

公 告 本

申請日期	87-08-26
案 號	87114101
類 別	C08F 21/00, 2/00

A4
C4

512149

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	使用依序之多反應器來聚合間規乙烯芳族的方法
	英 文	SYNDIOTACTIC VINYLAROMATIC POLYMERIZATION USING MULTIPLE REACTORS IN SERIES
二、發明 人	姓 名	丹尼爾 A. 波度伊
	國 籍	美 國
	住、居所	美國密西根州密德蘭市路易斯道3105號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·艾伯特路·陶氏中心2030號
	代 表 人 姓 名	史蒂芬 S. 葛拉思

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 1997,8,27 案號： 60/057,226 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關一種製備間規乙烯芳族聚合物之方法。

間規乙烯芳族聚合物典型上係以顆粒聚分散材料(即,粉末)之形式聚備。此等聚合物可使用不同材料製備之。US-A-5,037,907號案描述一種用以製備顆粒狀間規聚乙烯之配置有攪拌器之垂直槽反應器。另一種技術係描述於US-A-5,254,647號案,其係一種於塗沫表面反應器內製備間規乙烯芳族聚合物之方法。於另一例子中,US-A-5,484,862,其描述一種於水平配置之連續攪拌圓柱形反應器內製備間規乙烯芳族聚合物。

用以製備間規乙烯芳族聚合物之催化劑典型上包含第4族金屬錯合物及活化劑,其相對而言較貴。但是,上述習知技藝未如所期望般有效使用之。於間規乙烯芳族聚合反應之技藝中,提供一種較上述習知技藝更有效之使用催化劑之方法係一種進步。

一方面,本發明係一種製備間規乙烯芳族聚合物之方法,包含使第一含量之乙烯芳族單體與催化劑於良好攪拌之後混合聚合反應條件下混合,如此該第一含量之乙烯芳族單體聚合至轉化率為60至85%,而形成含聚合物之混合物。該含聚合物之混合物與第二含量之相同或相異之乙烯芳族單體於良好攪拌之後混合聚合反應條件下接觸,如此,該間規乙烯芳族聚合物被形成之。

第二方面,本發明係一種製備間規乙烯芳族聚合物之方法,包含使第一含量之乙烯芳族單體與催化劑於第一反應區域內在良好攪拌之後混合聚合反應條件下混合,如此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

該第一含量之乙烯芳族單體聚合至轉化率為60至85%，而形成含聚合物之混合物；使至少一部份之該含聚合物之混合物通過至少二個平行反應器之一者；使至少一部份之該含聚合物之混合物通過第二個平行反應器；使第一及第二平行反應器內之該該含聚合物之混合物與額外含量之相同或不同之乙烯芳族單體於良好攪拌之後混合聚合反應條件下混合，如此該間規乙烯芳族聚合物被形成之。

第三方面，本發明係一種製備間規乙烯芳族聚合物之方法，包含使第一含量之乙烯芳族單體與催化劑於反應器之後混合第一反應區域混合，如此，該乙烯芳族單體聚合反應至轉化率為60%至85%，而形成含聚合物之混合物；使該含聚合物之混合物通過反應器之至少一其它之後混合反應區域；且使該含聚合物之混合物與第二含量之乙烯芳族單體於另一反應區域接觸，而形成該間規乙烯芳族聚合物。

本發明藉由使乙烯芳族單體供應至多於一個反應器，而同時於每一反應器內後混合內容物，來提供一種更有效率使用催化劑。

第1圖係圖示本發明方法之一實施例。

第2圖係圖示本發明方法之一實施例。

第3圖係圖示本發明方法之一實施例。

第1圖係圖示本發明方法之一實施例。第一含量11之乙烯芳族單體被供應至第一之後混合反應器12。催化劑流13亦被供應至第一之後混合反應器12，如此，第一含量11

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

第 87114101 號發明專利申請案發明說明書修正頁

修正日期：90年8月

之乙烯芳族單體與催化劑13於第一反應器12內於聚合反應條件下混合，形成含聚合物之混合物，其以出口流14流出第一反應器12。

出口流14被供應至第二之後混合反應器16。第二含量15之乙烯芳族單體亦被供應至第二之後混合反應器16，其間其與第一反應器之該含聚合物之混合物接觸並產生聚合反應，形成間規乙烯芳族聚合物。間規乙烯芳族聚合物以最終之產物流17流出第二反應器16。

相對於栓流反應器而言，第一反應器12及第二反應器16係實質上為後混合反應器。此處之"後混合"一辭係定義為意指進入反應器之進料，因為反應器內之有效攪拌而迅速變成分散於整個反應器中。因此，在反應器之所有點中的組成物係實質上相同的。相反地，栓流反應器係一種於徑向混合，但於流動方向係些微混合者（即，無後混合），因此組成物沿著反應器內之流動路徑改變。此形式之反應器及反應器之設計之更多資訊可於Perry & Chitton, Chemical Engineer's Handbook, Fifth ed, p. 4-22, Mcgraw-Hill (1973)中發現之。

後混合於製備顆粒狀間規乙烯芳族聚合物中係所期望者，因為混合作用降低聚合物附著及生成於反應器側面之問題。相似地，栓流反應器之設計因為在反應器壁及內表面之上固體生成的問題係而所期望的。

因為第一反應器12具有高度之後混合，出口流14具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

實質上相同於反應器12內之材料相同之組成。相似地，因為第二反應器16具有高度之後混合，最終產物流17具有實質上相同於反應器16內之材料之組成。

為獲得高度之後混合，第一反應器12及第二反應器16有利地係配置攪拌裝置，諸如，攪拌、搖動或搖擺。若使用攪拌，攪拌器之形狀不重要，只要混合足以獲得所欲之轉化率，其於其後描述之。

反應器12及/或反應器16之形狀及位向於本發明之連續操作中不重要。因此，反應器可為垂直反應器、水平反應器、槽式反應器或圓柱式反應器，或任何所欲形狀之反應器或其等之混合。可被用於本發明內之反應器之例子包含自行清理之反應器(US-A-5,254,647號案所述)、垂直槽反應器(US-A-5,037,907號案所述)；及配有犁形器之圓柱形反應器(US-A-5,484,862號案所述)。

以往，使用後混合反應器被認為會導致低催化劑功率，因為於後混合反應器內，催化劑於被供應至反應器的短時間之內將會完全分散於反應器中，其被認為催化劑將不能保持與單體分子足夠長之接觸時間，以使其催化聚合反應。出人意外地，本發明中藉由添加單體至多於一個的良好攪拌之後混合反應器內，可以改良催化劑之功率。額外含量之催化劑可被添加至每一其後之反應器。

於大部份聚合反應之反應器內，催化劑：乙烯芳族單體之莫耳比例係 $10^{-12} : 1$ 至 $10^{-1} : 1$ ，更佳係 $10^{-12} : 1$ 至 $10^{-5} : 1$ 。第一含量之乙烯芳族單體對第二含量之重量比例有利者係使第二反應器區域內具最佳轉化率者。較佳者，若

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

第一及第二反應器區域為相同大小，第一含量對第二含量之重量比例係1:0.1至1:0.7，更佳係1:0.4至1:0.65，更佳係1:0.5至1:0.6。

較佳者，用於本發明之反應器亦包含提供足夠之剪切力以避免粉末顆粒堆積之裝置。此等剪切裝置可包含，例如，如US-A-5,484,862號案內所述之粉碎裝置。

較佳者，於每一反應區域內之轉化率相對而言係高，如此，具有低含量之過量之未聚合單體。”轉化率”被定義成意指被聚合或轉化成聚合物之單體之重量比例。第一反應器區域內之轉化率有利者係至少高到足以避免反應器內表面上之因過量單體之聚合反應造成之阻塞物成生。第一反應器區域內之轉化率較佳係大於60%，更佳係大於65%，甚至大於70%。

第一反應器區域內之轉化率有利者係儘可能高，如此，儘可能多之可使用之單體可被聚合。”可用之單體”係指未被補捉於間規聚合物之結晶結構內之單體。第一反應器區域內之轉化率較佳係少於90%，更佳係少於87%，甚至係少於85%。較佳者，整個方法之總轉化率（即，計算所有反應區域）係60%至85%，更佳係70%至80%。

依據本發明製備之適當之乙烯芳族聚合物包含以化學式 $\text{ArCH}=\text{CH}_2$ 表示之乙烯芳族單體之均聚物或內聚物，其中，Ar係苯基或以選自鹵素基、烷基及鹵烷基之1至5個基團取代之苯基。例示之乙烯芳族單體包含苯乙烯、乙烯甲苯、第三丁基苯乙烯、氯苯乙烯及溴苯乙烯。較佳之間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (6)

規乙烯芳族聚合物包含間規之聚苯乙烯及含有最高達25重量%之乙烯甲苯之苯乙烯及對乙烯甲苯之間規共聚物。”間規”及”間規性”一辭係定義成意指其間作為側鏈之苯基係相對於主鏈（其係由碳-碳鍵組成）於相對方向替換地配置之立體結構。立構規整度可藉由已知之¹³C NMR分析技術決定之。較佳之間規聚合物具有大於75%，更佳係大於90%，之間規立構規整性。

用於本聚合反應方法之適當催化劑包含先前已知於乙烯芳族單體之聚合反應而形成高間規性聚合物為活性之任何物質。一般而言，此等催化劑系統包含第4族金屬錯合物及一或多個活化共催化劑。較佳者，此催化劑係含鈦之化合物。發生於間規乙烯芳族聚合物之化學性及反應之更多資訊係描述於US-A-5,484,862號案，授予Siddall等人；US-a-5,037,907,授予Imabayashie等人；及US-A-5,254,647號案，授予Yamamoto等人。

額外之反應組份（諸如，其它催化劑、催化劑活化劑、稀釋劑、鏈延伸劑及惰性劑）可被引入任何反應器，可與單體及/或催化劑供料流一起或經由各別之管線。

較佳者，因為聚合反應係放熱，用於本發明之反應器包含用以冷卻之熱轉移裝置，諸如，例如，套管、外及/或內之熱交換器。更佳者，熱轉移可藉由噴灑稀釋劑至聚合物產物而達成之。此方式中，反應可經由此等稀釋劑之蒸發潛熱而冷卻之。特別適合之稀釋劑係低沸點之脂族化合物，諸如，丁烷、戊烷、異戊烷及己烷。低沸點稀釋劑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(7)

可被閃蒸出且經由此方法回流之。直接噴灑稀釋劑至顆粒狀固態聚合產物造成煮沸劑之冷卻及氣體之形成。

此方法可以連續式或批式操作之。較佳者，此方法係以連續式操作之，以便降低操作成本及產物性質之促進控制。當以穩定態連續操作時，反應器內之顆粒固體之表面高度係藉由連續移除產物及連續添加反應物來保持。非以聚合物或液體單體填充之反應器之體積之保持係以蒸發之單體、稀釋劑、鏈延伸劑及/或惰性劑填充之。

當以批式方法操作時，一個反應器可被使用之。於此方式中，第二含量之乙烯芳族單體可於第一含量之乙烯芳族單體已聚合成所欲轉化率後被添加之。

“聚合反應條件”在此係定義成意指足以促進乙烯芳族單體之聚合反應之條件。聚合反應條件包含溫度，其較佳係25-85°C，及壓力，其較佳係大氣壓力至10,000大氣壓。

氣態惰性稀釋劑可存在於任何或所有之反應器內，以助於避免氧進入反應器內。較佳，高於週圍者0.1至100psi (0.7至700kPa)之正壓為反應器內之用以於惰性反應條件下保持反應混合物所期望者。

現回到第2圖，其顯示本發明之另一實施例。第2圖顯示系列之三個反應器。含有第一含量之乙烯芳族單體之供料流21被供應至第一後混合反應器22。催化劑流23亦被供應至第一後混合反應器22，如此，第一含量之乙烯芳族單體與催化劑於第一反應器22內混合產生聚合反應而形成合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

聚合物之混合物，其以第一出口流24流出第一反應器22。

出口流24被供應至第二後混合反應器26。含有第二含量之乙烯芳族單體之第二供應流25亦被供應至第二後混合反應器26，其間與來自第一反應器22之產物流混合，且產生聚合反應而形成含聚合物之混合物，其以第二出口流27流出第二反應器26。若期望的話，催化劑可被添加至第二反應器26。

然後，第二流出流27被供應至第三反應器28。若期望的話，單體及/或催化劑可被供應至第三反應器28，其間可與第二流出流接觸而產生聚合反應形成間規乙烯芳族聚合物。此間規乙烯芳族聚合物以最終產物流29流出第三反應器28。較佳者，第三反應器28係後混合。

於第2圖之實施例中，第一反應器22、第二反應器26及第三反應器28係垂直反應器。但是，若期望的話，垂直或水平之反應器之任何組合可被使用之。化學性及轉化率係如前所定義。

現參考第3圖，其間係顯示本發明之另一實施例。如前之實施例，第一含量11之乙烯芳族單體與催化劑13於第一後混合反應器12內混合，其間單體產生聚合反應而形成含聚合物之混合物。含聚合物之混合物以出口流14流出第一反應器12。

出口流14之一部份14a被供應至第一平行後混合反應器31。出口流14之一部份14b亦被供應至第二之平行後混合反應器32。第二含量33之乙烯芳族單體被供應至第一之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

平行反應器31，且第三含量34之乙烯芳族單體被供應至第二之平行反應器32。14a部份對14b部份之比例有利者係約相同於第二含量33對第三含量34之比例。

反應器31及32係相對於系列反應器為平行反應器。使用平行反應器之優點係，因反應器之體積容量由於物理、機械或成本之限制而達成，整個方法之體積可藉由添加額外之反應器而擴張之。

如上所述，反應器31及32係高後混合反應器，且較佳者係包含用以剪切之裝置。再者，反應器31及32較佳者包含用以冷卻形成之聚合物之裝置。化學性及轉化率係如上所定義。

範例

於每一實施例中，二個4.6立方英（0.130立方米）之圓柱形水平反應器（配以攪拌器，且每一攪拌器包含軸向配置之軸支撐之四個均勻間隔之動力平衡之徑向放射之鋼臂，其係以鋼製之犁形物終結）被填充惰性之SPS，以提供基材開始產生聚合反應。攪拌器速率為100rpm。

二個反應器皆被加熱至70°C持續2小時，以氮氣氣提以移除任何揮發性污染物。二個反應器皆被賦予500克之7毫莫耳之催化劑溶液，以中和基材內之任何其它非揮發性之雜質。八氫氟鈦三甲基氧化物（[656]Ti(Ome)係催化劑。

單體及催化劑以連續方式被添加至混合容器之頂部，粉末狀聚合物及未反應之單體經由反應器前方之全流堰流

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

修正
補充

五、發明說明 (10)

出應器。單體與水及其它極性化合物分離至少於1ppm。系統被達成穩定態。

供應至第一及第二階段之單體供應速率以每小時之公斤數測量之。催化劑供應速率亦被測量之，催化劑比例係催化劑莫耳數對添加至方法之單體之莫耳數之比。第一及第二階段之每一者之轉化率亦被測量之。數值係列於下示第1表內。作為比較例用，單體及催化劑皆被添加至二個反應器。對於範例1及2，單體被添加至二反應器，但催化劑僅被添加至第一反應器。第1表顯示，對於範例1及2，催化劑之使用相較於比較例而言降低33%。

第1表

範例	第一階段之單體(kg/hr)	第二階段之單體(kg/hr)	催化劑比例	第一階段之轉化率(%)	第二階段之轉化率(%)
比較例	12.5	12.5	8.0×10^{-6}	79	80
1	12.5	6.25	5.3×10^{-6}	79	80
2	20	10	5.3×10^{-6}	80	77

元 件 標 號 對 照 表

11	第一含量之乙烯芳族單體	23	催化劑流
12	第一之後混合反應器	24	第一出口流
13	催化劑流	25	含有第二含量之乙烯芳族單體之第二供應流
14	出口流	26	第二後混合反應器
14a	出口流14之一部份	27	第二出口流
14b	出口流14之一部份	28	第三反應器
15	第二含量之乙烯芳族單體	29	最終產物流
16	第二之後混合反應器	31	第一平行後混合反應器
17	最終之產物流	32	第二平行後混合反應器
21	含有第一含量之乙烯芳族單體之供料流	33	第二含量之乙烯芳族單體
22	第一後混合反應器	34	第三含量之乙烯芳族單體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 使用依序之多反應器來聚合間規乙烯芳族的方法)

一種製備間規乙烯芳族聚合物之方法。此方法包含使第一含量之乙烯芳族單體與催化劑於第一後混合反應區域內於聚合反應條件下混合，如此該乙烯芳族單體聚合至轉化率為60至85%，而形成含聚合物之混合物。該含聚合物之混合物通過至少一其它之後混合反應區域，其間其與第二含量之乙烯芳族單體於聚合反應條件下接觸，如此，該間規乙烯芳族聚合物被形成之。

英文發明摘要 (發明之名稱： SYNDIOTACTIC VINYLAROMATIC POLYMERIZATION USING MULTIPLE REACTORS IN SERIES)

A method for making a syndiotactic vinylaromatic polymer. The method includes mixing a first amount of a vinylaromatic monomer with a catalyst in a first back-mixed reaction zone under polymerization conditions such that the vinylaromatic monomer polymerizes to a conversion of from 60 to 85 percent to form a polymer-containing mixture. The polymer-containing mixture is passed to at least one other back-mixed reaction zone where it contacts a second amount of the vinyl aromatic monomer under polymerization conditions such that the syndiotactic vinylaromatic polymer is formed.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

A8
B8
C8
D8

修正 90.8.06
本 年 月 日
補充

六、申請專利範圍

第87114101號發明專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年8月

1. 一種製備間規乙烯芳族聚合物之方法，包含
 使第一含量之乙烯芳族單體與催化劑混合，且於聚合反應條件下後混合該混合物，如此該第一含量之乙烯芳族單體聚合至轉化率為60至85%，以形成含聚合物之混合物；及
 該含聚合物之混合物與第二含量之乙烯芳族單體混合，且於聚合反應條件下後混合該第二含量與該含聚合物之混合物，因而形成該間規乙烯芳族聚合物。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該間規乙烯芳族聚合物係間規聚苯乙烯。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該催化劑係含鈦之化合物。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其進一步包含在聚合物之混合物形成時將其剪切之步驟。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其進一步包含在間規乙烯芳族聚合物形成時將其剪切之步驟。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第二含量之乙烯芳族單體及該含聚合物之混合物以一60-85%之轉化率進行聚合。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第一含量之乙烯芳族單體對第二含量之比例係2:1。
8. 一種製備間規乙烯芳族聚合物之方法，包含：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

使第一含量之乙烯芳族單體與催化劑於第一反應區域內於聚合反應條件下混合；

於該第一反應區域內後混合該混合物，如此該第一含量之乙烯芳族單體聚合至轉化率為60至85%，以形成含聚合物之混合物；

通過至少一部份之該含聚合物的混合物至第一平行反應器；

通過至少一部份之該含聚合物的混合物至第二平行反應器；

於第一之平行反應器內使該含聚合物之混合物與第一含量之該乙烯芳族單體於聚合反應條件下混合；

於第二之平行反應器內使該含聚合物之混合物與第三含量之該乙烯芳族單體於聚合反應條件下混合；
及

後混合每個平行之反應器以形成該間規乙烯芳族聚合物。

9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該間規乙烯芳族聚合物係間規聚苯乙烯。
10. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該催化劑係含鈦之化合物。
11. 如申請專利範圍第8項之方法，其進一步包含下述步驟：

在該含聚合物之混合物於該第一反應區域內形成時將其剪切。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其進一步包含下述步驟：

在該間規乙烯芳族聚合物於該第一之平行反應器內形成時將其剪切。

13. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該含聚合物之混合物及該第二含量之乙烯芳族單體於該第一之平行反應器內聚合至轉化率為60-85%。

14. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該含聚合物之混合物及該第三含量之乙烯芳族單體於第二之平行反應器內聚合至轉化率為60-85%。

15. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該第一含量之乙烯芳族單體對第二含量之比例為2:1，且該第一含量之乙烯芳族單體對該第三含量之比例為2:1。

16. 一種製備間規乙烯芳族聚合物之方法，包含：

使第一含量之乙烯芳族單體與催化劑於後混合的第一反應區域內混合，如此該乙烯芳族單體聚合至轉化率為60至85%，而形成含聚合物之混合物；

使該含聚合物之混合物通過至少一其它之後混合反應區域；

使該含聚合物之混合物與第二含量之乙烯芳族單體於其它反應區域內接觸，而形成該間規乙烯芳族聚合物。

17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該間規乙烯芳族聚合物係間規聚苯乙烯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

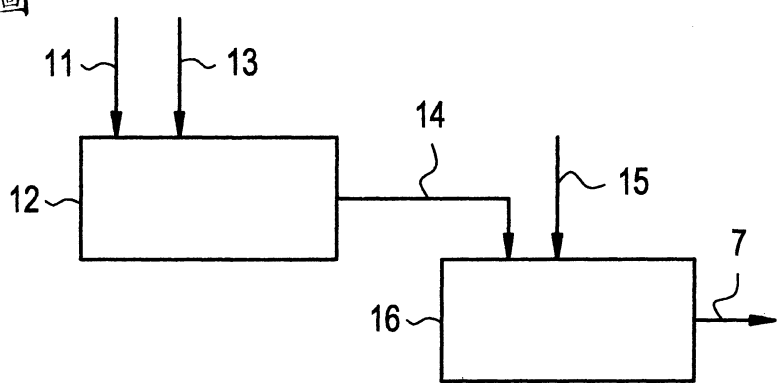
18. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該催化劑係含鈦之化合物。
19. 如申請專利範圍第16項之方法，其進一步包含如下所述之步驟：
- 當該含聚合物之混合物於該第一反應區域內形成時將其剪切；及
- 當該間規乙烯芳族聚合物於該第二反應區域內形成時將其剪切。
20. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該第一含量之該乙烯芳族單體對該第二含量之比例係2:1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

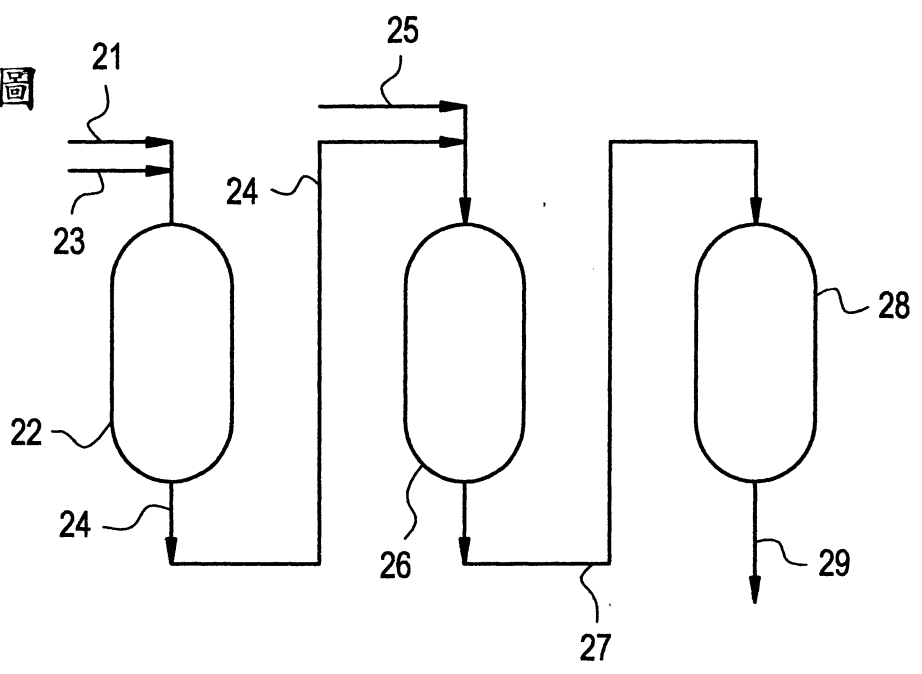
訂

公告本

第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

