

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 12/08

C08F 36/00 C08F 4/44



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97198206.6

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1124289C

[22] 申请日 1997.8.18 [21] 申请号 97198206.6

[30] 优先权

[32] 1996.8.19 [33] DE [31] 19633272.9

[32] 1996.8.19 [33] DE [31] 19633273.7

[32] 1997.4.11 [33] DE [31] 19715036.5

[32] 1997.7.22 [33] DE [31] 19731419.8

[86] 国际申请 PCT/EP97/04497 1997.8.18

[87] 国际公布 WO98/07765 德 1998.2.26

[85] 进入国家阶段日期 1999.3.24

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 W·菲施尔 H·高斯泼尔

K·科诺尔 S·拉特肖 W·罗斯

C·沙德 V·瓦尔泽兰

M·福塔尼尔 A·德非尤克斯

P·德斯伯斯

[56] 参考文献

CN1052680A 1991.07.03 C08F4/54

DE1272548B 1968.07.11 C08D

DE1292848B 1969.04.17 C08D

DE2263104A 1973.07.26 C08D3/04

US5391655A 1995.02.21 C08F4/48

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 阴离子聚合方法

[57] 摘要

一种用碱金属烷基化合物作为聚合引发剂连续阴离子聚合或共聚苯乙烯或二烯烃单体的方法，在以至少二价形式出现的元素的烷基或芳基金属化合物作为速率调节剂存在下、优选在非等温条件下、在无反混下在管式反应器或管束反应器中进行，优选使用通式 R^1M^1 的烷基 - 或芳基金属化合物 A 和通式 $(R^2)_nM^2$ 的烷基 - 或芳基金属化合物 B 和不含路易斯碱的特定阴离子引发剂，其中 B 与 A 的摩尔比为 0.1 : 1 至 500 : 1，其中 M^1 为 Li、Na 或 K； R^1 为氢、 $C_1 - C_{20}$ - 烷基、 $C_6 - C_{20}$ 芳基或 $C_7 - C_{20}$ 烷基取代芳基； M^2 为元素周期表 2a、2b 或 3a 的 n 价元素，和 R^2 为氢、卤素、 $C_1 - C_{20}$ - 烷基或 $C_6 - C_{20}$ 芳基。

1. 一种用碱金属烷基或芳基化合物 A 作为聚合引发剂连续阴离子聚合或共聚苯乙烯或二烯烃单体的方法, 包括在通式 $R_n^2 M^2$ 的烷基金属化合物 B 作为速率调节剂存在下进行聚合, 其中
 M^2 为铝、镁或锌; 和
 R^2 相互独立地为氢或 C_1-C_{20} 烷基, 和
 n 是元素 M^2 的化学价,
前提条件是至少一个基团 R^2 是 C_1-C_{20} 烷基, 和
其中使用的碱金属烷基-或芳基化合物 A 和烷基金属化合物 B 的摩尔比 B/A 为 0.1:1 至 100:1,
其中引发剂不含路易斯碱, 和
在反应器出口处达到的温度为至少 100°C , 但不超过 300°C .
2. 如权利要求 1 的方法, 其中使用通式 $R^1 M^1$ 的碱金属烷基-或芳基化合物 A, 其中
 M^1 为 Li、Na 或 K;
 R^1 为 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基或 C_7-C_{20} 烷基取代芳基;
或使用按 M^1 计等量的通式 $R^3 (M^1)_x$ 的碱金属烷基-或芳基化合物 A 的能够作为引发剂的低分子量反应产品 A', 其中 x 是 2-5 的整数, 和 R^3 为脂族、芳族脂族或芳烃的 x 价基团。
3. 如权利要求 1 的方法, 其中所用的烷基金属化合物 B 是烷基金属氢化物。
4. 如权利要求 1 的方法, 其中使用苯乙烯, α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,1-二苯基乙烯、丁二烯或异戊二烯, 或其混合物作为单体。
5. 如权利要求 1 的方法, 其中使用的溶剂为甲苯、环己烷、甲基环己烷、己烷、庚烷、乙苯或十氢化萘, 初始单体浓度为至少 50 wt %。
6. 如权利要求 1 的方法, 其中聚合在非等温条件和不反混下进行, 在反应器出口处达到的温度为 $150-250^\circ\text{C}$ 。
7. 如权利要求 6 的方法, 其中反应在管式或管束反应器中进行。

8. 如权利要求1的方法,其中聚合在反混反应空间中进行,并将新聚合引发剂和/或速率调节剂与单体一起或分别连续加入。

9. 如权利要求8的方法,其中使用的反混反应空间为搅拌反应器。

10. 如权利要求8的方法,其中使用的反混反应空间为循环反应器。

11. 如权利要求8的方法,其中将无反混反应空间设置于反混反应空间下游,以便完全转化。

12. 如权利要求11的方法,其中聚合在反混反应空间中进行至转化率20至80%,并在无反混反应空间中完成。

13. 如权利要求11的方法,其中使用的无反混反应空间为管式反应器。

14. 如权利要求13的方法,其中管式反应器无热交换器。

15. 如权利要求8的方法,其中在反混反应空间的反应在等温条件下在温度20-150℃下进行。

16. 如权利要求8的方法,其中在反混反应空间的反应在等温条件下在温度40-120℃下进行。

17. 一种阴离子聚合引发剂,由通式 R^1M^1 的烷基-或芳基金属化合物 A 和通式 $(R^2)_nM^2$ 的烷基金属化合物 B 组成, B 与 A 的摩尔比为 0.1:1 至 100:1, 其中

M^1 为 Li、Na 或 K;

R^1 为 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基或 C_7-C_{20} 烷基取代芳基;

M^2 为铝、镁或锌, 和

R^2 为氢或 C_1-C_{20} -烷基, 和

n 是元素 M^2 的化学价,

前提条件是至少一个基团 R^2 是 C_1-C_{20} 烷基。

18. 如权利要求17的引发剂,其中烷基-或芳基金属化合物 A 被按 M^1 计等量的通式 $R^3(M^1)_x$ 的碱金属烷基或芳基化合物 A 的能够作为引发剂的低分子量反应产品 A'取代,其中 x 是 2-5 的整数,和 R^3 为脂族、芳族脂族或芳烃的 x 价基团。

19. 如权利要求18的引发剂,其中烷基金属化合物 B 为二丁基镁、二丁基锌、三异丁基铝或三正己基铝。

20. 一种通过权利要求 8 的方法制备的苯乙烯聚合物，其残余单体含量低于 50 ppm，环二聚体和三聚体含量低于 1000 ppm，不均匀性 M_w/M_n 大于 1.5，熔体体积指数 $MVI_{200^{\circ}\text{C}/5\text{ kg}}$ 大于 4 g/ 10 min。

阴离子聚合方法

发明领域

本发明涉及通过使用碱金属烷基化合物作为聚合引发剂,优选阴离子连续聚合相应单体制备苯乙烯或二烯烃聚合物或苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物的特别经济和safe的方法。

背景技术

已经知道尽管通常阴离子聚合能进行完全,即达到100%转化率,但进行得很快。除了选取尽可能低的温度外,反应速率仅可通过选取较低的聚合引发剂浓度控制;然而,这会导致仅形成几个链非常长的分子,即获得不需要的高分子量。考虑到放热和难以从粘性溶液中散热,因此控制反应温度不太有效。

反应温度过高尤其在嵌段共聚中特别不利,因为热解破坏形成的均匀嵌段共聚物,同时若聚合后要进行偶联反应,则偶联产率将会不利地降低。

因此,必须通过适当稀释单体控制温度,但这意味着需要的反应空间不必要地变大,即阴离子聚合仅可在相对低的空时收率下进行,尽管可达到高反应速率。

对于间歇聚合(即在搅拌反应器中),温度还可通过单体加料速率调节。然而,这在连续方法中在不同时改变其它参数下基本上是不可能的。

迄今已发现,当阴离子聚合不能避免(即在嵌段共聚中)时,在搅拌反应器中进行反应(尽管间歇方法不流行),如德国专利13 01 496和25 50 227中公开的和通过调节新单体加料调节反应速率是令人满意的。这里存在的主要潜在问题是极少不纯物就会造成链终止,导致不能得到合适的结构。若需要制备例如三嵌段共聚物,则得到含一定比例两嵌段共聚物或均聚物的混合物,而非纯产品。这些混合物具有(例如)较低的撕裂强度。

此外在所述方法中,仅制备聚合物稀溶液,因为具有高固含量的

溶液在搅拌反应器中不能良好地散热，并且例如在从反应空间中卸出最终产品时难以操作。

最近 Priddy 和 Pirc 等人以用正丁基锂在乙苯中在连续搅拌罐反应器内在 90 至 110℃ 下连续聚合苯乙烯作为例子，特别研究了连续阴离子聚合（应用聚合物科学期刊；37 (1989) 392 - 402）。这意味着停留时间大于 1.5 小时。作者还提到若聚合在管式反应器（因热交换其直径必须非常小）中进行，则会出现困难。特别是，在管壁出现非常高分子量聚合物沉积物。此外，作者还提到高于 110℃ 这样的温度会导致通过消除 Li-H 出现热解这样的情况。

EP 592 912 公开了可通过在所谓 SMR 反应器（一种具有促进交叉混合的内部件的管式反应器）中进行连续方法可获得较高的单体浓度或较好的空时收率。然而，给出的例子同样使用相当稀的聚合物溶液；显然，即使使用管式反应器也不可能非常快地充分散热。

为降低残余单体含量，通过连续本体或溶液游离基聚合法制备的聚苯乙烯，与游离基聚合的情况一样，必须随后借助挤出机或薄膜蒸发器使其无残余单体（“脱气”）。然而，从热力学上考虑，在高温下主要在脱气设备中会出现解聚，这意味着残余苯乙烯含量通常高于 500 ppm（Kunststoff-Handbuch（塑料手册），Vol. 4, 聚苯乙烯, Carl Hanser-Verlag 1996, p 124）。

已经知道，通过阴离子聚合可达到明显低浓度的残余单体。然而，阴离子聚合通常获得对于工业聚合物太窄的分子量分布，导致在加工期间低熔体流动指数和不良流动性能。

Welch 在 J. A. C. S. 82 (1996), 6000 - 6005 中报道了路易斯酸和路易斯碱对苯乙烯阴离子聚合速率的影响。例如，已发现少量路易斯碱，如醚和胺促进正丁基锂引发的苯乙烯聚合，而少量或甚至化学计量的路易斯酸如烷基锌和烷基铝化合物降低或甚至完全抑制聚合速率。Hsieh 和 wang, 高分子 19 (1966), 299-304 研究了大约化学计量的二丁基镁与烷基锂或活性聚合物链在 THF 存在和不存在下配位，并发现二丁基镁降低苯乙烯与丁二烯的聚合速率，而对立体化学无影

响。

US 3,716,495 公开了用于聚合共轭二烯烃和乙烯基芳烃化合物的引发剂组合物，其中通过加入（例如）二乙基锌和极性化合物（如醚或胺）实现更有效地用烷基锂化合物作为引发剂。然而，该 US 专利需要大量溶剂和数小时反应时间。因此空时收率也相应降低了。

发明内容

本发明目的是发现一种阴离子聚合方法，特别是连续阴离子聚合方法，尤其是甚至在高温下也可高速率地进行的连续阴离子聚合方法，该方法甚至在高单体浓度下，在某些情况下甚至在无溶剂环境下也可控制反应速率，因此特别经济，并可制备具有特别低残余单体含量的聚合物。

我们已发现，本发明目的可通过用碱金属烷基或芳基化合物在以至少二价形式出现的特别是来自元素周期表第二或第三主族或第二副族的元素的烷基或芳基金属化合物存在下，阴离子和优选连续阴离子聚合苯乙烯或丁二烯和/或其技术等同物实现。

这些以至少二价形式出现的元素的烷基-或芳基金属化合物以下又称为速率调节剂或延迟剂。

该碱金属烷基或芳基化合物还可被能够作为引发剂的烷基-或芳基金属化合物的低分子量反应产品取代。

本发明的一个直接目的是用碱金属烷基化合物作为聚合引发剂，在以至少二价形式出现的元素的烷基-或芳基金属化合物作为速率调节剂存在下连续阴离子聚合或共聚苯乙烯或二烯烃单体的方法。

具体实施方式

加入本发明速率调节剂（延迟剂）可在对聚合物性能无不利影响的条件下，使反应速率降低或温度升高至即使在高单体浓度下也可控制释放的聚合热，和/或可获得高空时收率的程度。

在本发明的速率调节剂存在下，可减少导致正在生长的聚合物链减活化的副反应，如消除氢化锂，因此反应温度可比无这些化合物存在时高。例如，对于操作相对高分子量产品或相对高浓度聚合物溶液，必须在较高的温度下进行反应。

本发明方法可适用于聚合苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、

对叔丁基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、1,1-二苯基乙烯、丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯或异戊二烯，或其混合物。优选苯乙烯、1,1-二苯基乙烯和丁二烯，特别优选苯乙烯。通常单体有利地必须以方法中典型需要的纯形式使用（例如在刚加入反应器之前使单体无干扰参与物（如残余湿气、极性物质或氧气））。

本发明方法可在无溶剂存在下在温度明显高于 100℃ 下进行，在此温度下还可操作聚合物熔体或浓溶液。若必要，合适的溶剂是（例如）环己烷、甲基环己烷、己烷、庚烷、异辛烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、十氢化萘、石蜡油或合适的混合物，其中初始单体浓度应有利地为至少 50 wt%。甚至在使用一定量的溶剂时，初始单体浓度可高达 90 wt%。若使用溶剂，则它们在本发明方法中以通常必要的纯态形式使用。来自本发明方法的溶剂优选在从产品中分离并（若必要）纯化后再使用。

碱金属烷基或芳基化合物可为在类似背景中已知的碱金属烷基或芳基化合物，特别是锂与各自分别具有 1 或 6 或 7 至 20 或更多个碳原子的烷基、芳基或烷芳基的化合物。它们可为单官能或多官能金属化合物。合适的多官能化合物描述于（例如）US 5,171,800 和 5,321,093 中。如上所述，其它合适的引发剂为烷基-或芳基金属化合物（例如丁基锂）与（例如）乙烯基芳族或亚乙烯基芳族化合物（如二芳基亚乙基）的能够作为引发剂的低分子量反应产品，例如所述乙烯基芳族或亚乙烯基芳族化合物在阴离子聚合中可作为前体形成并可在相应少量的乙烯基芳族或亚乙烯基芳族化合物条件下以稳定形式获得。可有利地使用有机锂化合物、如乙基-、丙基-、异丙基-、正丁基-、仲丁基-、叔丁基-、苯基-、己基二苯基、丁二烯基-和多苯乙烯基锂或多官能化合物如亚己基二锂、1,4-二锂丁烷、1,6-二锂己烷、1,4-二锂-2-丁烯或 1,4-二锂苯。优选正丁基-和仲丁基锂，所需的引发剂量取决于所需平均分子量，通常为 0.001 至 5 mol%（按单体量计）。

速率调节剂优选为选自元素周期表第二或第三主族或第二副族元

素的化合物。考虑到实际情况，主要使用各自分别含 1 或 6 至 20 个碳原子的烷基或芳基的碱金属、锌或铝烷基或芳基化合物。除了烷基-或芳基化合物外，可以使用烷基金属或芳基金属卤化合物或烷基金属或芳基金属氢化合物，如二乙基氯化铝或二丁基氢化铝。可以使用含单一或不同基团的化合物或不同化合物的混合物。优选烷基镁、烷基铝或烷基锌化合物，特别是甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基或十二烷基化合物这些市购产品。特别优选的速率调节剂是丁基乙基镁、二丁基镁、丁基辛基镁、二己基镁、二乙基锌、二丁基锌、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、二异丁基氢化铝、二乙基氯化铝或这些化合物的混合物。

速率调节剂的用量摩尔比为 0.1:1 至 500:1，优选 0.5:1 至 100:1，特别是 0.8:1 至 30:1（按碱金属烷基或芳基化合物的量计）。对于多官能化合物，这些数据当然适合一当量的相应金属化合物。

为获得最优结果，在每一情况下各种速率调节剂按特定混合比使用，例如对于二丁基镁的引发剂/延迟剂比例为 1:0.1 至 1:500，优选 1:0.5 至 1:200，特别优选 1:1 至 1:50。三甲基-、三乙基-和三异丁基铝及二异丁基氢化铝优选按引发剂/延迟剂比例 1:0.1 至 1:1，特别优选 1:0.4 至 1:0.99，尤其是 1:0.7 至 1:0.98 使用。三己基铝优选按引发剂/延迟剂比 1:0.5 至 1:500，特别优选 1:0.8 至 1:100，尤其是 1:1 至 1:30 使用。

为准确测定特定的延迟剂/引发剂比例，可便利地进行设定的初步试验，这样通过选择延迟剂的量，使其不超过所需的反应温度或反应速率。

本发明的速率调节剂本身不具有引发剂的作用。然而，根据本发明，它们与碱金属化合物并用也可起到聚合引发剂的作用。可方便地进行初步试验并调节反应条件，例如有机金属组分的类型和用量、单体浓度、延迟剂/引发剂比例、反应温度、转化率或停留时间 - 由此获得所需分子量。

当分子量升高完成时，“活性”聚合物末端可与用于阴离子聚合

的常规链终止剂或偶联剂反应。合适的链终止剂为质子活性物质或路易斯酸，例如水、醇、脂族和芳族羧酸、酚和无机酸，如碳酸和硼酸，或这些物质的混合物。这些聚合物可用多官能化合物，如多官能醛、酮、酯、锡或硅卤化合物、酸酐或环氧化合物偶合，得到具有两倍分子量的聚合物或支化或星型聚合物。

本发明进一步涉及用于进行本发明方法的特别合适的催化剂（引发剂混合物）。此类引发剂混合物优选在不存在路易斯碱（即不加入路易斯碱）下使用，它包括，例如：

A: 通式 R^1M^1 的烷基-或芳基金属化合物 A

B: 通式 $(R^2)_nM^2$ 的烷基-或芳基金属化合物 B

其中

M^1 为 Li、Na 或 K;

R^1 为氢、 C_1-C_{20} -烷基、 C_6-C_{20} -芳基或 C_7-C_{20} -烷基取代芳基;

M^2 为元素周期表 2a、2b 或 3a 的 n 价 ($n = 2$ 或 3) 元素，和

R^2 为氢、卤素、 C_1-C_{20} -烷基或 C_6-C_{20} -芳基，其中本发明 $(R^2)_nM^2$ 与 R^1M^1 之间的摩尔比为 10:1 至 100:1。

除了通式 R^1M^1 的烷基-或芳基金属化合物 A 外，组分 A 还可为具有通式 $R^3(M^1)_x$ 的烷基-或芳基金属化合物 A 的能够作为引发剂的低分子量反应产品 A'，其中 x 为 2 至 5 的整数， R^3 为脂族、芳族-脂族或芳烃的 x -价基团。合适的产品 $R^3(M^1)_x$ 在（例如）较少量的多乙烯基化芳族化合物与碱金属烷基化合物的反应中获得，或可直接通过碱金属与多芳基化合物反应形成。这些反应产品可按本身已知的方式制备双或多官能聚合物，例如直链或星型嵌段共聚物。

特别优选的引发剂混合物以脂族或环脂族烃的溶液形式使用，不含路易斯碱，含具有 2 至 6 个碳原子的烷基锂化合物作为组分 A，和烷基镁、烷基锌或烷基铝化合物作为组分 B。组分 B 特别优选二丁基镁、二丁基锌、三异丁基铝或三正己基铝。

本发明方法可在任何耐压和耐热反应器中进行，基本上可使用反

混或不反混反应器（即该反应器起到搅拌反应器或管式反应器的作用）。根据选取的引发剂浓度和组成、具体使用的方法步骤和其它参数，如温度和任何温度程序，本发明方法得到高或低分子量聚合物。合适的反应器的例子是搅拌反应器、塔式反应器、环路反应器和管式反应器，或具有或不具有内部件的管束(tube-bundle)反应器。内部件是静止的或可移动的。

分子量分布宽度按本身已知的方式通过选择反应温度（较低或较高）、引发剂或单体的加入方式和实施方法的方式改变。

聚合有利地进行至转化完全。其中对于含二烯烃的单体达到的最大温度通常保持低于 150℃。对于无二烯烃的单体温度至多 300℃，优选不高于 250℃是有利的。

本发明加入的以至少二价形式存在的元素的有机金属化合物使反应速率明显降低或温度升高，而对聚合物性能无不利影响；因此，一方面可在更长时间内分配释放的聚合热，并在连续方法中调节时间，或（例如）在管式反应器中调节局部温度分布。例如，可确保的是，对于高初始单体浓度不出现高温，而另一方面可在最终出现的高温下，例如以更高的转化率实现在高空时收率下的平稳聚合。在该方法中不会出现壁沉积物。

本发明方法可制备残余单体含量低于 50 ppm、环二聚体和三聚体含量低于 1000 ppm、不均匀性 M_w/M_n 大于 1.5 和熔体体积指数 $MVI_{200^\circ\text{C}/5\text{kg}}$ 大于 4 g/10 min 的新苯乙烯聚合物。因此，本发明进一步涉及具有上述性能的苯乙烯(均)聚物。

目标产品可为均聚物或共聚物和其混合物。优选的产品为聚苯乙烯和苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。还可以使用本发明方法制备高冲击性聚苯乙烯(HIPS)，其中使用的橡胶可为聚丁二烯或苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。

尽管本发明方法还可不连续（间歇）进行，然而，正如本文开始时指出的，本发明的真正目的是在高温下进行连续聚合，对于该目的，下面详细描述的各种方法都是合适的。

可在高单体浓度下进行的、操作上特别经济的、同时可制备具有低残余单体含量的聚合物并可确保可靠控制聚合速率和温度分布的一种方法，包括在非等温条件和无反混下—优选在管式反应器或管束反应器中进行连续聚合至完全转化。其中反应器出口温度通常不超过 300℃。最终温度优选至多 250℃。若需要特别低的残余单体含量，则应不超过该温度。在很多情况下，温度至多 200℃就足够了。在所述温度下，浓溶液或甚至熔体的粘度应足够低以确保其在无机械损害下输送、循环和最终卸出。在一个实施方案中，聚合在非等温条件和基本上不反混下进行，在反应器出口处达到的温度为至少 100℃。

本发明方法可在任何耐压-和耐热的管式反应器中进行，并根据选取的引发剂浓度获得具有高或低分子量的聚合物。合适反应器的例子是有或无内部部件的管式反应器或管束反应器。内部部件可为静止或可移动的内部部件。可将所有单体加入反应器入口；然而，本发明方法还可进行变化：其中某些单体可在下游点，例如在共聚期间加入，特别是若一个接一个地加入多个嵌段，则该方法可按非常直接的方式进行。

起始混合物的温度（即在反应器入口处的温度）有利地不大于 80℃；优选初始温度至多 30℃，例如 0 至 30℃。在反应段中温度分布当然取决于该段的几何结构。可方便地通过选取多价烷基金属化合物的量进行设定的初步试验，这样在反应器出口或实现完全转化后达到所需的温度。这可在合适的时间内基本上达到完全转化。停留时间为（例如）0.1 至 1.5 小时，优选不大于 1.2 小时。

在管式反应器中聚合可在无溶剂下进行，即使用单体作为唯一溶剂，因为聚合基本上在出现高熔融温度时完成。然而，若要在不升高温度下获得低粘度的产品熔体，则推荐使用少量用于阴离子聚合的一种溶剂。因此，单体浓度应有利地为 90 至 100 wt %。

本发明特别适合产品变化的一个有利实施方案包括在反混反应器中进行反应，其中将新聚合引发剂和/或速率调节剂与单体一起或分别恒定加入反应器。

在反混反应器中连续聚合的特别优点是获得较宽的分子量分布，

它对于产品很多性能之间的平衡通常是合适的。

反混反应器的一个例子是连续搅拌罐反应器 (CSTR)。

通过在等温条件下进行反应有利地确保稳定态条件。

本发明方法在反混反应空间中的一个实施方案通常在搅拌反应器或环形反应器中进行, 即在该反应空间中反混借助按无序或有序方式循环的产品流进行, 同时将新反应物恒定加入反应空间中, 并将已或多或少反应的反应物从反应空间中输出。还可以使用一个以上的反混元件进行组合, 例如串连搅拌反应器。反应器有利地具有如此程度的压力设计, 即它们必须耐反应物和助剂的蒸汽压。另一方面, 与大多数聚合反应不同, 反应不特别由压力促进。合适的反应器设置有保持液体运动的常规输送设备, 即搅拌器或螺旋桨, 同时它们或设置有静止或可运动的内部部件, 或无内部部件。

反应温度应在反应期应保持恒定, 但不超过 300℃, 优选 250℃, 特别优选 200℃ (对于苯乙烯单体)。若使用二烯烃单体, 则反应有利地在最高 150℃ 下进行。若选取串连搅拌反应器或具有相同作用的其它设备, 则温度通常可变化, 例如在后面的反应空间中升高。

在连续反混反应器中理论上不能完全转化。然而, 例如在循环反应器中, 通过合适选取方法参数、例如循环比或停留时间可达到基本上定量转化; 例如转化率高达 95%, 优选高达 90%, 特别优选高达 80% 是有利的。

聚合可在本身无溶剂下, 即使用单体作为唯一溶剂进行。然而, 单体和溶剂的初始浓度有利地应这样选取, 即以相应的转化率获得至多 90%, 优选 80%, 特别优选至多 70% 的固含量。根据选取的反应器类型, 有时设定固含量仅 30-50%, 以保持反应混合物合适运动。为除去溶剂和/或残余单体 (对于不完全转化), 随后将混合物加入合适的脱气设备中。为促进脱气, 还可使产品简单地升至高温, 例如高达 350℃。在此情况下, 即使从一开始就已避免完全转化, 也能获得具有低残余单体和低聚物含量的产品。

若本发明方法在至少两个反应段进行, 则获得另一可能的方法变

化。

第一个反应段起到预聚作用，并为具有热交换器的反混单元形式。该反应段可设置成搅拌反应器或具有或无静止混合器的循环反应器。若需要，还可细分为例如串连搅拌反应器形式。特别是若反应器物料粘度相当高，则液压循环反应器（即完全充满液体的反应器）是有利的。所需的转化率取决于可处理的反应混合物的粘度，通常尽可能选取高一些，这样在后面的第二个反应段中达到完全转化的停留时间尽可能短、最高温度尽可能低，如此不会出现明显损害或解聚。在第一反应段中的反应有利地持续进行至转化率 20 至 80 wt%，优选 40 至 60 wt%。第一反应段中的聚合温度为 20 至 150℃，优选 40 至 120℃，特别优选 60 至 100℃。

第一反应段中的停留时间为（例如）0.05 至 5 小时，停留时间至少 0.3 小时是优选的。聚合热可通过例如蒸发冷却（若使用搅拌反应器）和经器壁（对于循环反应器）散发。

单体、引发剂和延迟剂可在一点加入；然而，也可以在另一点（例如下游）加入部分单体、引发剂或延迟剂。这可以例如获得多模态分子量分布。在优选的方法中，将用烃，如正己烷、庚烷、环己烷或石蜡油稀释的引发剂和延迟剂一起加入第一反应段中。若必要，还可使用稳定剂，如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、萘或二苯基亚乙基。按此方式加入的溶剂总量通常应不大于 30%，优选不大于 30%（按单体量计），以使后面的精制尽可能简单。也可以避免使用特定溶剂，即可以使用单体作为所得聚合物的溶剂。若反应在第二个反应段中绝热进行，则避免使用溶剂是有利的。

第二反应段起到使反应完全的作用。为此目的，可使用基本上无反混的耐热耐压反应器。合适的反应器特别为具有或无内部部件的管式反应器或管束反应器。内部部件可为静止或可运动的。还可以使用环形盘反应器或塔反应器。

在管长度内的第二个反应段中的温度分布通常取决于该段的几何形状和在第一段中获得的转化率。可有利地进行设定的初始试验，这

样在第二反应段出口处，即达到完全转化后温度达到 150 至 250℃，但温度应不超过 300℃。这意味着在合适的时间内达到完全转化。实际上，完全转化是指余下不多于 100 ppm 的残余单体，然而若进一步使用存在的脱气设备，转化率低于 99%，例如 95 至 98% 也是合适的。在这些情况下，预期残余单体含量大于 100 ppm。

第二个反应段中的温度分布可按需要通过外部温度控制装置改进。例如，第二个反应段中的反应可在绝热、恒温（通过恒定热流）或等温下进行。冷却或加热第二个反应段中的各反应器部分可建立与反应器几何形状或所需产品性能相匹配的温度分布。可有利地通过绝热方式（即既不加热又不冷却）使第二个反应段中的温度升至末端。这抵消了粘度随转化率升高过度升高，因此基本上完全转化为具有低残余单体含量和低聚物含量的产品。若必要时需要避免在活性链末端被破坏后过多处理，即若立即包装产品，则这是特别重要的。

在本发明方法的一个特殊实施方案中，第二个反应段由一个或多个部分无热交换器的管式反应器组成，若需要，可使用串联连接的多个管式反应器。

特别有利的是，在无热交换器的管式反应器中连续聚合至反应完全，其中在第一个反应段中连续聚合至转化率至少 40%。

在第二个反应段中的停留时间例如为 0.05 至 1 小时。停留时间不超过 0.3 小时是优选的。反应通常在高达 10 巴，必要时甚至高达 100 巴的合适压力下进行。

本发明方法可由乙烯基芳族单体获得残余单体含量低于 500 ppm，环二聚体和三聚体含量低于 1000 ppm，分子量分布 M_w/M_n 低于 1.5，溶体体积指数 $MVI_{200^\circ C/5\text{ kg}}$ 大于 4 g/10min 的聚合物。通过合适的方法步骤，可实现残余单体含量低于 250 ppm，或甚至低于 100 ppm。

这些聚合物特别适合生产纤维、薄膜和模制品。它们可按已知方式与助剂和填料或其它聚合物混合（得到共混物）。在一特殊实施方案中，将本发明的方法产品按已知方式通过加入橡胶聚合物产品进行抗冲击改性。

使用管式反应器的实施例

实施例 1.1

将进入温度 60℃ 的传热介质同向输入内径 29.7 mm 和长度 2100 mm, 设计压力至多 100 巴和温度至多 350℃ 的双夹套管式反应器中。在反应器反应段内均匀设置三个热电偶。经三个泵连续加入各自温度 5℃ 的 10 l/h 苯乙烯和 1.1 l/h 乙苯, 及 10 g 仲丁基锂和 40 g (n-Bu)₂Mg/l 的 115 ml/h 相应预冷却乙苯溶液。

在反应器末端, 用 HPLC 泵将甲醇在乙苯中的浓度 20 wt% 的 100 ml/h 溶液加入反应混合物中, 并将该混合物在装有静止混合器的下游管部分均化。反应器末端的温度为 205℃, 为系统中出现的最高温度, 将玻璃透明无色聚合物熔体经蝶型阀释放入保持 20 毫巴压力的脱气釜内, 经螺杆泵卸出、挤压并造粒。残余单体含量低于 10 ppm, 聚合物的空时收率为约 6.2 [kg·l⁻¹·h⁻¹]。所得产品的分子量 M_n 低于 104,000, 不均匀性 M_w/M_n 为 1.29。

实施例 1.2

可按如下方法将实施例 1 的方法改为基本上无溶剂的方法: 将温度 5℃ 的 10 l/h 苯乙烯及 5 g 仲丁基锂和 55 g (n-Bu)₂Mg/l 的 170 ml/h 乙苯溶液 (已冷却至 5℃) 经两个泵分别连续加入反应器中。测定反应器末端温度为 226℃, 为系统中出现的最高温度。

将反应产物按所述方式精制。残余单体含量为 18 ppm, 聚合物的空时收率为约 9.3 [kg·l⁻¹·h⁻¹]。所得产品的分子量 M_n 为 149,000, 不均匀性 M_w/M_n 为 1.37。

实施例 1.3

按上述方式, 将温度 5℃ 的 15 l/h 苯乙烯及 10 g 正丁基锂和 80 g Et₂Zn/l 的 170 ml/h 乙苯溶液 (已冷却至 5℃) 加入反应器中。测定

反应器末端温度为 234℃。聚合物的空时收率为约 9.3 [kg·l⁻¹·h⁻¹]。残余单体含量为 23 ppm。所得产品的分子量 M_w 为 205,000，不均匀性 M_w/M_n 为 1.5。

将该反应产品按上述方式挤出和造粒。

对比实验 1.1

如上所述，将 10 l/h 苯乙烯、1.1 l/h 乙苯和 115 ml/h 浓度 12% 的仲丁基锂溶液进行处理，在反应器中心最早达到的最高温度为 266℃。

按如上所述进行反应和精制，得到残余单体含量 132 ppm 的产品。所得产品的分子量 M_w 为 163,500，不均匀性 M_w/M_n 为 1.67。与实施例 1.1 - 1.3 的产品对比，GPC 分析显示存在明显量的低分子量聚合物、环二聚体和三聚体。

对比实验 1.2

如上所述，将 15 l/h 苯乙烯和 170 ml/h 浓度 12% 的仲丁基锂溶液进行处理，在反应器中心最早达到的温度为 285℃。未研究在反应器中是否还能够达到更高的温度。

按如上所述进行反应和精制，得到残余单体含量 185 ppm 的产品。所得产品的分子量 M_w 为 229,000，不均匀性 M_w/M_n 为 2.1，并存在明显量的低分子量聚合物、环二聚体和三聚体。

使用搅拌反应器的实施例

实施例 2.1

使用的搅拌反应器的体积为 2 l。所用的搅拌器为标准桨叶搅拌器。在该双夹套反应器的夹套中充入传热介质，该介质确保按等温方式进行。将传热介质通过夹套和恒温器。温度由两个热电偶直接在传热介质中测量并可随恒温器精确变化。反应器设计压力 60 巴并在保护

气体下工作。

将 1.5 l/h 苯乙烯加入反应器中，与此同时，将作为引发剂的 0.43 mmol/h 仲丁基锂（1M，在环己烷中）和作为延迟剂的 8.57 mmol/h 二丁基镁（1M，在庚烷中）的混合物以溶液形式经静态混合器加入反应器中。聚合温度设定为 105℃。约 3 小时后，达到稳定状态，其中固含量（约 30%）不再变化。将该粘性溶液连续卸出，与相对于延迟剂/引发剂化学计量的异丙醇混合，并在脱气单元中在 10 毫巴下处理。将该熔体用齿轮泵卸出，强制通过模头并进行造粒。产品为无色透明的。通过 GPC 测定，其分子量分布在 74,000 g/mol 时具有最大值， M_w/M_n 比例为 2.41。聚合物的空时收率为约 200 [g.l⁻¹.h⁻¹]。

实施例 2.2

方法与实施例 2.1 中的类似。将 1 l/h 苯乙烯、0.073 mmol/h 仲丁基锂（1M，在己烷中）和 5.9 mmol/h 二丁基镁（1M，在己烷中）加入反应器中。聚合温度设定为 120℃。

达到约 40% 的稳定态固含量。产品为无色透明的。通过 GPC 测定，其分子量分布在 82,000 g/mol 时具有最大值， M_w/M_n 比例为 2.52。聚合物的空时收率为约 180 [g.l⁻¹.h⁻¹]。

实施例 2.3

方法与实施例 2.1 中的类似。将 1 l/h 苯乙烯、9.0 mmol/h 仲丁基锂（1M，在环己烷中）和 7.65 mmol/h 三异丁基铝（1M，在己烷中）加入反应器中。聚合温度设定为 75℃。达到约 60% 的稳定态固含量。产品为无色透明的。通过 GPC 测定，其分子量分布在 97,000 g/mol 时具有最大值， M_w/M_n 比例为 2.35。聚合物的空时收率为约 270 [g.l⁻¹.h⁻¹]。

实施例 2.4

方法与实施例 2.1 中的类似。将 1 l/h 苯乙烯、9.0 mmol/h 仲丁基锂（1M，在环己烷中）和 7.20 mmol/h 氢化二异丁基铝（1M，在己烷中）加入 91℃ 的反应器中。达到约 75% 的稳定态固含量。产品为无色透明的。通过 GPC 测定，其分子量分布在 122,000 g/mol 时具有最大值， M_w/M_n 比例为 2.62。聚合物的空时收率为约 340 [g.l⁻¹.h⁻¹]。

实施例 2.5

方法与实施例 2.1 中的类似。将 1 l/h 苯乙烯、9.0 mmol/h 仲丁基锂（1M，在环己烷中）和 45 mmol/h 三己基铝（1M，在庚烷中）加入 79℃ 的反应器中。

达到约 50% 的稳定态固含量。产品为无色透明的。通过 GPC 测定，其分子量分布在 89,000 g/mol 时具有最大值， M_w/M_n 比例为 2.27。聚合物的空时收率为约 230 [g.l⁻¹.h⁻¹]。

实施例 2.6

将 1 kg/h 苯乙烯、及另外 19 g/h 0.54 g 仲丁基锂（1.6 M，在环己烷中）、5.2 g 二丁基镁（1M，在庚烷中）和 13.3 g 环己烷的溶液在保护气体下以 70% 的填充量连续加入装有桨叶搅拌器、热电偶、入口和在氮气下工作的设备的双夹套 3 l 搅拌反应器中。温度保持在 95℃，反应混合物的固含量在稳定态时达到 45%。

将产品用齿轮泵连续卸出并按实施例 2.1 的描述精制。得到透明、无色珠粒。通过 GPC 测定，其分子量分布在 110,000 g/mol 时具有最大值， M_w/M_n 比例为 2.63。聚合物的空时收率为约 215 [g.l⁻¹.h⁻¹]。

实施例 2.7

按实施例 2.6 所述，将 750 g/h 苯乙烯、及另外 19 g/h 0.27 g 正丁基锂（1.4 M，在环己烷中）、5.7 g 二丁基镁（1M，在己烷中）和 13.6 g 环己烷的溶液连续加入反应器中。温度保持在 120℃，反应混合物的固含量在稳定态时达到 85%。

将产品用齿轮泵连续卸出并按实施例 2.1 的描述精制。得到透明、无色珠粒。通过 GPC 测定，其分子量分布在 102,000 g/mol 时具有最大值， M_w/M_n 比例为 2.91。聚合物的空时收率为约 300 [g.l⁻¹.h⁻¹]。

为进一步研究反混反应器的性能，进行一些间歇聚合试验。

实施例 2.8

将 5000 g 苯乙烯加入 10 l 搅拌反应器中并加热至 70℃。在此温度下加入包括 0.7 ml 1.6 M 仲丁基锂环己烷溶液和 22 ml 1M 二丁基镁正己烷溶液的预混催化剂溶液。然后将温度升至 120℃，并将该体系在此温度下保持 5 h。此时，反应混合物的固含量为 76%。用相对于延迟剂/引发剂化学计量的异丙醇终止反应，并将该混合物在 8 毫巴下脱气，用齿轮泵卸出并造粒。获得透明、无色珠粒，通过 GPC 测定，其分子量 M_n 为 85,000 g/mol， M_w/M_n 分布宽度为 1.79。

实施例 2.9

方法与实施例 2.8 中的类似。20 小时后，反应混合物的固含量为 96%。获得的珠粒的 M_n 为 138,000 g/mol， M_w/M_n 分布宽度为 1.92。

实施例 2.10

将 600 g 苯乙烯加入 1 l 搅拌反应器中，并加入 0.12 ml 1.4 M 仲丁基锂环己烷溶液和 8.1 ml 1M 二丁基镁正己烷溶液。将该混合物加热至 150℃，9 分钟后，将反应用 2 ml 乙醇终止，得到固含量 51% 的透明粘性溶液。将该反应混合物在 8 毫巴下脱气，用齿轮泵卸出并造粒。获得透明、无色珠粒，通过 GPC 测定，其分子量 M_n 为 28,000 g/mol， M_w/M_n 分布宽度为 1.64。

实施例 2.11

用泵将 45 l 环己烷和 3 kg 苯乙烯加入装有器壁冷却和另一外部热交换器（管束热交换器）的 100 l 反应器中，滴加入浓度 12% 的仲丁基锂己烷溶液直至保持淡红色，并将该混合物加热至 40℃。然后加入 140 ml 总浓度 12% 的 1 重量份仲丁基锂和 4 重量份二丁基镁的混合物的己烷溶液。温度保持 40℃。然后加入 14 g 丁二烯和 3 kg 苯乙烯的混合物。在这些条件下，将温度在 30 分钟内升至 53℃。获得的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的撕裂强度为 24 MPa（按 DIN 53455 拉伸试验测定）。测得分子量 M_w 为 125,000，不均匀性 M_w/M_n 为 1.15。

对比实验 2.1

方法与实施例 2.11 中的类似，但不使用二丁基镁。所用的设备不阻止温度快速升高。尽管进行冷却，但温度在 12 分钟内达到 79℃。加入丁二烯/苯乙烯混合物后，温度在 12 分钟内升至 139℃。获得的嵌段共聚物的撕裂强度为 16 MPa（按 DIN 53455 拉伸试验测定），表明某些活性链已被高温终止。测得分子量 M_w 为 145,000，不均匀性 M_w/M_n 为 1.82。

对比实验 2.2

方法与实施例 2.11 类似，但单体或聚合物被更显著稀释：开始时加入 60 l 环己烷和 1.5 kg 苯乙烯，但不使用二丁基镁。使用 70 ml 浓度 12% 的丁基锂溶液。开始时，未观察到温度明显升高。尽管进行冷却，但温度在 12 分钟内达到 49℃。加入 7 kg 丁二烯和 1.5 kg 苯乙烯后，温度在 22 分钟内升至 71℃。获得的嵌段共聚物的撕裂强度为 23 MPa（按 DIN 53455 拉伸试验测定）。测得分子量 M_w 为 131,000，不均匀性 M_w/M_n 为 1.48。

将反混与不反混反应器组合的方法

实施例 3.1 至 3.6 (结果概列于表 1 中)

实验装置由可加热和冷却的带有桨叶搅拌器的设计压力 40 巴的 3.5 l 搅拌反应器和内径 10 mm、长度 4000 mm (反应器体积 0.314 l)、设计压力 100 巴的下游双夹套管式反应器组成。搅拌反应器具有两个，管式反应器具有 3 个在反应段均匀分布的热电偶。两个反应器通过可加热的齿轮泵连接。

开始时首先填充搅拌反应器 (填充量为 1.5 l)，开始聚合，当达到设定转化率 (固含量) 时，与管式反应器连接，以达到连续操作的稳定态。

将停留时间 1 小时所需的苯乙烯量，即 1.5 l/h 经泵连续加入，并将在保护气体下新制备的 1M 仲丁基锂环己烷溶液和二丁基镁庚烷溶液按比例 1:5 (对于实施例 1: 相当于分别为 1.2 和 6 mol/小时) 的混合物通过另一个泵连续加入预热至 50℃ 的搅拌反应器中，并将该混合物在物料温度 50℃ 下聚合至转化率 40% (固含量)。一旦达到所需转化率后，将相应量加入管式反应器中并在不散热下聚合至完全。在反应器末端测得的温度为系统中出现的最高温度，在每一情况下为 180℃，在管式反应器中的停留时间为 10 分钟。将反应产品经蝶型阀释放入保持 20 毫巴的釜中。将玻璃透明的无色聚合物熔体用齿轮泵经模头卸出，挤出并造粒。

用气相色谱测定残余单体量，用凝胶渗透色谱测定分子量比 M_w/M_n (聚苯乙烯标准物；柱物质交联聚苯乙烯；溶剂 THF)。熔体体积指数 $MVI_{200^\circ C/5 kg}$ 按照 DIN 53735 测定。

空时收率，按整个反应器的体积 (预反应器的填充体积 + 管式反应器的体积) 计为约 $0.8 [kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}]$ 。

对比实验 C3.1

仅使用搅拌反应器。在 30℃ 下投入 1.5 l 苯乙烯和 7.2 mmol 仲丁基锂 (1M，在环己烷中)。温度在 1 分钟内升至 282℃。已精制的

聚合物具有残余单体含量 580 ppm。

对比实验 C3.2

重复对比实验 3.1，但不使用二丁基镁作为延迟剂，使用稀单体溶液。为此，将 0.3 l/h 苯乙烯在 1.2 l/h 乙苯中的溶液和 1.42 mmol/h 仲丁基锂（1M，在环己烷中）加入搅拌反应器中。

表 1

		实施例/对比实验							
		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	C3.1	C3.2
苯乙烯	[l/h]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.3
乙苯	[l/h]	-	-	-	-	-	-	-	1.2
仲丁基锂	[mmol/h]	1.2	0.9	0.66	7.2	4.32	7.2	7.2	1.42
二丁基镁	[mmol/h]	6.0	6.3	6.6	-	2.88	-	-	-
三异丁基铝	[mmol/h]	-	-	-	4.32	1.72	6.5	-	-
在搅拌反应器 [°C]		50	80	120	70	50	130	(282)	80
中(管式反应器入口)的温度									
残余单体含量	[ppm]	10	13	13	11	10	12	580	18
空时收率	[kg. l ⁻¹ . h ⁻¹]		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	-	0.16
M _w /M _n	-	3.1	2.9	3.5	3.1	2.9	3.3	-	1.08
MVI _{200°C/5 kg}	[g/10 min]	6	5.9	6.3	6.1	5.9	6.2	-	2.6

对比实验 C3.1 和 C3.2 显示，在用于实施本发明实施例的装置中，不使用延迟剂如二丁基镁或三丁基铝的反应要么（不稀释）不可控制（C 3.1），或经相应稀释后仅允许低的空时收率。本发明实施例 3.1 和 3.6 除了明显较高空时收率和明显较高的熔体体积指数 MVI 外，生产的聚合物还具有明显较宽的分子量分布。

本发明引发剂混合物的实施例

实施例概列于表 2-5 中，在装配的在保护气体下工作的真空设备中，将 20 g 苯乙烯和相应量的烷基金属化合物在低温下输入玻璃安瓿中，熔化并充分混合。将安瓿浸入规定温度的加热浴中，经规定的时间后，在每一情况下达到完全转化。通过基于使用的仲丁基锂量的理论数均分子量与 GPC 实际测定的数均分子量的比值测定有效引发剂浓度 $C_{[Li]}$ 。

表 2: 二丁基镁 (DBM) 作为延迟剂

	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4
DBM[mhm]*	11	15	20	40
仲丁基锂[mhm]*	1	1	1	1
温度[℃]	75	90	120	150
时间[h]	1	1	1	1
$C_{[Li]}$	2	2.5	3	3

*mhm= mmol 每 100 g 苯乙烯

表 3: 三异丁基铝 (TIBA) 作为延迟剂

	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4
TIBA[mhm]*	0.9	0.95	0.95	0.97
仲丁基锂[mhm]*	1	1	1	1
温度[℃]	150	165	180	200
时间[h]	1	0.8	0.4	0.2
$C_{[Li]}$	2	2	2	2

*mhm= mmol 每 100 g 苯乙烯

表 4: 三正己基铝 (THA) 作为延迟剂

	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4
THA[mhm]*	10	12	15	18
仲丁基锂[mhm]*	1	1	1	1
温度[℃]	80	100	120	150
时间[h]	2	1.4	0.8	0.3
C _[Li]	1	1	1.5	2

*mhm= mmol 每 100 g 苯乙烯

表 5: 二丁基锌 (DBZ) 作为延迟剂

	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4
DBZ[mhm]*	11	14	17	20
仲丁基锂[mhm]*	1	1	1	1
温度[℃]	80	100	130	150
时间[h]	1	1	1	1
C _[Li]	2	2.5	3	3

*mhm= mmol 每 100 g 苯乙烯