信度), 标准差为0.15。这表明, 当反应混合物温度较恒定时, 在STR中用负载的ZN催化剂制得的低分子量聚辛烯的I.V.可
5 随时间而保持得相当稳定。

实施例3

除了有一些改动之外, 按实施例2的程序在20升容量的STR中制备聚辛烯。

净化过的1-辛烯的进料速率为435.9克/分钟。助催化剂溶液是比例为38: 1000
10 的 AlEt_3 -庚烷与1-辛烯。催化剂悬浮液是5.9: 10,000的Lynx™ 715催化剂和净化过的1-辛烯。催化剂悬浮液的以25.3克/分钟的速率被泵送入STR。在反应开始之后80分钟起, 每隔30分钟收集猝灭的反应混合物的样品。

对于每个样品, 去除其挥发组份, 然后测定聚合物的I.V., 结果示于表3。

表 3

时间(分)	80	110	140	170	200	230
I.V.(dL/g)	1.44	1.33	1.23	1.28	1.27	1.24

15 平均I.V.是 1.30 ± 0.08 dL/g(95%置信度), 标准差为0.08。这表明, 当反应混合物温度较恒定时, 在STR中用负载的ZN催化剂制得的聚辛烯的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

20 实施例4

除了有一些改动之外, 按实施例3的程序制备聚己烯, 改动之处包括用1-己烯代替1-辛烯。

助催化剂溶液是比例为73: 1000的25% AlEt_3 -庚烷和1-己烯的混合物。催化剂
25 悬浮液是123.3: 10,000的Lynx™ 900催化剂(一种无载体的 TiCl_3 的在己烷中19.6%的固体浆料)(Catalyst Resources Inc.)和额外的己烷。

将净化过的1-己烯(速率为416.6克/分钟)、助催化剂溶液(速率为6.31克/分钟)和催化剂悬浮液(速率为29.30克/分钟)送入STR。预热温度和5个区段的温度都维



持在约55℃。反应持续约96小时。将猝灭后的反应混合物收集在18个容器中，然后从每个容器中采集样品。

对于每个样品，去除其挥发组份，然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表4。

表 4

样品No.	I.V.(dL/g)
1	2.45
2	2.48
3	2.36
4	2.35
5	2.29
6	2.38
7	2.31
8	2.31
9	2.34
10	2.37
11	2.38
12	2.39
13	2.38
14	2.37
15	2.37
16	2.37
17	2.39
18	2.38

5

平均I.V.是 2.37 ± 0.02 dL/g(95%置信度)，标准差为0.05。这表明，当反应混合物温度较恒定时，在STR中用未负载的ZN催化剂制得的聚己烯的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

10 实施例5

除了有一些改动之外，按实施例3的程序制备聚辛烯。

助催化剂溶液是比例为247: 1000的 $AlEt_3$ -庚烷和净化过的1-辛烯。催化剂悬



浮液是比例为73.1: 10,000的Lynx™ 900催化剂和己烷。

将净化过的1-辛烯(速率为433.9克/分钟)、助催化剂溶液(速率为5.36克/分钟)和催化剂悬浮液(速率为25.30克/分钟)送入STR。反应持续120小时。将猝灭后的反应混合物收集在23个容器中, 然后从每个容器中采集样品。

5 对于每个样品, 去除其挥发组份, 然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表5。

表 5

时间(分)	I.V.(dL/g)
1	2.62
2	2.48
3	2.63
4	2.64
5	2.59
6	2.55
7	2.48
8	2.43
9	2.59
10	2.65
11	2.47
12	2.52
13	2.55
14	2.53
15	2.57
16	2.52
17	2.49
18	2.49
19	2.54
20	2.64
21	2.47
22	2.47
23	2.55

平均I.V.是2.54, 标准差为0.06。这表明, 当反应混合物温度较恒定时, 在STR中用未负载的ZN催化剂制得的聚辛烯的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例6

5 除了有一些改动之外, 按实施例5的程序制备聚辛烯。

在助催化剂物流中AlEt₃-庚烷和净化过的1-辛烯的比例为86: 1000, 而在催化剂混合物中Lynx™ 900催化剂和己烷的比例为62.6: 10,000。净化过的1-辛烯的进料速率为435.9克/分钟, 助催化剂溶液的进料速率为8.63克/分钟。预热温度为40℃, STR各区段的温度如下: #1=40℃, #2=50℃, #3=60℃, #4=70℃, 和#5=70℃。

反应持续250分钟, 以30分钟间隔收集6份猝灭的反应混合物样品。

对于每个样品, 去除其挥发组份, 然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表6。

表 6

时间(分)	100	130	160	190	220	250
I.V.(dL/g)	3.10	3.15	2.98	3.14	3.06	3.04

15 平均I.V.是3.08 ± 0.07dL/g(95%置信度), 标准差为0.06。这表明, 当反应混合物温度以一致的、受控的方式上升时, 在STR中用未负载的ZN催化剂制得的聚辛烯的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例7

20 除了有一些改动之外, 按实施例5的程序制备聚辛烯。

助催化剂溶液是比例为22: 1000的AlEt₃-庚烷和净化过的1-辛烯。催化剂悬浮液是比例为56.3: 10,000的Lynx™ 900催化剂和己烷。净化过的1-辛烯的进料速率为435.9克/分钟, 助催化剂溶液的进料速率为13.41克/分钟。

反应持续250分钟。从运作开始起53分钟之后, 在不同时间收集8份样品。

25 对于每个样品, 去除其挥发组份, 然后测定余下聚合物的I.V.. 结果示于表7。



表 7

时间(分)	I.V.(dL/g)
53	3.37
83	3.40
113	3.29
143	3.51
173	3.44
203	3.41
233	3.51
248	3.48

平均I.V.是 3.43 ± 0.07 dL/g(95%置信度), 标准差为0.07。这表明, 当反应混合物温度较恒定时, 在STR中用未负载的ZN催化剂制得的较高分子量的聚辛烯, 其I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例8

除了有一些改动之外, 按实施例2的程序制备聚辛烯。

助催化剂溶液是比例为21: 1000的25%固体 AlEt_3 -庚烷和净化过的1-辛烯混合而成。催化剂悬浮液是比例为58.4: 10,000的LynxTM 900催化剂和己烷。预热温度和5个区段的温度都约为40℃。

反应持续280分钟。从反应开始起60分钟之后, 在不同时间收集6份猝灭的反应混合物的样品。

对于每个样品, 去除其挥发组份, 然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表8。

表 8

时间(分)	60	120	185	255	275
I.V.(dL/g)	4.85	4.78	4.62	4.70	4.55

平均I.V.是 4.70 ± 0.15 dL/g(95%置信度), 标准差为0.12。这表明, 当反应混合物温度较恒定时, 在STR中用未负载的ZN催化剂制得的高分子量的聚辛烯, 其I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例9

除了有一些改动之外，按实施例2的程序制备聚辛烯，改动之处包括用挤出机代替10升的STR。

助催化剂溶液是比例为12.9: 1000的 AlEt_3 -庚烷和净化过的1-辛烯。催化剂悬浮液是比例为79.7: 10,000的Lynx™ 715催化剂和净化过的1-辛烯。将净化过的1-辛烯(速率为138.8克/分钟)、助催化剂溶液(速率为24.0克/分钟)和催化剂悬浮液(速率为41.9克/分钟)在加压下进料，混合，然后将形成的混合物不经预热而直接送入挤出机的第一区段。用蠕动泵将催化剂悬浮液泵入第一区段。使用双入口，这样，单体-助催化剂溶液和催化剂悬浮液就在该区段中螺杆元件的上方相遇。

挤出机的每个区段的温度被设定约为45℃，而且挤出机中的温度探头显示反应混合物的温度被控制在设定值或其附近。挤出机螺杆转速设定为51rpm，这样使停留时间约为8.5分钟。不使用猝灭溶液。

反应持续215分钟。从反应开始85分钟之后，在不同时间收集样品。

对于每个样品，去除其挥发组份，然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表9。

表 9

时间(分)	85	119	153	188
I.V.(dL/g)	1.69	1.67	1.71	1.65

平均I.V.是 $1.68 \pm 0.04 \text{ dL/g}$ (95%置信度)，标准差为0.03。这表明，当反应混合物温度较恒定时，在挤出机中用负载的ZN催化剂制得的聚辛烯的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例10

除了有少许改动之外，按实施例9的程序制备聚辛烯。

助催化剂溶液是比例为2.3: 1000的 AlEt_3 -庚烷和净化过的1-辛烯。催化剂悬浮液是比例为26.8: 1,000的Lynx™ 715催化剂和净化过的1-辛烯。将净化过的1-辛烯(速率为25.6克/分钟)、助催化剂溶液(速率为49.1克/分钟)和催化剂悬浮液(速率为48.1克/分钟)送入挤出机。

挤出机中各区段的温度被维持在约50℃，除了区段14被维持在85℃以及区段15被维持在170℃。在挤出机末端附近，在轴上的螺杆结构包括快螺纹间距和慢螺纹间距的螺杆元件。在最后一个区段的上方装有真空孔，并用齿轮泵来泵送挤

出物。

将稳定剂溶液(由 137.3: 1000 的 IrganoxTM1076 抗氧化剂(Ciba-Geigy Corp.; Greensboro, NC)和净化过的 1-辛烯构成)以 5 克/分钟的速度送入次末级区段。大多数挥发组份通过真空孔而去除。

5 反应持续 208 分钟。从反应开始 49 分钟之后, 在不同时间收集样品。

对于每个样品, 去除残留的挥发组份, 然后测定聚合物的 I.V.. 结果示于表 10。

表 10

时间(分)	49	74	98	123	148	172	197
I.V.(dL/g)	2.73	2.73	2.95	2.95	3.07	3.04	3.10

10 平均 I.V. 是 2.94 ± 0.15 dL/g (95% 置信度), 标准差为 0.15。这表明, 当反应混合物温度在除了最后两个区段之外都较恒定时, 在挤出机中用负载的 ZN 催化剂制得的聚辛烯, 其 I.V. 可随时间而保持得相当稳定。

实施例 11

15 按实施例 9 的程序制备聚己烯, 除了有少许改动之外, 其中包括用 1-己烯代替 1-辛烯作为单体进料以及助催化剂溶液和催化剂悬浮液的稀释剂。

助催化剂溶液是比例为 10.2: 1000 的 AlEt_3 -庚烷和净化过的 1-己烯。催化剂悬浮液是比例为 62.8: 10,000 的 LynxTM 715 催化剂和净化过的 1-己烯。将净化过的 1-己烯(速率为 92.5 克/分钟)、助催化剂溶液(速率为 22.4 克/分钟)和催化剂悬浮液(速率为 39.3 克/分钟)送入挤出机。

20 挤出机螺杆转速设定为 40rpm, 这使得停留时间约为 10.7 分钟。反应持续 235 分钟。从反应开始 21 分钟之后, 在不同时间收集样品。

对于每个样品, 去除挥发组份, 然后测定余下的聚合物的 I.V.. 结果示于表 11。



表 11

时间(分)	I.V.(dL/g)
21	1.60
32	1.63
43	1.69
53	1.71
64	1.66
85	1.63
107	1.57
128	1.53
149	1.52
170	1.51
193	1.50
213	1.48
234	1.47

平均I.V.是 1.58 ± 0.05 dL/g(95%置信度), 标准差为0.08。这表明, 当反应混合物温度较恒定时, 在挤出机中用负载的ZN催化剂制得的聚己烯的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例12

按实施例11的程序制备聚己烯, 除了有一些改动之外。

助催化剂溶液是比例为8.6: 1000的 AlEt_3 -庚烷和净化过的1-己烯。催化剂悬浮液是比例为70.7: 10,000的Lynx™ 715催化剂和净化过的1-己烯。将纯化的1-己烯(速率为99.3克/分钟)、助催化剂溶液(速率为19.9克/分钟)和催化剂悬浮液(速率为34.9克/分钟)送入挤出机。反应进行300分钟。从反应开始43分钟之后, 在不同时间收集样品。

对于每个样品, 去除挥发组份, 然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表12。



表 12

时间(分)	43	85	128	170	213	256
I.V.(dL/g)	2.57	2.54	2.26	2.39	2.46	2.40

平均I.V.是 2.44 ± 0.12 dL/g(95%置信度), 标准差为0.11。这表明, 当反应混合物温度较恒定时, 在挤出机中用负载的ZN催化剂制得的聚己烯的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例13

按实施例12的程序制备聚己烯, 除了有一些改动之外。

助催化剂溶液是比例为8.4: 1000的 AlEt_3 -庚烷和净化过的1-己烯。催化剂悬浮液是比例为83.2: 10,000的Lynx™ 715催化剂和净化过的1-己烯。挤出机的每个区段在温度被维持在约40℃。反应进行300分钟。从反应开始43分钟之后, 在不同时间收集样品。

对于每个样品, 去除挥发组份, 然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表13。

表 13

时间(分)	43	85	128	170	213	256
I.V.(dL/g)	2.69	2.65	2.68	2.77	2.53	2.67

平均I.V.是 2.67 ± 0.08 dL/g(95%置信度), 标准差为0.08。这表明, 当反应混合物温度较恒定时, 在挤出机中用负载的ZN催化剂制得的聚己烯的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例14

按实施例9的程序制备共聚(辛烯-丙烯), 除了有少许改动之外。

单体进料由90: 10的净化过的1-辛烯和纯的液态丙烯(Matheson Gas Products, Inc.; Montgomeryville, PA)混合物构成, 其中丙烯已通过6406A型Matheson™气体净化器(Matheson Gas Prods.)而将水和氧气的浓度降至1ppm之下。丙烯是在压力(大于618kPa, 以便维持其处于液态)下加至含净化过的1-辛烯的钢瓶中, 然后两者在钢瓶中晃动约1分钟而形成单体混合物。

助催化剂溶液是比例为6.9: 1000的 AlEt_3 -庚烷和净化过的1-辛烯。催化剂悬浮液是比例为42.4: 10,000的Lynx™ 715催化剂和净化过的1-辛烯。将净化过的1-辛烯(速率为27.6克/分钟)、助催化剂溶液(速率为26.9克/分钟)和催化剂悬浮液(速率为47.1克/分钟)送入挤出机约20分钟, 其中挤出机的螺杆转速稳定为25rpm(这样, 停留时间约为17.1分钟), 直至在挤出机中形成“聚合物塞”。然后以相同速度的净化过的单体混合物代替净化过的1-辛烯进料。

挤出机的每个区段的温度被维持在约30℃。反应持续136分钟。从反应开始34分钟之后, 在不同时间收集样品。

对于每个样品, 去除挥发组份, 然后测定聚合物的I.V.。结果示于表14。

表 14

时间(分)	34	68	102	136
I.V.(dL/g)	3.05	2.83	2.89	2.93

平均I.V.是 $2.93 \pm 0.15 \text{ dL/g}$ (95%置信度), 标准差为0.09。这表明, 当反应器中反应混合物温度较恒定时, 在挤出机中用负载的ZN催化剂制得的共聚(辛烯-丙烯), 其I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例15

按实施例11的程序制备聚己烯, 除了有一些改动之外。

串联式地使用两种不同的反应器, 这样10升STR的输出物就通过一软管被送入挤出机的第一区段。助催化剂溶液是比例为1.8: 1000的 AlEt_3 -庚烷和净化过的1-己烯(速率为10.1克/分钟)。催化剂悬浮液是比例为1.8: 10,000的Lynx™ 715催化剂和净化过的1-己烯(速率为25.8克/分钟), 将助催化剂溶液和催化剂悬浮液与净化过的1-己烯(速率为25.8克/分钟)一起送入STR。各区段的温度被维持约45℃。轴转速为200rpm。反应混合物在STR中的停留时间约为50分钟。

排出的反应混合物, 立刻通过一个连接软管而被输入挤出机的第一区段。同时被输入的还有额外的助催化剂溶液(由比例为46.7: 1000的 AlEt_3 -庚烷和净化过的1-己烯构成, 速度为22.4克/分钟)和额外的催化剂悬浮液(由比例为80.6: 10,000的Lynx™ 715催化剂和净化过的1-己烯构成, 速度为37.9克/分钟)。挤出机的各区段温度被维持在约45℃。挤出机的螺杆转速设定为51rpm, 这样, 停留时间约为8.4分钟。



反应持续205分钟。从反应混合物被输入挤出机后35分钟，在不同时间收集样品。对于每个样品，去除挥发组份，然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表15。

表 15

时间(分)	35	69	103	135	169	203
I.V.(dL/g)	1.11	1.02	1.04	1.09	1.08	1.09

- 5 平均I.V.是 1.07 ± 0.04 dL/g(95%置信度)，标准差为0.03。这表明，当STR和挤出机中的反应混合物温度都较恒定时，在STR-挤出机组合系统中制得的聚己烯，其I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例16

- 10 基本上按实施例2的程序制备共聚(辛烯-己烯)，除了有少许改动之外。

单体进料由供入第一区段的净化过的1-辛烯单体进料和供入第二区段下游末端的净化过的1-己烯单体进料构成。助催化剂溶液是比例为121: 1000的25% AlEt_3 -庚烷和净化过的1-己烯。催化剂悬浮液是比例为61.4: 10,000的LynxTM 900催化剂和己烷。将净化过的1-己烯单体(速率为170.9克/分钟)、净化过的1-辛烯单
15 体(速率为56.9克/分钟)、助催化剂溶液(速率为12.6克/分钟)和催化剂悬浮液(速率为25.8克/分钟)送入STR。

预热温度和五个区段的温度都被维持在约55℃。反应持续150分钟。从反应开始45分钟之后，在5个不同时间收集猝灭的反应混合物的样品。

对于每个样品，去除挥发组份，然后测定聚合物的I.V.. 结果示于表16。

20 表 16

时间(分)	45	60	100	130	150
I.V.(dL/g)	2.32	2.41	2.39	2.23	2.24

平均I.V.是 2.32 ± 0.05 dL/g(95%置信度)，标准差为0.08。这表明，当反应混合物温度较恒定时，在共聚(辛烯-己烯)的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

25 实施例17

基本上按实施例15的程序制备共聚(辛烯-丙烯)，除了有少许改动之外。



单体进料由81.8:18.2的净化过的1-辛烯单体和净化过的液态丙烯单体构成。助催化剂溶液是比例为0.9:83.1:16.0的 AlEt_3 -庚烷、净化过的1-辛烯单体和丙烯单体。催化剂悬浮液是比例为42.6: 10,000的Lynx™ 715催化剂和净化过的1-辛烯。将净化过的单体混合物(速率为20.9克/分钟)、助催化剂溶液(速率为33.2克/分钟)和催化剂悬浮液(速率为46.9克/分钟)送入STR。

反应持续136分钟。从反应开始34分钟之后，在不同时间收集样品。

对于每个样品，去除挥发组份，然后测定聚合物的I.V.，结果示于表17。

表 17

时间(分)	34	68	102	136
I.V.(dL/g)	1.28	1.36	1.38	1.39

平均I.V.是 $1.35 \pm 0.15 \text{dL/g}$ (95%置信度), 标准差为0.05。这表明, 当反应混合物温度较恒定时, 共聚(辛烯-丙烯)共聚物的I.V.可随时间而保持得相当稳定。

实施例18

除了有少许改动之外，基本上按实施例9的程序制备聚辛烯。

单体进料由供入第一区段的净化过的1-辛烯构成。最初，助催化剂溶液是比例为31: 1000的25% AlEt_3 -庚烷和净化过的1-辛烯单体，而催化剂悬浮液是比例为26.0: 10,000的Lynx™ 900催化剂和己烷。预热温度和5个区段的温度都约为70℃。单体、助催化剂溶液、催化剂悬浮液和猝灭溶液的流速分别为193.1克/分钟、17.9克/分钟、27.5克/分钟和10克/分钟。反应持续125分钟，并从反应开始50分钟之后，在不同时间收集6次猝灭的反应混合物样品。

随后立刻将单体流速增至202.0克/分钟，将助催化剂流速减至8.9克/分钟。反应再持续110分钟，直到从反应开始计算过去235分钟。在这110分钟内在不同时间采集8次猝灭的混合物样品。因为反应器的停留时间为30分钟，因此在反应开始后155分钟内采集的样品是来自第一种条件的聚合物，而在155分钟之后采集的样品是来自第二种条件的聚合物。

对于每个样品, 去除残留的挥发组份, 然后测定聚合物的I.V.。结果示于表18。

表 18

时间(分)	I.V.(dL/g)
50	2.58
65	2.43
80	2.43
95	2.40
110	2.39
125	2.39
140	2.38
155	2.43
170	3.13
185	3.29
200	3.02
215	2.91
225	2.97
235	3.04

第一批的8个样品的平均I.V.是 2.43 ± 0.05 dL/g(95%置信度), 标准差为0.16(最初的目标I.V.值是2.4dL/g)。后面的6个样品的平均I.V.是 3.06 ± 0.14 dL/g(95%置信度), 标准差为0.13(第二个目标I.V.值是3.1dL/g)。这表明, 随着操作条件的改变, 在STR中用未负载的ZN催化剂制得的聚辛烯的I.V.可接受控的方式改变。这种控制是在较短时间(即比反应器的5个停留时间短得多)内实现的, 而且可以长期维持。

总之, 上述实施例显示, STR和挤出机可用于制造具有预定比浓对数粘度(即等于预定分子量)的均聚物和共聚物(用1-链烯烃为原料)。这些实施例总结如下。

样品编号	目标I.V.	单体	催化剂	反应器	温度分布
1	0.6	C ₈	M	10	平坦
2	1.0	C ₈	SZ	10	平坦
3	1.3	C ₈	SZ	20	平坦
4	2.4	C ₈	UZ	20	平坦
5	2.5	C ₈	UZ	20	平坦
6	3.0	C ₈	UZ	20	上升
7	3.5	C ₈	UZ	20	平坦
8	4.7	C ₈	UZ	10	平坦
9	1.7	C ₈	SZ	E	平坦
10	2.8	C ₈	SZ	E	平坦
11	1.6	C ₈	SZ	E	平坦
12	2.4	C ₆	SZ	E	平坦
13	2.7	C ₆	SZ	E	平坦
14	2.9	C ₈ /C ₃	SZ	E	平坦
15	1.4	C ₆	SZ	10/E	平坦
16	2.3	C ₆ /C ₈	UZ	10	平坦
17	1.0	C ₈ /C ₃	SZ	E	平坦
18	2.4/3.1	C ₈	UZ	10	平坦

M=金属茂催化剂体系

SZ=负载的ZN催化剂体系

UZ=未负载的ZN催化剂体系

10=10升STR

20=20升STR

E=挤出机

10/E=10升STR，随后立刻接挤出机

对于本领域技术人员而言，很明显有大量不同的修改和变动形式，它们都在本发明范围和精神内。本发明不应过分局限于此处所给出的阐述性的实施例。

说明书附图

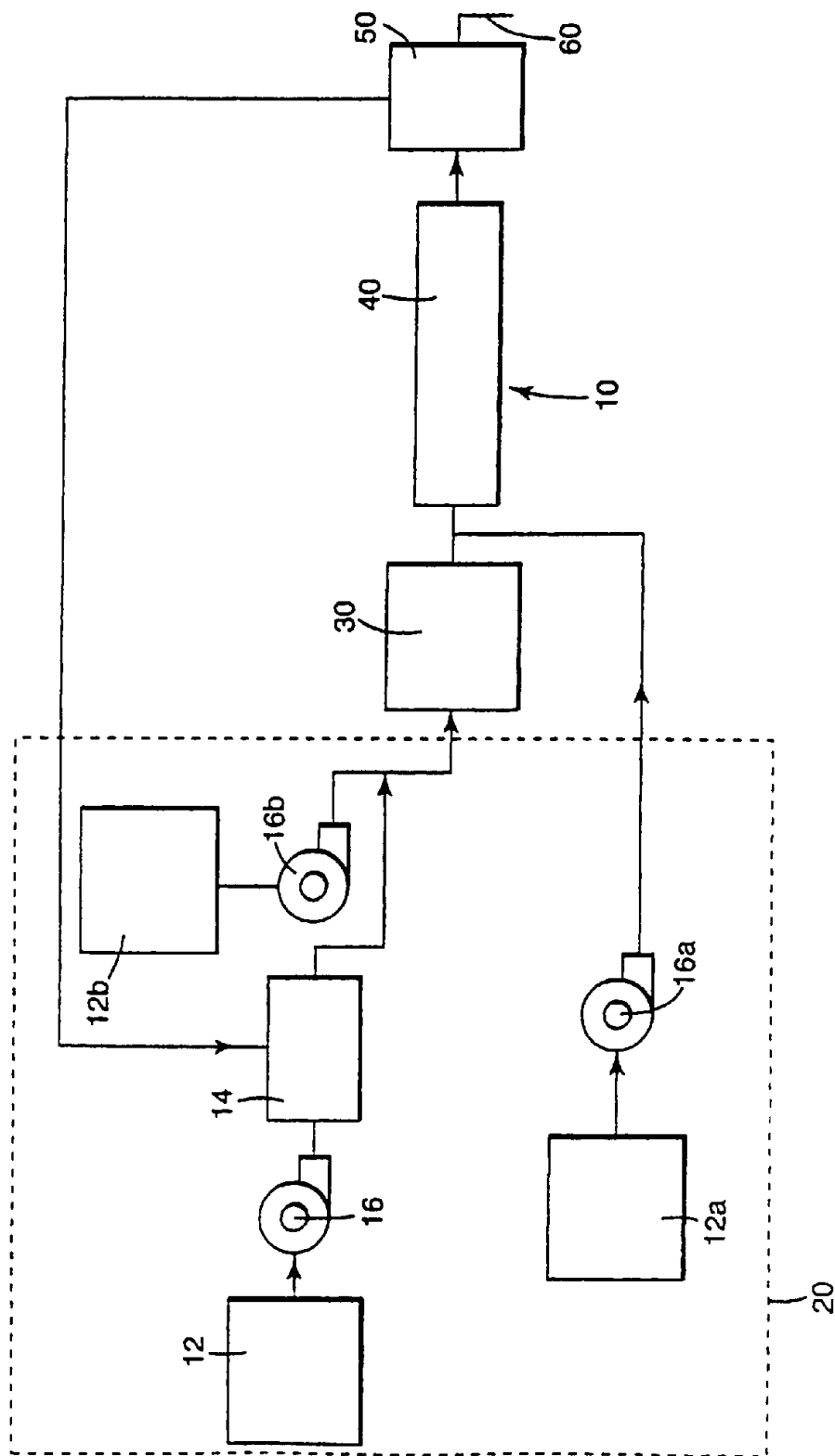


图 1