

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F112/08

C08F 2/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02108526.9

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1229403C

[22] 申请日 2002.3.29 [21] 申请号 02108526.9

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 30 [33] US [31] 09/823,535

[71] 专利权人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 J·M·索萨 B·埃利斯

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

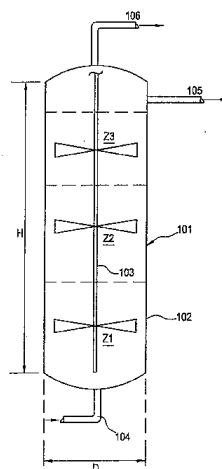
代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 9 页

[54] 发明名称 制造高抗冲击性的单乙烯基芳烃聚合物的方法

[57] 摘要

本发明揭示一种制备含弹性体的单乙烯基芳烃化合物的方法，这种化合物能提供提高了的韧性和强度。 本发明一个具体实施方案公开一种制备高耐冲击聚苯乙烯的方法，其中，含溶解的聚丁二烯橡胶的苯乙烯单体通入有三个反应区的伸长式上流型搅拌反应器，在其中苯乙烯和橡胶发生聚合反应通过转化点，然后排放到至少一个另外的反应器，继续转化为聚合物。



1. 一种连续制备高耐冲击聚苯乙烯的方法，其中，苯乙烯单体在有溶解于其中的弹性体的存在下发生聚合，所述方法具有至少一个连续搅拌釜式反应器，其改进包括使用具有活塞流动特性的伸长式搅拌釜式反应器作为初反应器，所述伸长式搅拌釜式反应器具有高径比超过 2 的反应区，所述伸长式搅拌釜式反应器采用了上流结构。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于是在所述伸长式反应器之前没有设置连续操作的预热器。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于在所述伸长式反应器中的苯乙烯单体/弹性体溶液中引发剂用量至少为 100ppm。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述伸长式反应器的反应区具有 3-4 的高径比。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述搅拌釜式反应器有至少一个可旋转的桨叶搅拌器，能以 60-150 英尺/分钟的周缘速度旋转。

6. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述搅拌釜式反应器有至少一个可旋转的桨叶搅拌器，能以 60-150 英尺/分钟的周缘速度旋转。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述伸长式反应器包括至少三个反应区，底部预转化区，中部转化区和上部热蒸发区。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述伸长式反应器在其上端有除蒸汽管道，与所述上部热蒸发区相连。

9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述方法还包括位于所述伸长式反应器下游的至少一个连续搅拌釜式反应器和至少一个活塞流动型反应器。

10. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于伸长式反应器中固体百分数保持在供给该方法的原料中的所含的弹性体最初含量的 2-3 倍。

11. 一种连续制备弹性体改性的聚苯乙烯的方法，所述方法包括下列步骤：

A. 将所述反应器加热至操作温度之后，将起始的未预热的弹性体和苯乙烯单体原料溶液输入伸长式上流型反应器；

B. 在将原料通入所述反应器同时，向所述原料溶液中加入聚合反应引发剂；

C. 在所述反应器中使所述溶液向上流动，并使所述苯乙烯单体、弹性体和引发剂发生反应，形成其中有苯乙烯-弹性体颗粒的部分聚合的溶液，其中，所述反应步骤推动所述溶液通过转化点；

5 D. 通过以 60-150 英尺/分钟的周缘速度旋转的搅拌桨叶搅拌所述溶液来控制所述反应器中形成的颗粒粒度；

E. 当所述溶液向上运动通过时使所述溶液在所述反应器中继续反应，从而使所述反应显著超过所述转化点；

F. 所述溶液通入第二搅拌反应器，达到使所述溶液进一步转化为弹性体改性的聚苯乙烯，

10 所述反应器的改进包括使用具有活塞流动特性的伸长式搅拌釜式反应器作为初反应器，所述伸长式搅拌釜式反应器具有高径比超过 2 的反应区，所述伸长式搅拌式釜反应器采用了上流结构。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述引发剂是过氧化物引发剂，所述第二搅拌反应器是连续搅拌釜式反应器。

15 13. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述引发剂是过氧化物引发剂，所述第二搅拌反应器是伸长式上流型反应器。

制造高抗冲击性的单乙烯基芳烃聚合物的方法

5 发明领域

本发明涉及一种连续制造弹性体改性的高抗冲击性的单乙烯基芳烃聚合物的方法。

发明背景

10 本发明涉及一种连续制造弹性体改性的单乙烯基芳烃聚合物如高抗冲击性的聚苯乙烯(HIPS)的方法,具体揭示了经济有效地制备 HIPS 的方法和设备,该方法使用一种独特的初级反应器设计代替常规的预转化反应器(PIR),能更好控制温度和改进对最终产物的橡胶粒度(RPS)的控制。

连续制备 HIPS 材料的方法包括在溶解的橡胶存在下聚合苯乙烯单体。聚苯乙烯最初在均相橡胶溶液中由苯乙烯单体形成。制造 HIPS 中通常使用的橡胶类型
15 包括聚丁二烯(PB)、丁苯橡胶(SBR)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶(SBS)。目前,制造 HIPS 材料的方法大多数一般在开始的制备过程中使用两个连续搅拌釜式反应器(CSTR),以控制弹性体和苯乙烯颗粒的接枝,以及控制材料的 RPS 特性。揭示使用 CSTR 反应器的现有技术一个例子是美国专利 4,567,232(Echte)。

20 揭示连续制造 HIPS 的另一个专利是授予 Sosa 等人的美国专利 4,777,210(是在上述 Echte 专利基础上的改进),此专利的说明书参考结合于此。在 Sosa 专利中,第一个 CSTR 特点是该过程的 PIR 部分,该 CSTR 在使反应液保持在橡胶/苯乙烯转化点之前,即反应溶液从橡胶/苯乙烯单体母体中的聚苯乙烯颗粒转变为聚苯乙烯母体中的橡胶颗粒之点之前的条件下操作。Sosa 专利揭示了在第二个 CSTR
25 中达到该过程的转化点。Sosa 专利揭示确定转化点的关键因素是反应溶液的粘度。

揭示制造 HIPS 材料的其他相关专利包括公开号为 0254304B1 欧洲专利(发明人为 Morita 等人,于 1987 年 7 月 22 日提出申请)说明书。此专利涉及控制 RPS,使之具有窄的分布。使用包含静态混合器的多级管式反应器可达到这一要求。

30 美国专利 5,194,525(Miura 等人)公开一种连续制造用于注塑目的的聚苯乙烯的方法,由苯乙烯单体和可聚合的不饱和脂肪酸制备,使用在其内部有固定的

多个混合部件的管式反应器。

美国专利 4, 521, 569 (Bubeck 等人) 揭示制造改进了抗应力断裂的 HIPS 材料, 其中, 使用脂族烃而不是芳烃或脂环烃作为聚合反应溶剂, 聚合聚苯乙烯。其他揭示制造 HIPS 的专利包括美国专利 3, 658, 946 (Bronster) 和

5 4, 144, 204 (Mittnacht 等人)。

1990 年 5 月 23 日申请, 转让给 Montedipe S. R. l. 的欧洲专利申请 0400479 公开一种制造 HIPS 的方法, 当聚合单乙烯基芳烃单体与橡胶、一种乙烯基-氰化物共聚单体和稀释剂时, 使用向下流动构型的有反应区的活塞流动式反应器。

10 转让给 Novacor Chemicals (International) S. A. of Fribour Switzerland 的 Cantrill 和 Doyle 的两个专利, 美国专利 5, 551, 859 和加拿大专利 2, 316, 655 公开一种上包含分散在树脂相的橡胶类组合颗粒的部分稳定聚合的浆料转变为亚稳定的浆料, 其中, 通过使该稳定浆料受到压力下的高剪切力, 橡胶类组合物和树脂相为共连续。

15 上述制造 HIPS 材料的方法的现有技术中存在的一个严重问题涉及在第一反应器中控制接枝和 RPS 分布的能力。现有技术方法一般都使用 PIR 型反应器来控制这些性能。由于为保持低的转化率而使第一反应器中的反应进行得如此缓慢, 因而反应热量不足以维持反应, 必须使用预热器在溶液中加入热量, 以保持良好的温度控制。在使用原料溶液中的弹性体含量小于 5% (重量) 的 HIPS
20 制备方法尤其是这样。

通过预热器加入热量在常规方法中引起另一个问题。现有技术过程设计中的这一问题是许多设计必须在第二反应器中的一个使用内部热交换管, 以便从该反应器中除去由预热器最初在反应中投入的热量而导致的过量反应热。

25 本发明通过提供一种解决这些问题的方法, 该方法大大减少在聚合过程中对预热器和内部管式热交换器的需要, 并在大多数情况下不需要这些设备。

发明概述

本发明通过用高径比 (H/D) 比常规 PIR 型反应器大得多的较长和较窄的搅拌式反应器代替常规 CSTR 型第一反应器作为预转化阶段反应器。

30 本发明提供了一种连续制备高耐冲击聚苯乙烯的方法, 其中, 苯乙烯单体在有溶解于其中的弹性体的存在下发生聚合, 所述方法具有至少一个连续搅拌釜式反应器, 其改进包括使用具有活塞流动特性的伸长式搅拌釜式反应器作为

初反应器，所述伸长式搅拌釜式反应器具有高径比约超过 2 的反应区。

在本发明的一个优选实例中，在所述伸长式反应器中的苯乙烯单体/弹性体溶液中引发剂用量至少为 100ppm。

在本发明的另一个优选实例中，所述方法还包括位于所述伸长式反应器下游的至少一个连续搅拌釜式反应器和至少一个活塞流动型反应器。

在本发明的另一个优选实例中，所述伸长式反应器中固体百分数保持在供给该方法的原料中的所含的弹性体最初含量的约 2-3 倍。

附图简述

10 图 1 是本发明伸长式上流型反应器的侧视图。

图 2 是说明在相同的溶胀指数下比较时, 对与常规 HIPS 的 CSTR 反应器中相同的百分数相比较, 本发明用于各种百分数的橡胶反应的凝胶与橡胶比值(G/R)的曲线。

图 3 说明使用不同类型的聚合反应引发剂时用于不同反应器动作的列表说明的条件。

图 4 是使用透射式电子显微镜(TEM)法拍摄的显微照相, 说明要求的橡胶粒度分布和形态。

图 5 和图 6 是在使用常规 CSTR/CSTR 反应器排列的中试设备制备的 HIPS 样品的 TEM 显微照相。

图 7 和图 8 是在本发明设计的伸长式上流式实验室反应器中制备的 HIPS 样品的 TEM 显微照相。

图 9-15 是在一组使用 EUR 反应器和有不同聚合反应引发剂的 CSTR 反应器的实验室反应器中制备的 HIPS 样品的 TEM 显微照相。

15 较好实施方案的详细描述

大多数制备 HIPS 材料的方法中, 一般在过程的最初阶段至少有两个 CSTR 反应器。每个反应器都彼此相似。这些反应器包括其中有一组沿容器的中心纵轴旋转设置的搅拌浆叶的容器。常规的 CSTR 容器的圆柱形反应部分的垂直长度或高度等于或略大于容器的侧面直径(lateral diameter), 其高径(H/D)比一般不超过约 1.5。

在上述供参考的 Sosa 专利中, 两个最初 CSTR 容器由一个预转化反应器和一个转化反应器组成。在传统的 HIPS 方法中, 由于需要控制第一或预转化反应器低的转化率, 产生的聚合反应热量不足以维持该反应, 必须在第一 CSTR 反应器之前使用预热器在橡胶/苯乙烯单体原料中加入热量。

25 本发明不需要预热器, 并用有 H/D 比为 3-4 的反应室的伸长式上流型反应器(EUR)代替常规的预转化 CSTR 反应器, 显著提高了生产率。虽然 EUR 和 CSTR 一样仍是搅拌型反应器, 但其设计在一些方面作用象活塞流动型反应器(PER)那样动作, 其中的一个用于 Sosa 专利中两个最初 CSTR 反应器的下游。然而, EUR 并不是活塞流动型反应器, 而是搅拌型反应器。在反应器设计领域有经验的技术人员
30 会认识到, 对一级和二级反应, 三个至四个 CSTR 型反应器串联可接近约 85-90% 的活塞流动型反应器的性能。使用 6-10 个串联的 CSTR 型反应器可使性能提高至

活塞流动型反应器的约 95%。因此, 增加更多的串联 CSTR 导致减少的回流 (return); (J. Butt, 反应动力学和反应器设计, Prentice Hall 1980)。通过适当选择径向流动叶轮, EUR 可模拟高达 3-5 个串联的 CSTR 型反应器。而且, EUR 可取代第二个 CSTR 型反应器, 两个串联的 EUR 代替了两个或多个 CSTR 型反应器, 5 或一个 EUR 和一个或多个 CSTR 反应器。通过向第一 EUR 反应器增加第二个 EUR, 该方法能更好模拟活塞流动型反应器的性能, 只要在该方法中也加入适当的混合和冷却。本发明人还相信, 本发明 EUR 的概念也可应用于共聚物或其他弹性体韧化的塑料的聚合反应。

附图中, 起始的反应器标为 101, 包括一窄高的反应器容器 102, 该反应器 10 较好为圆柱体形, 轴向高度标为 H, 直径标为 D。在一个较好的实施方案中, H/D 比为 3.0。浆叶系统 103 位于沿中心垂直轴, 对反应溶液的橡胶组分和苯乙烯组分提供剪切和混合, 防止形成的凝胶颗粒聚集。尽管未示出, 在 EUR 容器周围可提供包括热油夹套或电加热部件的加热器系统, 在该方法的最初操作之前仅使容器升温至操作条件。一旦反应过程进入稳定状态, 关闭加热系统, 该过程继续进行 15 时不再需要此加热系统。

进口管 104 位于反应器 101 底部, 向反应器底部提供原料。在顶部, 从反应器顶部伸出排放管 105, 可使部分聚合的 HIPS 和未聚合的反应物排出。蒸汽回收管 106 也在该反应器 101 的顶部, 回收在该反应器的上部产生的蒸汽, 下面将详细描述之。

20 确定 EUR 容器的长度, 使该容器对 HIPS 反应的不同阶段进行分区。附图中第一区域标为 Z1, 在该区域开始聚合反应并产生反应热。中间区域 Z2 是转化区, 在此反应物发生相转变; 在顶部区域 Z3 中反应流体的固体含量显著提高。还在顶部区域通过未反应的苯乙烯单体和其它轻组分的蒸发, 产生的蒸汽则经回收、冷凝和通过回收管 106 循环至冷凝器(未图示), 从而在顶部区域除去过量的反应热 25 量。一个较好实施方案中, EUR 反应器的总体积约和第二个常规 CSTR 反应器的体积相同, 第二反应器直接在 EUR 反应器的下游, 通过管道 105 接受其产物。

在典型的操作中, 原料包含其中溶解有弹性体例如聚丁二烯橡胶(如标为 “Diene 55”, 由 Firestone Tire & Rubber Co. 制造)的苯乙烯单体溶液, 将该原料和引发剂如表 1 列出的那些一起通过进料管 104 进入 EUR 101 的 Z1 区。如前面所述, 使用起始的暂时加热源如热油或电加热部件使反应器达到操作条件, 然后, 除去加热源。搅拌浆叶 103 在溶液中以约 60-150 英尺/分钟周缘速度旋转, 30

向溶液提供剪切，防止在该反应器中形成的凝胶颗粒的聚集。

表 1

制备 HIPS 中使用的过氧化物和其它引发剂

商品名	化学名称	温度(°C)	
		1 小时 半衰期	10 小时 半衰期
Lupersol 531	1,1-二(叔戊基过氧)环己烷	112	93
Lupersol 231	1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基-环己烷	115	96
Lupersol TAEC	00-叔戊基-0-(2-乙基己基单过氧)碳酸酯	117	99
Lupersol TBIC	00-叔丁基-0-异丙基单过氧碳酸酯	118	99
Lupersol TBEC	00-叔丁基-0-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯	121	100
Trigonox 17	N-丁基-4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯	121	102
Lupersol 233	3,3-二(叔丁基过氧)丁酸乙酯	134	114
AIBN	2,2-偶氮二(异丁腈)	82	64

5 可从 Akzo Nobel, 300 South Riverside Rd., Chicago, IL; ATOFINA Chemicals, Market Street, Philadelphia, Pa. 和 Aztec Peroxides, Inc., 7600 West Tidwell, Houston, Texas 购得。NDM 是正癸基硫醇，一种链转移剂。

由于存在聚合反应引发剂，苯乙烯单体的聚合反应开始在反应器 101 的 Z1 区迅速发生。这会产生足够的热量，使聚合反应随溶液在该反应器内向上运动达到转化阶段。在通过 Z2 过程中，溶液达到转化，成为橡胶颗粒在苯乙烯基体和聚
10 苯乙烯混合物中的溶液。

随溶液通过 Z3 区，由于更多的苯乙烯单体在橡胶颗粒周围和内部聚合使混合物的固体百分数增加。此时，Z3 区的反应热量足以蒸发溶液中的轻组分，如苯乙烯和乙苯以及引发剂的副产物，这些蒸发的产物当它们通过管道 106 从反应器
15 除去时用于从该反应器中除去了热量。

在本发明方法的实验室试验中，在 H/D 比为 3 的伸长的上流型反应器中成功地制造了 HIPS 材料，而不需要连续预热器和内部管式热交换器。也达到了要求的 RPS 分布，与较大型的 CSTR 反应器相比，明显提高了反应器的容量。

为比较本发明 EUR 法和常规方法，采用本发明方法和常规方法采集了两组数据。
20 据。在现有中试装置中，精确地按照满负荷操作装置进行常规方法，但规模小得

多。这种中试装置使用一个预热器和一对 CSTR 反应器，随后是将转化率提高的 PFR 型反应器和除去反应热量的蒸汽冷凝器。

在实验室反应器系统进行本发明的方法，该系统采用可和中试装置相比的参数，但为较小规模。图 2 中有来自实验室方法的 EUR 反应器的产物样品的凝胶橡胶比(G/R)随脱挥发份后橡胶百分数变化的曲线(曲线 A)，和来自中试装置的常规 CSTR 型反应器的曲线(曲线 B)，两种反应器中最初橡胶进料量皆为 4%。在脱挥发份后的任何橡胶百分数下，EUR 反应器的 G/R 比明显高于常规的 CSTR 反应器。例如，在 8% 橡胶量，EUR 样品的 G/R 约为 2.4，而 CSTR 样品的 G/R 仅为 2.0，在 EUR 中增加了约 20%。在制备 HIPS 材料中 G/R 比很重要，因为该比值代表方法的“橡胶效率”，即，必须使用多少橡胶才能获得同样的产品质量。达到一组 HIPS 材料要求的性能所需的橡胶越少，这种方法的效率越高。在溶胀指数为 11 对 G/R 进行了比较。

图 3 中，将通过使用最初 EUR 型实验室反应器的实验室方法的各操作数据列表，EUR 反应器的输出输入位于该反应器下游的常规 CSTR 型实验室反应器中。通过该实验室反应器系统的不同操作通过聚合反应系统使用的引发剂类型来改变。从各反应器提取各引发剂的样品，说明在本发明方法的两种类型反应器中不同引发剂的作用。

HIPS 制造领域的技术人员皆知，橡胶粒度分布(RPSD)和橡胶形态都对 HIPS 材料的抗冲击性能以很大影响。为说明这点，在已知能提供良好的 RPSD 和形态特性的特定反应器形态中制备的 HIPS 材料的 TEM 显微照相示于图 4。这种材料在商用活塞流动型反应器中制备，这种反应器内具有复杂的冷却盘管，以除去反应热，防止迅速增加的反应使反应器内聚合物固化。这种方法进行得很慢而且费用很高，原因是反应器和其内部冷却系统的复杂性以及必须进行得很慢而严重限制转化率和生产率。然而，这种缓慢无效和复杂的系统却能制备 HIPS 材料的标准样品，使得由更方便简单和快速的方法生产的样品可和它进行比较。

图 4 材料的 RPSD 和形态的检测揭示这种材料具有要求的橡胶粒度分布，既没有过量的很小颗粒，也没有过量的极大颗粒。这种形态还揭示颗粒结构为要求的“蜂窝”型，在其外形和结构是完全一致。有这种形态的颗粒非常有效地使用橡胶，提供最终 HIPS 产物高强度和抗应力断裂。

然而，图 5 和图 6 是在上述有一个预热器和两个 CSTR 反应器，随后至少一个 PFR 型反应器的中试装置中制造的 HIPS 材料的 TEM 显微照相。图 5 代表第一 CSTR

5 的样品，图 6 是第二 CSTR 的样品。这两个样品的 RPSD 以及形态均较差，无法与图 4 的标准样品相比。图 5 和图 6 的两个显微照相代表在中试装置中的两个 CSTR 型反应器的样品，它们的 H/D 比分别为 1.2 和 1.5。[为“冻结”固体百分数在 20-60 的样品的形态，样品在真空下于 225℃脱挥发 25 分钟。然后样品切片，用四氧化

10 钼染色，造成橡胶和聚苯乙烯之间的对比度并拍照。样品中的橡胶形成深色区域]。
本领域的技术人员还认为图 4 的 HIPS 树脂具有更均匀的 RPSD，其中照相中深色线条代表的橡胶颗粒含有大的聚苯乙烯色结物，由白色点代表。计算图 4 材料的橡胶效率(G/R 比)为 3.4，而图 5 材料的 G/R 仅为 2.5，下降几乎 30%。[G(凝胶百分数)通过首先将树脂溶解在甲苯，离心分离凝胶组分然后干燥湿的凝胶来测定。然后用下面的公式由该干燥后的残余物计算凝胶百分数：凝胶百分数=100×干燥后凝胶重量再除以样品的起始重量。橡胶百分数通过已知的一氯化碘(I-Cl)滴定法测定]。

15 图 7 和图 8 所示的 HIPS 材料具有比图 5 和图 6 的常规材料更类似于图 4 的标准材料的形态。在包括本发明 EUR 型反应器，随后是常规 CSTR 型反应器(它们的 H/D 比分别为 3.5-1 和 1.2-1)的上述实验室系统中制得图 7 和图 8 拍摄的样品。图 7 和图 8 的 EUR 样品具有优良的 RPSD，具有大的均匀形成的颗粒，小颗粒量不大。大颗粒的形态优良，接近图 4 标准样品。

20 图 9-15 说明使用普通链转移剂如 NDM 时，本发明使用不同类型引发剂获得的各种橡胶粒度分布和形态。这些图可以和表 3 中数据关联。例如，图 9 代表 No. 1 程，EUR 反应器；图 10 代表 EUR 反应器的 No. 4 程；图 11 代表 CSTR 反应器的 No. 1 程，图 12 代表 CSTR 反应器的 No. 3 程。图 9 和图 10 说明恰在 EUR 之后的橡胶颗粒的形态，而图 10 和图 11 说明在第二 CSTR 之后的橡胶颗粒的形态。很清楚，EUR 是在使聚合反应通过转化点的条件下操作的。在 EUR 中搅拌浆叶使用低周缘速度情况中，形成的颗粒保持在 5-15 微米。然而，通过调整介质的粘度和提供给溶液的剪切速率，粒度在第二 CSTR 中被减小了。EUR 通常在通过调整引发剂量、温度和停留时间来确保在第二区转化的条件下操作。

30 图 13、14 和 15 说明恰在第二 CSTR 之后反应物溶液的形态。图 13 是不使用引发剂的 EUR 系统中纯热反应的样品。这一操作运转的 RPSD 和形态几乎和图 4 的标准样品的相同。然而，在纯热反应下本发明的操作运转很缓慢，生产率或转化率都很低，以致在经济上是不可行的。图 14 是用 200ppm 的 TAEC 引发剂操作的 EUR 反应器，显示良好的 RPSD，但是形态并不象要求的那样良好，因为存在一些不规

则形状的大颗粒。图 15 是使用 200ppm 的引发剂 Trigonox 17 制得的 EUR 样品。这一样品显示优良的形态，但 RPSD 并未完全达到要求的标准。

图 9-15 说明在图 3 的表中所示条件下 EUR 系统获得的形态可通过选择合适的引发剂来改变，而且好于在两个 H/D 比分别为 1.2 和 1.5 的常规 CSTR 型反应器的中试装置上制得样品。在用不同引发剂的 EUR 系统中，低固体含量产生的材料的形态表明该形态尚未很好确定。随固体量增加，油包油乳液更稳定而形态能更好确定。例如，图 13 显示良好的形态和良好的 RPSD，明显不存在不合要求的很小颗粒。然而，这种样品的 PS 包含物并没有象图 7 和图 8 样品那样很好确定。但是图 14 和图 15 显示使用有些引发剂导致不规则颗粒和小的 PS 包含物。

由这些样品得出的结论是，使用 EUR 系统，并适当选择引发剂，提供形成稳定均匀的颗粒，并能控制 RPSD 以及颗粒形态。使用 H/D 比为 3.5 或 4.0 的 EUR 来模拟初反应器中活塞流动的转化，只要使用由混合器的周缘速度代表的合适剪切速率，就可以严格控制 EUR 中的 RPSD 和形态。本发明综合这样两个设想，即使用伸长式反应器来接近活塞流动条件，同时保持使用“沸腾”型反应器的优点以达到有效的热量控制(除热)。

本发明的优点是：

(a)与其中 PIR 反应器中转化率约为 10%和第二 CSTR 中约为 25-30%的常规方法相比，聚合反应的转化率随反应进行的变化很小；

(b)采用本发明可以获得比常规方法窄的 RPS 分布，原因是 EUR 反应器的 PFR 特性和严格控制温度和转化率；

(c)通过取消原料预热器和内管式热交换器达到降低能量负荷；

(d)由于 EUR 的转化率至少为使用大致同样体积的常规反应器的两倍，可达到增加装置的容量。

上面说明了本发明的一个实施方案，应理解本发明不受这些具体描述的限制，本领域的技术人员能理解在不偏离本发明精神或权力要求书范围下可以对所述以及说明的方法进行各种修改和变动。

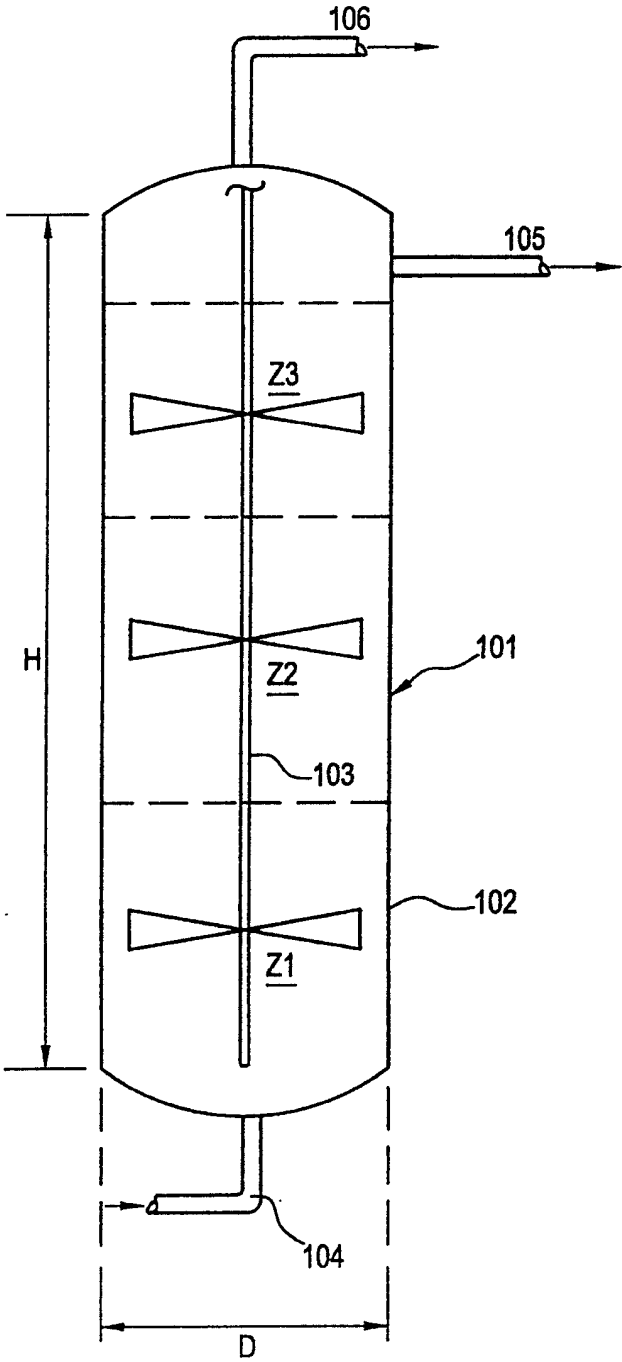


图 1

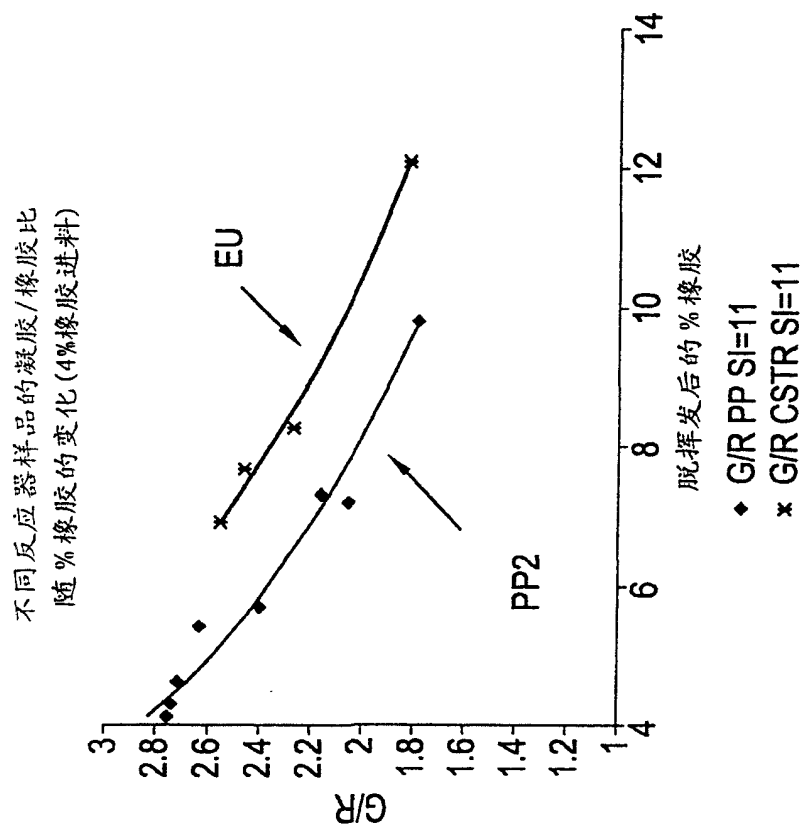


图 2

使用3% D-55橡胶和200 PPM NDM制备的IIIPS

试验批号	反应器 类型	引发剂	反应器1 固体	反应器2 固体	反应器1 温度℃	反应器2 温度℃	流量 克/分钟	停留时间 (分钟)
1	EUR	400 L531	15		116		12.0	75
1	CSTR			62		122		103
2	EUR		9		127		13.0	69
2	CSTR			22		124		95
3	EUR	200 L531	16		115		12.1	75
3	CSTR			34		115		103
4	EUR	200 TAEC	10		114		13.5	67
4	CSTR			22		115		92
5	EUR	200 Trig17	10		116		12.7	71
5	CSTR			44		117		97

EUR容量 = 903克 EB (don at 25℃=0.87g/cc); H/D=3.5
CSTR容量 = 1236克 EB; H/D=1.2

图 3

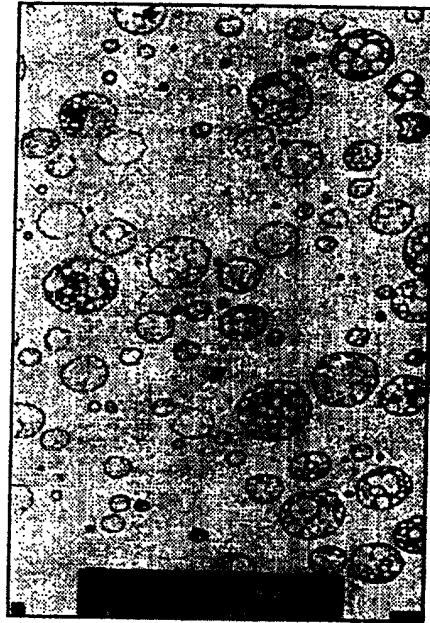


图 4

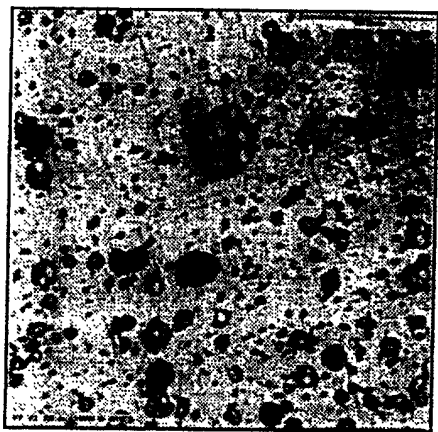


图 5

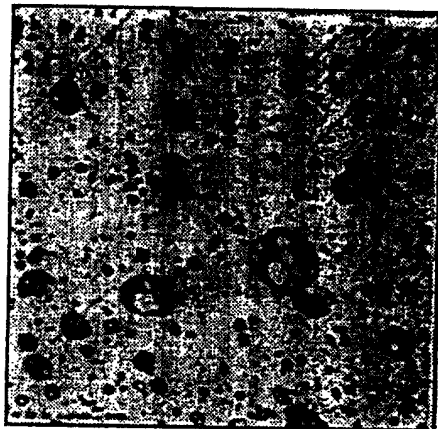


图 6

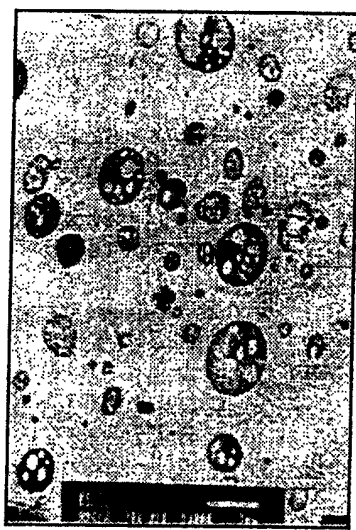


图 7

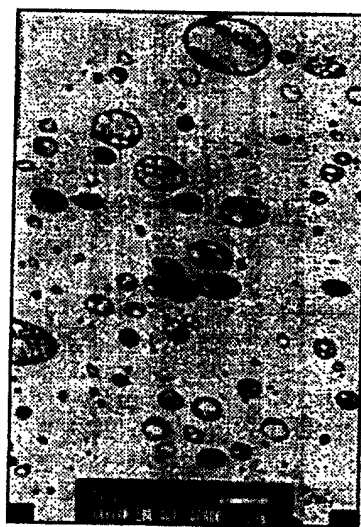


图 8

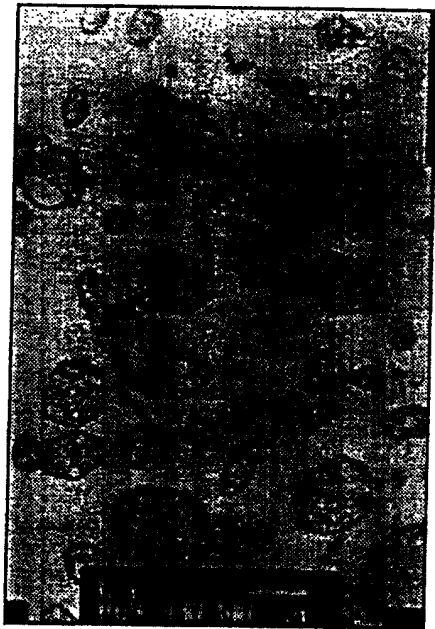


图 9

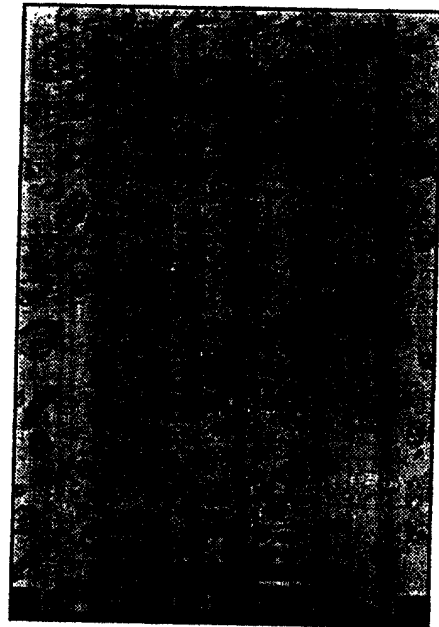


图 10

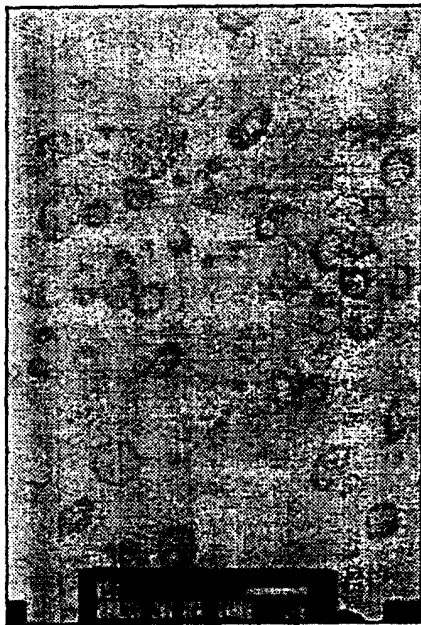


图 11

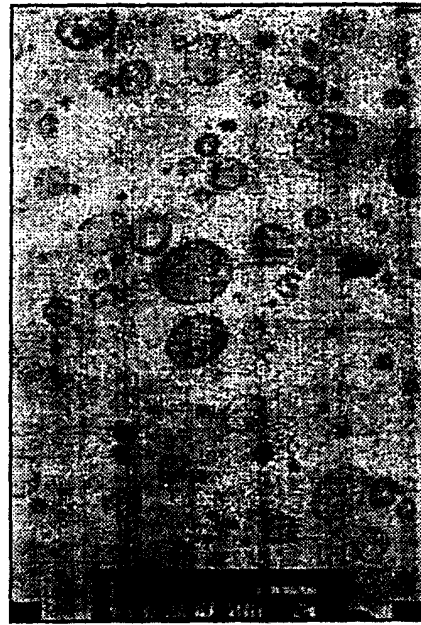


图 12

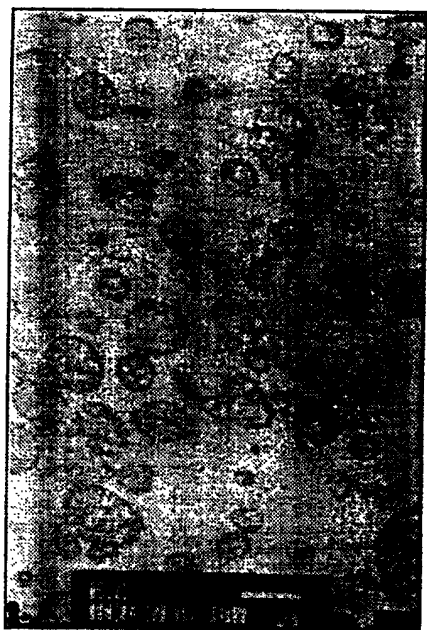


图 13

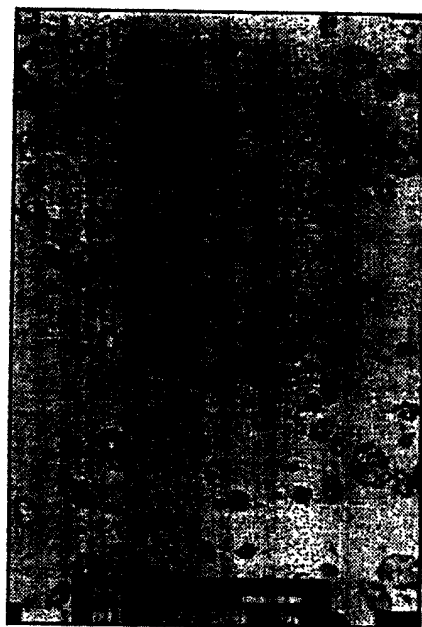


图 14

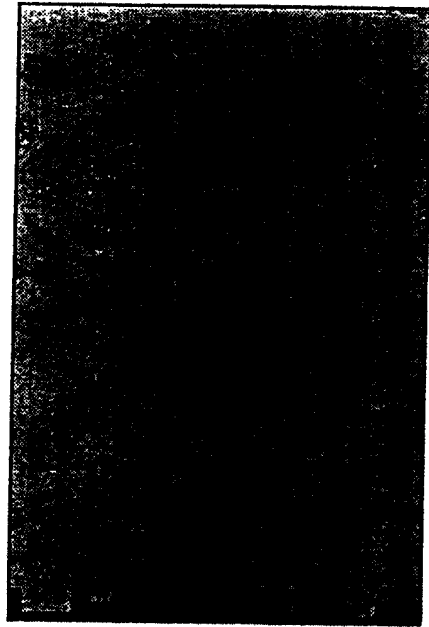


图 15