



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110869398 B

(45) 授权公告日 2022.07.26

(21) 申请号 201980003507.3

(72) 发明人 高准锡 郑会寅 黄宇成 金东珉  
李政锡

(22) 申请日 2019.01.10

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327  
专利代理人 李琳 陈英俊

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110869398 A

(43) 申请公布日 2020.03.06

(51) Int.CI.

C08F 36/04 (2006.01)  
 C08F 2/01 (2006.01)  
 C08F 2/00 (2006.01)  
 C08F 4/52 (2006.01)  
 C08F 4/619 (2006.01)  
 C08F 4/639 (2006.01)  
 C08F 4/48 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2018-0013779 2018.02.05 KR

(56) 对比文件

US 2017283540 A1, 2017.10.05

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.09

审查员 赵祥森

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2019/000381 2019.01.10

权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/151672 K0 2019.08.08

(73) 专利权人 株式会社LG化学

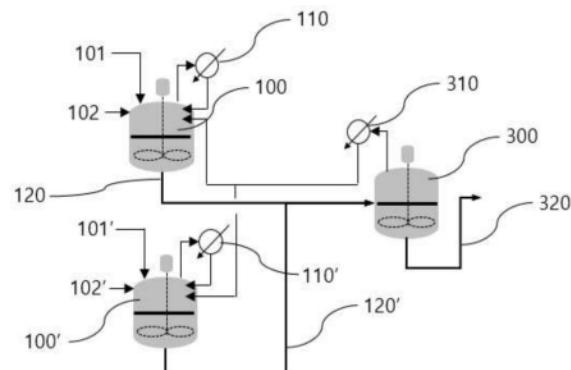
地址 韩国首尔

## (54) 发明名称

制备共轭二烯类聚合物的方法及制备共轭  
二烯类聚合物的设备

## (57) 摘要

本发明涉及一种制备共轭二烯类聚合物的方法及制备共轭二烯类聚合物的设备。更具体地，制备共轭二烯类聚合物的方法包括：在包括两个以上并联连接的聚合反应器的并联聚合反应器中，引入共轭二烯类单体、催化剂和溶剂，进行聚合反应，从而形成包括第一共轭二烯类聚合物的第一聚合物溶液；在与并联聚合反应器串联连接的串联聚合反应器中，引入从并联聚合反应器产生的第一聚合物溶液，进行聚合反应，从而形成包括第二共轭二烯类聚合物的第二聚合物溶液，其中在串联聚合反应器中的聚合反应期间由于聚合热产生的气体通过设置在串联聚合反应器中的冷凝器冷凝，回流到并联聚合反应器，串联聚合反应器的反应温度保持比并联聚合反应器的反应温度低10℃以上。



1.一种制备共轭二烯类聚合物的方法,包括:

将共轭二烯类单体、催化剂和溶剂添加到并联聚合反应器中,并且执行聚合反应以制备包括第一共轭二烯类聚合物的第一聚合物溶液,在所述并联聚合反应器中并联连接有两个以上聚合反应器;以及

将从所述并联聚合反应器排出的所述第一聚合物溶液添加到与所述并联聚合反应器串联连接的串联聚合反应器中,并且执行所述聚合反应以制备包括第二共轭二烯类聚合物的第二聚合物溶液,其中

当在所述串联聚合反应器中进行所述聚合反应时,由聚合热产生的气体通过设置在所述串联聚合反应器中的冷凝器冷凝并回流到所述并联聚合反应器,并且

所述串联聚合反应器的反应温度保持低于所述并联聚合反应器的反应温度10℃以上。

2.根据权利要求1所述的制备共轭二烯类聚合物的方法,还包括:

将从所述并联聚合反应器排出的所述第一聚合物溶液添加到在所述并联聚合反应器与所述串联聚合反应器之间串联连接的一个或多个聚合反应器,并且执行所述聚合反应。

3.根据权利要求2所述的制备共轭二烯类聚合物的方法,其中,所述串联聚合反应器的所述反应温度保持比在所述并联聚合反应器与所述串联聚合反应器之间串联连接的所述一个或多个聚合反应器中的直接连接到所述串联聚合反应器的聚合反应器的反应温度低10℃以上。

4.根据权利要求1所述的制备共轭二烯类聚合物的方法,其中,所述串联聚合反应器的所述反应温度保持比所述并联聚合反应器的所述反应温度低10℃至25℃。

5.根据权利要求1所述的制备共轭二烯类聚合物的方法,其中,所述串联聚合反应器的压力保持比所述并联聚合反应器的压力低0.5barg以上。

6.根据权利要求1所述的制备共轭二烯类聚合物的方法,其中,所述串联聚合反应器的压力保持比所述并联聚合反应器的压力低1.0barg至2.5barg。

7.根据权利要求1所述的制备共轭二烯类聚合物的方法,其中,所述催化剂是选自由过渡金属化合物、镧系化合物、有机铝化合物以及氟化化合物组成的组中的一种或多种齐格勒-纳塔催化剂;或者有机锂催化剂。

8.根据权利要求1所述的制备共轭二烯类聚合物的方法,其中,所述溶剂是烃类溶剂。

9.根据权利要求1所述的制备共轭二烯类聚合物的方法,其中,所述制备共轭二烯类聚合物的方法是共轭二烯类聚合物的连续制备方法。

## 制备共轭二烯类聚合物的方法及制备共轭二烯类聚合物的设备

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2018年2月5日提交的韩国专利申请No.10-2018-0013779的优先权，其全部公开内容作为说明书的一部分并入本文。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及一种制备共轭二烯类聚合物的方法，更具体地，涉及一种制备共轭二烯类聚合物的方法及用于执行该方法的制备共轭二烯类聚合物的设备。

### 背景技术

[0005] 通过诸如1,3-丁二烯的共轭二烯类单体的聚合，制备诸如丁二烯橡胶的共轭二烯类橡胶，并且当形成聚合物时，根据共轭二烯类单体分子中的双键结构，即，关于结构是顺式还是反式、其中的乙烯基含量等，聚合物的物理性质大幅变化，并且这在很大程度上取决于催化剂化合物的种类。

[0006] 通常，使用诸如己烷、环己烷、庚烷和甲苯的烃类溶剂，通过使用两个以上连续聚合反应器的溶液聚合来制备丁二烯橡胶。聚合时，所使用的溶剂的量越少，单体的比例越高，并且在具有相同尺寸的聚合反应器中进行溶液聚合时，生产率提高。

[0007] 然而，随着单体相对于溶剂的比例提高，聚合物在聚合反应器中的溶剂中的溶解度降低，因此聚合物浓度分为高部分和低部分，并且难以保持均匀的反应状态，从而不均匀地形成聚合物，导致分子量分布变宽的问题。

[0008] 此外，随着聚合反应器中的聚合物的比例增加，聚合物在聚合反应器的壁面、搅拌器、管道等上的粘附加速而形成凝胶，这对于产品的质量具有极大的影响，因此，当形成凝胶时，停止聚合反应器的操作并且应该进行清洗。凝胶主要形成在第一聚合反应器中，为了防止聚合反应器中凝胶形成，仅通过相对于作为原料添加的溶剂将单体的含量保持在一定水平以下可以防止凝胶产生，这引起导致生产率降低的问题。

### 发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明要解决的技术问题是在防止聚合反应器中凝胶产生的同时提高共轭二烯类聚合物的生产率，从而解决上述背景技术中提到的问题。

[0011] 也就是说，本发明被设计用于解决现有技术的问题，降低第一聚合反应器中的聚合物浓度，并且提高最终聚合反应器中的聚合物浓度，由此使得高浓度的共轭二烯类聚合物被制备。因此，本发明的一个目的是提供一种制备共轭二烯类聚合物的方法以及用于执行该方法的制备共轭二烯类聚合物的设备，所述方法可以在共轭二烯类聚合物的制备之后，减少从聚合物溶液中去除溶剂和未反应单体并回收聚合物的过程中所需的能量，并且进一步，防止在第一聚合反应器中凝胶产生。

[0012] 技术方案

[0013] 在一个总体方面,制备共轭二烯类聚合物的方法包括:将共轭二烯类单体、催化剂和溶剂添加到并联聚合反应器中,并且执行聚合反应以制备包括第一共轭二烯类聚合物的第一聚合物溶液,在并联聚合反应器中并联连接有两个以上聚合反应器;以及将从并联聚合反应器排出的第一聚合物溶液添加到与并联聚合反应器串联连接的串联聚合反应器中,并且执行聚合反应以制备包括第二共轭二烯类聚合物的第二聚合物溶液,其中,当在串联聚合反应器中执行聚合反应时,由聚合热产生的气体通过设置在串联聚合反应器中的冷凝器冷凝并回流到并联聚合反应器,并且串联聚合反应器的反应温度保持低于并联聚合反应器的反应温度10℃以上。

[0014] 在另一个总体方面,制备共轭二烯类聚合物的设备包括:并联聚合反应器,在并联聚合反应器中并联连接有两个以上聚合反应器;以及与并联聚合反应器串联连接的串联聚合反应器,其中,串联聚合反应器设置有冷凝器,所述冷凝器用于冷凝由聚合热产生的气体并且使气体回流到并联聚合反应器,并且串联聚合反应器的反应温度保持比并联聚合反应器的反应温度低10℃以上。

[0015] 有益效果

[0016] 当通过根据本发明的制备共轭二烯类聚合物的方法以及制备共轭二烯类聚合物的设备制备共轭二烯类聚合物时,第一聚合反应器中的聚合物浓度降低并且最终聚合反应器中的聚合物浓度增加,由此可以在最终聚合反应器中制备高浓度的共轭二烯类聚合物。因此,本发明具有以下效果:在共轭二烯类聚合物的制备之后,减少从聚合物溶液中去除溶剂和未反应单体并回收聚合物的过程中所需的能量,并且进一步,防止第一聚合反应器中凝胶产生。

## 附图说明

[0017] 图1是用于描述根据本发明中的示例性实施例制备共轭二烯类聚合物的方法的工艺流程图。

[0018] 图2是用于描述根据本发明中另一示例性实施例制备共轭二烯类聚合物的方法的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0019] 在本发明的说明书和权利要求书中使用的术语和词语不应被解释为一般含义或词典含义,而应基于发明人为了以最佳方式描述他们自己的发明能够适当地定义术语的概念的原则,被解释为满足本发明的技术思想的含义和概念。

[0020] 在下文中,将更详细地描述本发明以理解本发明。

[0021] 根据本发明的制备共轭二烯类聚合物的方法可以包括以下步骤:将共轭二烯类单体、催化剂以及溶剂添加到并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'中,并且执行聚合反应以制备包括第一共轭二烯类聚合物的第一聚合物溶液;以及将从并联聚合反应器100和100'排出的第一聚合物溶液添加到与并联聚合反应器串联连接的串联聚合反应器300,并且执行聚合反应以制备包括第二共轭二烯类聚合物的第二聚合物溶液。在串联聚合反应器300中执行聚合反应时,由聚合热产生的气体通过设置在串联聚合反应

器300中的冷凝器310冷凝并回流到并联聚合反应器100和100'，并且串联聚合反应器300的反应温度可以保持低于并联聚合反应器100和100'的反应温度10℃以上。

[0022] 根据本发明的示例性实施例，制备共轭二烯类聚合物的方法可以是共轭二烯类聚合物的连续制备方法，并且，作为具体示例，可以是使用共轭二烯类聚合物的连续制备设备的连续制备方法，作为更具体的示例，可以是连续地执行从单体、催化剂和溶剂的添加到共轭二烯类聚合物的回收的工艺的连续制备方法。

[0023] 根据本发明的示例性实施例，如在本发明中，并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'用作第一聚合反应器，由此，与使用一个聚合反应器的情况相比，可以同时进行产生更多聚合物的聚合反应，从而提高聚合生产率，并且可以容易地调节针对每个聚合反应器添加的单体、催化剂和溶剂的添加量。

[0024] 在这方面，如果不是以下的情况：并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器用作第一聚合反应器，并且从该两个以上聚合反应器排出的聚合溶液同时被添加到第二聚合反应器或最终聚合反应器，使得在第二聚合反应器或最终聚合反应器中通过聚合热蒸发的溶剂和单体被回收并回流到第一聚合反应器，则当向第一聚合反应器添加的单体相对于添加的溶剂的比例增大时，第一聚合反应器中单体相对于溶剂的比例增大而加速凝胶产生，因此，应该增大添加的溶剂相对于单体的量。因此，第二聚合反应器或最终聚合反应器中剩余的溶剂的含量增大，导致聚合物溶液中的聚合物的浓度降低，因此，当聚合物之后被回收时，极度需要用于去除未反应的单体和溶剂的能量。

[0025] 然而，根据本发明，当在并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'以及与其串联连接的串联聚合反应器300中执行聚合反应时，串联聚合反应器300的反应温度保持比并联聚合反应器的反应温度低10℃以上、10℃至50℃、或10℃至25℃，并且由来自设置在串联聚合反应器300中的冷凝器310的聚合热产生的气体回流到并联聚合反应器100和100'，由此，即使在向第一聚合反应器添加的单体相对于添加的溶剂的比例增大的情况下，在第一聚合反应器中反应时保持的单体相对于溶剂的比例也可以减小。因此，可以在最终聚合反应器中制备高浓度的聚合物溶液，并且并联聚合反应器100和100'中溶剂相对于单体的比例得以改善以减小在并联聚合反应器100和100'中制备的聚合物溶液的浓度，从而具有防止在并联聚合反应器100和100'中凝胶产生的效果。

[0026] 另外，根据本发明的示例性实施例，在调节串联聚合反应器300的反应温度的同时，串联聚合反应器300的压力可以保持比并联聚合反应器100和100'的压力低0.5barg以上、0.5barg至3.0barg、或者0.5barg至2.5barg。这种情况下，即使在向第一聚合反应器添加的单体相对于添加的溶剂的比例增大的情况下，在第一聚合反应器中反应时保持的单体相对于溶剂的比例也可以减小，因此，可以在最终聚合反应器中制备高浓度的聚合物溶液，并且并联聚合反应器100和100'中溶剂相对于单体的比例得以改善以减小在并联聚合反应器中制备的聚合物溶液的浓度，从而具有防止在并联聚合反应器100和100'中凝胶产生的效果。

[0027] 根据本发明的示例性实施例，在串联聚合反应器300中由聚合热产生的气体可以包括通过聚合热蒸发的溶剂和未反应的单体，并且如上所述可以被冷凝，即，通过冷凝器310液化并回流到并联聚合反应器100和100'。在聚合反应器中蒸发的溶剂以及未反应的单体通常使用冷凝器重新供应到聚合反应器；然而，根据本发明，在串联聚合反应器300中蒸

发的溶剂回流到并联聚合反应器100和100'，由此通过聚合热自然产生的气相的溶剂可以重新供应到并联聚合反应器100和100'。因此，串联聚合反应器300中的溶剂的含量连续地降低，从而具有允许以高浓度制备共轭二烯类聚合物溶液的效果。

[0028] 另外，根据本发明的示例性实施例，为了便于描述，图1和图2示出了并联连接有两个聚合反应器的并联聚合反应器100和100'，然而，并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'不限于具有两个聚合反应器，如果需要，可以是并联连接有2至5个、2至4个或者2至3个聚合反应器的并联聚合反应器。

[0029] 另外，根据本发明的示例性实施例，制备共轭二烯类聚合物的方法还可以包括以下步骤：将从并联聚合反应器100和100'排出的第一聚合物溶液添加到在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200，并执行聚合反应。在这种情况下，容易调节串联连接的聚合反应器中每个聚合反应器的聚合转化率，并防止聚合反应时的副反应。然而，作为具体示例，在这种情况下，串联聚合反应器300的反应温度可以保持比在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200中的直接连接到串联聚合反应器的聚合反应器200的反应温度低10℃以上、10℃至50℃、或10℃至25℃。作为具体示例，在这种情况下，无论并联聚合反应器100和100'的反应温度如何，串联聚合反应器300的反应温度可以保持比在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200中的直接连接到串联聚合反应器300的聚合反应器200的反应温度低10℃以上、10℃至50℃、或10℃至25℃。在这种情况下，串联聚合反应器300中溶剂的含量连续减小，从而具有允许在最终聚合反应器中以高浓度制备聚合物溶液的效果。

[0030] 另外，根据本发明的示例性实施例，为了便于描述，图2示出了在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200的数量是一个；然而，在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200的数量不限于一个，如果需要，该聚合反应器可以是串联连接有1至5个、1至4个、或1至3个聚合反应器的聚合反应器。

[0031] 另外，根据本发明的示例性实施例，在这种情况下，在调节串联聚合反应器300的反应温度的同时，串联聚合反应器300的压力可以保持比在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200中的直接连接到串联聚合反应器的聚合反应器200的压力低0.5barg以上、0.5barg至3.0barg、或0.5barg至2.5barg。作为具体示例，在这种情况下，无论并联聚合反应器100和100'的压力如何，串联聚合反应器300的压力可以保持比在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200中的直接连接到串联聚合反应器300的聚合反应器200的压力低0.5barg以上、0.5barg至3.0barg、或0.5barg至2.5barg，并且在这种情况下，串联聚合反应器300中的溶剂的含量连续降低，从而具有允许在最终聚合反应器中以高浓度制备聚合物溶液的效果。

[0032] 同时，根据本发明的示例性实施例，并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'中的聚合反应可以是在共轭二烯基单体、催化剂和溶剂的存在下进行的溶液聚合。另外，反应温度可以是80℃以上、80℃至120℃、80℃至95℃、或85℃至95℃，并且压力可以是1.0barg以上、1.0barg至3.0barg、或1.0barg至2.5barg。

[0033] 另外,根据本发明的示例性实施例,串联聚合反应器300中的聚合反应可以是在串联聚合反应器300中在聚合物溶液中共轭二烯类聚合物和未反应的单体的存在下进行的溶液聚合,在串联聚合反应器300中反应温度可以是110℃以下、50℃至100℃、67℃至90℃、或70℃至90℃,并且压力可以是3.0barg以下、0.1barg至2.0barg、或0.3barg至1.0barg。

[0034] 根据本发明的示例性实施例,用于执行聚合反应的催化剂可以是:选自由过渡金属化合物、镧系化合物、有机铝化合物以及氟化化合物组成的组中的一种或多种齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂;或者有机锂催化剂。

[0035] 作为具体示例,过渡金属化合物可以是锂、钴、镍或钛化合物,并且作为更具体的示例,可以是与诸如氯或溴的卤素化合物键合的过渡金属卤素络合物,或者含有在非极性溶剂中具有良好溶解性的配体的物质,或者选自由苯甲酸镍、乙酸镍、环烷酸镍、辛酸镍、新癸酸镍、2-乙基己酸镍、双(-A-烯丙基镍)、双(正环辛-1,5-二烯)、双(正烯丙基三氟乙酸镍)、双(a-呋喃二肟)镍、棕榈酸镍、硬脂酸镍、乙酰丙酮镍、镍甲醛、双(水杨醛)乙二胺镍、双(环戊二烯)镍、环戊二烯基镍硝基和四羰基镍组成的一组中的一种或多种。

[0036] 另外,作为具体示例,镧系化合物可以是使用从原子数57的镧至原子数71的釔的元素的化合物,作为更具体的示例,可以是镧化合物、铈化合物、钆化合物和钕化合物,可以是选自由与诸如氯或溴化合物的卤素化合物键合的镧系金属的卤素络合物,或含有在非极性溶剂中具有良好溶解性的配体的镧系金属的羧酸酯、醇化物、乙酰丙酮化物和烯丙基衍生化合物组成的一组中的一种或多种,或者可以是选自由新戊酸钕(neodymium versatate)、萘酸钕、辛酸钕、辛酸钕、三氯化钕、与四氢呋喃( $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ )一起形成的三氯化钕配合物、以及与乙醇( $\text{NdCl}_3(\text{EtOH})_3$ )一起形成的三氯化钕配合物、2,2-二乙基己酸钕、2-乙基己酸钕、2-乙基辛酸钕、2,2-二乙基庚酸钕、二氯化烯丙基钕、二烯丙基氯化钕以及三烯丙基钕组成的一组中的一种或多种。

[0037] 另外,作为具体示例,有机铝化合物可以是选自由烷基铝、卤代烷基铝或铝氧烷组成的一组中的一种或多种,并且作为更具体的示例,可以是选自由三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三丁基铝、三异丁基铝、三己基铝、二异丁基氢化铝和二乙基氯化铝组成的一组中的一种或多种。

[0038] 另外,根据本发明的示例性实施例,有机锂催化剂可以是选自由甲基锂、乙基锂、丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、正癸基锂、叔辛基锂、苯基锂、1-萘基锂、正二十二烷基锂、4-丁基苯基锂、4-甲基锂、环己基锂、3,5-二正庚基环己基锂、4-环戊基锂、萘基钠、萘基钾、醇锂、醇钠、醇钾、磺酸锂、磺酸钠、磺酸钾、氨基化锂、氨基钠、氨基钾和异丙基氨基锂组成的一组中的一种或多种。

[0039] 根据本发明的示例性实施例,溶剂可以是烃类溶剂,并且作为具体示例,可以是具有4至6个碳原子的脂族、脂环族或芳族烃,或其混合物,并且作为更具体的示例,脂族烃可以是选自由丁烷、戊烷、己烷、异戊烷、庚烷、辛烷和异辛烷组成的一组中的一种或多种,脂环烃可以是选自由环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷和乙基环己烷组成的一组中的一种或多种,芳烃可以选自由苯、甲苯、乙苯和二甲苯组成的一组中的一种或多种。作为更具体的示例,溶剂可以是戊烷、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯和甲苯,并且溶剂可以在水和氧气从其中去除的情况下使用,并且可以在对其的蒸馏和干燥后使用。

[0040] 另外,根据本发明的示例性实施例,用于形成共轭二烯类单体衍生的重复单元的

共轭二烯类单体可以是选自由1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和异戊二烯组成的组中的一种或多种，并且作为具体示例，可以是1,3-丁二烯或异戊二烯，作为更具体的示例，可以是1,3-丁二烯。

[0041] 根据本发明的示例性实施例，可以通过进一步包括常用的聚合调节剂、反应终止剂、抗氧化剂、防污剂、润滑剂等来执行聚合反应。

[0042] 另外，根据本发明的示例性实施例，通过制备共轭二烯类聚合物的方法制备共轭二烯类聚合物溶液中的共轭二烯类聚合物，共轭二烯类聚合物可以是丁二烯橡胶(BR)、镍催化丁二烯橡胶(NiBR)或钕催化的丁二烯橡胶(NdBR)。

[0043] 另外，根据本发明，提供一种用于执行制备共轭二烯类聚合物的方法的、制备共轭二烯类聚合物的设备。制备共轭二烯类聚合物的设备包括：并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'；以及与并联聚合反应器100和100'串联连接的串联聚合反应器300，其中，串联聚合反应器300设置有冷凝器310，冷凝器310用于冷凝由聚合热产生的气体并且使气体回流到并联聚合反应器100和100'，并且串联聚合反应器300的反应温度可以保持比并联聚合反应器的反应温度低10℃以上、10℃至50℃、或10℃至25℃。

[0044] 根据本发明的示例性实施例，并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'以及串联聚合反应器300可以全部是连续搅拌釜反应器(CSTR)。另外，根据本发明的示例性实施例，并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'以及串联聚合反应器300可以是相同的连续搅拌釜反应器。

[0045] 根据本发明的示例性实施例，并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'可以分别设置有用于向每个聚合反应器添加单体和溶剂的供应管101和101'以及用于向每个聚合反应器添加催化剂的供应管102和102'。

[0046] 另外，根据本发明的示例性实施例，并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'可以设置有冷凝器110和110'，冷凝器110和110'用于分别冷凝由聚合热产生的气体并且使气体回流到并联聚合反应器100和100'中的每一个。

[0047] 另外，根据本发明的示例性实施例，并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'可以设置有连接到并联聚合反应器100和100'的下部的第一聚合物溶液排出管120和120'，以将制备的第一聚合物溶液供应到串联聚合反应器300。

[0048] 另外，根据本发明的示例性实施例，用于制备共轭二烯类聚合物的设备可以包括在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200。在这种情况下，聚合反应器200可以是连续搅拌釜反应器(CSTR)，并且作为具体示例，可以是与并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'以及串联聚合反应器300相同的连续搅拌釜反应器。另外，根据本发明的示例性实施例，聚合反应器200可以设置有冷凝器210，冷凝器210用于冷凝由聚合热产生的气体并且使气体回流到聚合反应器200或并联连接有两个以上聚合反应器的并联聚合反应器100和100'。

[0049] 另外，根据本发明的示例性实施例，当制备共轭二烯类聚合物的设备包括在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200时，串联聚合反应器300的反应温度可以保持比在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200中的直接连接到串联聚合反应器的聚合反应器200的反应温度低10℃以上、10℃至50℃、或10℃至25℃。

[0050] 此外,根据本发明的示例性实施例,串联聚合反应器300排出所制备的第二聚合物溶液并去除未反应的单体和溶剂,并且作为回收第二共轭二烯类聚合物的后续工艺,为了传输第二聚合物溶液,可以设置有与串联聚合反应器300的下部连接的第二聚合物溶液排出管320。

[0051] 另外,根据本发明的示例性实施例,当用于制备共轭二烯类聚合物的设备包括在并联聚合反应器100和100'与串联聚合反应器300之间串联连接的一个或多个聚合反应器200时,为了将所制备的第二聚合物溶液传输到串联聚合反应器300,聚合反应器200可以设置有与聚合反应器200的下部连接的第二聚合物溶液排出管220。

[0052] 关于根据本发明的制备共轭二烯类聚合物的设备,其他描述与如上所述对制备共轭二烯类聚合物的方法的描述相同。

[0053] 在下文中,将通过实施例更详细地描述本发明。然而,为了说明本发明,提供以下示例。对于本领域技术人员显而易见的是,在不背离本发明的范围和精神的情况下,可以进行各种修改和变更,并且本发明的范围不限于此。

[0054] 示例1

[0055] 示例1-1

[0056] 体积为50m<sup>3</sup>的两个聚合反应器如图1所示并联连接,在体积为50m<sup>3</sup>的两个聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将从冷凝器冷凝的气体再次供应到聚合反应器的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管、以及用于将单体、溶剂和催化剂供应到侧壁的供应管。使用了其中体积为50m<sup>3</sup>的聚合反应器串联连接到并联连接的两个聚合反应器的连续搅拌釜反应器,在体积为50m<sup>3</sup>的聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将从冷凝器冷凝的气体供应到并联连接的两个聚合反应器的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管、以及用于将从并联连接的两个聚合反应器排出的聚合物溶液供应到侧壁的供应管。

[0057] 将作为单体的1,3-丁二烯以7250kg/h的流速、作为溶剂的己烷以17681kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的辛酸镍、氟化氢(HF)和三异丁基铝(TIBAL)的催化剂组合物以220kg/h的流速,分别添加到并联连接的两个聚合反应器。每个聚合反应器的反应温度控制在95℃并且其压力控制在2.9barg以执行聚合反应。由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到每个聚合反应器,从每个聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器,并且并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器的反应温度控制在75℃,并且其压力控制在0.5barg,以进一步执行聚合反应,并且由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝,同时回流到并联连接的两个聚合反应器。

[0058] 示例1-2

[0059] 体积为50m<sup>3</sup>的两个聚合反应器如图2所示并联连接,在所述两个聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将从冷凝器冷凝的气体再次供应到聚合反应器的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出

管、以及用于将单体、溶剂和催化剂供应到侧壁的供应管。使用了其中体积为 $50\text{m}^3$ 的两个聚合反应器串联连接到并联连接的两个聚合反应器的连续搅拌釜反应器，在体积为 $50\text{m}^3$ 的两个聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将从冷凝器冷凝的气体供应到并联连接的两个聚合反应器中的每一个的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管、以及用于将从并联连接的两个聚合反应器排出的聚合物溶液供应到侧壁的供应管。

[0060] 将作为单体的1,3-丁二烯以7500kg/h的流速、作为溶剂的己烷以17432.5kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的辛酸镍、氟化氢(HF)和三异丁基铝(TIBAL)的催化剂组合物以230kg/h的流速，分别添加到并联连接的两个聚合反应器。每个聚合反应器的反应温度控制在95℃并且其压力控制在3.0barg以执行聚合反应。由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到每个聚合反应器，从每个聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器，并且并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器的反应温度控制在95℃，并且其压力控制在2.8barg，以进一步执行聚合反应。与聚合反应器串联连接的聚合反应器的反应温度控制在70℃并且其压力控制在0.3barg以进一步执行聚合反应，并且在串联连接的两个聚合反应器中由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝，同时回流到并联连接的两个聚合反应器中。

[0061] 比较例1-1

[0062] 使用了其中体积为 $50\text{m}^3$ 的聚合反应器串联连接到体积为 $50\text{m}^3$ 的聚合反应器的连续搅拌釜反应器，在前者的体积为 $50\text{m}^3$ 的聚合反应器中设置有：搅拌装置；气体排出管，设置有冷凝器，冷凝器利用由聚合热产生的气体的蒸发热去除在上部中在聚合反应的过程中产生的聚合热；用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管；以及用于将从聚合反应器排出的聚合物溶液供应到侧壁的供应管，在后者的体积为 $50\text{m}^3$ 的聚合反应器中设置有：搅拌装置；气体排出管，设置有冷凝器，冷凝器利用由聚合热产生的气体的蒸发热去除在上部中在聚合反应的过程中产生的聚合热；用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管；以及用于将单体、溶剂和催化剂供应到侧壁的供应管。

[0063] 将作为单体的1,3-丁二烯以12000kg/h的流速、作为溶剂的己烷以30735kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的辛酸镍、氟化氢(HF)和三异丁基铝(TIBAL)的催化剂组合物以180kg/h的流速，添加到第一聚合反应器。聚合反应器的反应温度控制在95℃并且其压力控制在2.9barg以执行聚合反应，从聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到串联连接的聚合反应器，并且串联连接的聚合反应器的反应温度控制在100℃，并且其压力控制在1.9barg以进一步执行聚合反应。在每个反应器中由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝，并且回流到第一聚合反应器。

[0064] 比较例1-2

[0065] 使用了与比较例1-1相同的聚合反应器，但是将作为单体的1,3-丁二烯以11000kg/h的流速、作为溶剂的己烷以31181kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的辛酸镍、氟化氢(HF)和三异丁基铝(TIBAL)的催化剂组合物以170kg/h的流速，添加到第一聚合反应器。聚合反应器的反应温度控制在95℃并且其压力控制在2.9barg以执行聚合反应，

从聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到串联连接的聚合反应器，并且串联连接的聚合反应器的反应温度控制在100°C并且其压力控制在1.9barg，以进一步执行聚合反应。在每个反应器中由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到每个聚合反应器。

[0066] 比较例1-3

[0067] 使用了与示例1-1相同的聚合反应器，但是将作为单体的1,3-丁二烯以7250kg/h的流速、作为溶剂的己烷以17681kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的辛酸镍、氟化氢(HF)和三异丁基铝(TIBAL)的催化剂组合物以220kg/h的流速，分别添加到并联连接的两个聚合反应器。每个聚合反应器的反应温度控制在95°C并且其压力控制在2.9barg以执行聚合反应。从各聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到并联连接的两个聚合反应器以及串联连接的聚合反应器，并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器的反应温度控制在75°C并且其压力控制在0.5barg以进一步执行聚合反应，并且在每个反应器中由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到每个聚合反应器。

[0068] 比较例1-4

[0069] 使用了与示例1-1相同的聚合反应器，但是将作为单体的1,3-丁二烯以7250kg/h的流速、作为溶剂的己烷以17681kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的辛酸镍、氟化氢(HF)和三异丁基铝(TIBAL)的催化剂组合物以220kg/h的流速，分别添加到并联连接的两个聚合反应器。每个聚合反应器的反应温度控制在95°C并且其压力控制在2.9barg以执行聚合反应，从每个聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器，并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器的反应温度控制在100°C，并且其压力控制在1.8barg，以进一步执行聚合反应，并且由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝，同时回流到并联连接的两个聚合反应器中。

[0070] 实验例1

[0071] 示例1-1和1-2以及比较例1-1至1-4的聚合反应器分别工作3个月，每小时供应到第一聚合反应器的单体和溶剂的量(kg/h)、每小时从第一聚合反应器传输到第二聚合反应器的单体、聚合物和溶剂的量(kg/h)、每小时从最终聚合反应器排出的单体、聚合物和溶剂的量、以及从每个聚合反应器排出的聚合物溶液中单体和聚合物(MPC)的含量(wt%)示于下表1中：

[0072] [表1]

分类			示例		比较例			
			1-1	1-2	1-1	1-2	1-3	1-4
[0073]	供应	BD <sup>③</sup>	kg/h	14,500	15,000	12,000	11,000	14,500
		正己烷	kg/h	35,362	34,865	30,735	31,181	35,362
		正己烷/BD		2.44	2.32	2.56	2.83	2.44
[0073]	第一聚合反应器 <sup>①</sup>	BD <sup>③</sup>	kg/h	1,196	1,426	1,805	1,540	580
		BR <sup>④</sup>	kg/h	6,670	6,900	10,440	9,460	6,670
		正己烷	kg/h	22,989	23,873	33,013	31,181	17,681
		MPC	(wt%)	25.5	25.9	27.1	26.1	28.5
[0073]	最终聚合反应器 <sup>②</sup>	BD <sup>③</sup>	kg/h	580	300	360	440	580
		BR <sup>④</sup>	kg/h	13,920	14,700	11,640	10,560	13,920
		正己烷	kg/h	35,362	34,865	30,735	31,181	35,362
		MPC	(wt%)	29.1	30.1	28.1	26.1	29.1
1) 第一聚合反应器：从并联连接的两个聚合反应器或单体、溶剂和催化剂首先被供应到的聚合反应器传输到第二聚合反应器的每小时量。 2) 最终聚合反应器：从聚合反应器中的最终聚合反应器排出的每小时量。 3) BD: 1,3-丁二烯 4) BR: 丁二烯橡胶（聚合物）								

[0074] 如上表1所示，在根据本发明执行的示例1-1和1-2中，在工作3个月后，确认的是，聚合物未沉积在并联连接的两个聚合反应器的每一者中的冷凝器的上部，并且可以保持最终聚合反应器的聚合物浓度很高。

[0075] 然而，在比较例1-1中，在工作1个月后，聚合物沉积在第一聚合反应器的冷凝器的上部从而阻挡气体的流动，并且在停机(shutdown)后，清洗了反应器和冷凝器。

[0076] 另外，在溶剂的含量相对于所供应的单体增加的比较例1-2中，在工作3个月后，确认的是，聚合物没有沉积在第一聚合反应器的冷凝器的上部，但是最终聚合反应器的聚合物浓度低。

[0077] 另外，如在比较例1-3中，当通过最终聚合反应器的冷凝器冷凝的溶剂等再次供应到最终聚合反应器，而不是第一聚合反应器时，并且如在比较例1-4中，当在最终聚合反应器的冷凝器中冷凝的溶剂等回流到第一聚合反应器，但是最终聚合反应器的温度未被调整为比直接连接的聚合反应器的温度低10℃以上时，第一聚合反应器的MPC很高，使得聚合物附着到反应器壁面和搅拌器，因此，在工作1周然后停机后，清洗了聚合反应器和聚合物溶液排出管。

[0078] 示例2

[0079] 示例2-1

[0080] 体积为50m<sup>3</sup>的两个聚合反应器如图1所示并联连接，在体积为50m<sup>3</sup>的两个聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将从冷凝器冷凝的气体再次供应到聚合反应器的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管、以及用于将单体、溶剂和催化剂供应到侧壁的供应管。使用了其中体积为50m<sup>3</sup>的聚合反应器串联连接到并联连接的两个聚合反应器的连续搅拌釜反应器，在体积为50m<sup>3</sup>的聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将从冷凝器冷凝的气体供应到并联连接的两

个聚合反应器的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管、以及用于将从并联连接的两个聚合反应器排出的聚合物溶液供应到侧壁的供应管。

[0081] 将作为单体的1,3-丁二烯以4000kg/h的流速、作为溶剂的己烷以20152kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的新戊酸钕、二异丁基氢化铝和二乙基氯化铝的催化剂组合物以170kg/h的流速,分别添加到并联连接的两个聚合反应器。每个聚合反应器的反应温度控制在80℃并且其压力控制在1.2barg以执行聚合反应。由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到每个聚合反应器,从每个聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器,并且并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器的反应温度控制在75℃,并且其压力控制在0.3barg,以进一步执行聚合反应,并且由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝,同时回流到并联连接的两个聚合反应器。

[0082] 示例2-2

[0083] 体积为50m<sup>3</sup>的两个聚合反应器如图2所示并联连接,在体积为50m<sup>3</sup>的两个聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将从冷凝器冷凝的气体再次供应到聚合反应器的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管、以及用于将单体、溶剂和催化剂供应到侧壁的供应管。使用了其中体积为50m<sup>3</sup>的两个聚合反应器串联连接到并联连接的两个聚合反应器的连续搅拌釜反应器,在体积为50m<sup>3</sup>的两个聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将从冷凝器冷凝的气体供应到并联连接的两个聚合反应器中的每一者的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管、以及用于将从并联连接的两个聚合反应器排出的聚合物溶液供应到侧壁的供应管。

[0084] 将作为单体的1,3-丁二烯以4250kg/h的流速、作为溶剂的己烷以20657.5kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的新戊酸钕、二异丁基氢化铝和二乙基氯化铝的催化剂组合物以180kg/h的流速,分别添加到并联连接的两个聚合反应器。每个聚合反应器的反应温度控制在80℃并且其压力控制在1.2barg以执行聚合反应。由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到每个聚合反应器,从每个聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器,并且并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器的反应温度控制在80℃,并且其压力控制在0.7barg以进一步执行聚合反应。与聚合反应器串联连接的聚合反应器的反应温度控制在67℃,并且其压力控制在0.2barg以进一步执行聚合反应,并且在串联连接的两个聚合反应器中由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝,同时回流到并联连接的两个聚合反应器中。

[0085] 比较例2-1

[0086] 使用了其中体积为50m<sup>3</sup>的聚合反应器串联连接到体积为50m<sup>3</sup>的聚合反应器的连续搅拌釜反应器,在前者的体积为50m<sup>3</sup>的聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将通过冷凝器冷凝的气体再次供应到聚合反应器的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管、以及用于将从之前的聚合反应器

排出的聚合物溶液供应到侧壁的供应管，在后者的体积为50m<sup>3</sup>的聚合反应器中设置有搅拌装置、用于将由聚合热产生的气体排出到上部的气体排出管、用于使从气体排出管排出的气体冷凝的冷凝器、用于将通过冷凝器冷凝的气体再次供应到聚合反应器的供应管、用于将包括通过聚合反应产生的聚合物的聚合物溶液排出到下部的聚合物溶液排出管、以及用于将单体、溶剂和催化剂供应到侧壁的供应管。

[0087] 将作为单体的1,3-丁二烯以5000kg/h的流速、作为溶剂的己烷以25190kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的新戊酸钕、二异丁基氢化铝和二乙基氯化铝的催化剂组合物以190kg/h的流速，添加到第一聚合反应器。聚合反应器的反应温度控制在80℃并且其压力控制在1.2barg以执行聚合反应，由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到聚合反应器，从聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到串联连接的聚合反应器，串联连接的聚合反应器的反应温度控制在88℃，并且其压力控制在1.1barg，以进一步执行聚合反应，并且由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到第一聚合反应器。

[0088] 比较例2-2

[0089] 使用了与比较例2-1相同的聚合反应器，但是将作为单体的1,3-丁二烯以4000kg/h的流速、作为溶剂的己烷以22564kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的新戊酸钕、二异丁基氢化铝和二乙基氯化铝的催化剂组合物以170kg/h的流速，添加到第一聚合反应器。聚合反应器的反应温度控制在80℃并且其压力控制在1.1barg以执行聚合反应，由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到聚合反应器，从聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到串联连接的聚合反应器，串联连接的聚合反应器的反应温度控制在88℃并且其压力控制在1.1barg，以进一步执行聚合反应，并且在每个反应器中由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到每个聚合反应器。

[0090] 比较例2-3

[0091] 使用了与比较例2-1相同的聚合反应器，但是将作为单体的1,3-丁二烯以4000kg/h的流速、作为溶剂的己烷以20152kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的新戊酸钕、二异丁基氢化铝和二乙基氯化铝的催化剂组合物以170kg/h的流速，分别添加到并联连接的两个聚合反应器。每个聚合反应器的反应温度控制在80℃并且其压力控制在1.2barg以执行聚合反应。由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到每个聚合反应器，从每个聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器，并且并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器的反应温度控制在75℃并且其压力控制在0.3barg以进一步执行聚合反应，并且在每个反应器中由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝，并且回流到每个聚合反应器。

[0092] 比较例2-4

[0093] 使用了与示例2-1相同的聚合反应器，但是将作为单体的1,3-丁二烯以4000kg/h的流速、作为溶剂的己烷以20152kg/h的流速、以及包括在己烷溶剂中稀释的新戊酸钕、二异丁基氢化铝和二乙基氯化铝的催化剂组合物以170kg/h的流速，分别添加到并联连接的两个聚合反应器。每个聚合反应器的反应温度控制在80℃并且其压力控制在1.2barg以执行聚合反应。由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并回流到每个聚合反应器，从每个聚合反应器排出的聚合物溶液被供应到并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器，并联连接的两个聚合反应器和串联连接的聚合反应器的反应温度控制在88℃并且其压力

控制在1.1barg,以进一步执行聚合反应,并且由聚合热产生的气体通过冷凝器冷凝并且同时回流到并联连接的两个聚合反应器。

[0094] 实验例2

[0095] 示例2-1和2-2以及比较例2-1至2-4的聚合反应器分别工作4周,每小时供应到第一聚合反应器的单体和溶剂的量(kg/h)、每小时从第一聚合反应器传输到第二聚合反应器的单体、聚合物和溶剂的量(kg/h)、每小时从最终聚合反应器排出的单体、聚合物和溶剂的量,以及从每个聚合反应器排出的聚合物溶液中单体和聚合物(MPC)的含量(wt%)示于下表2中:

[0096] [表2]

分类	示例		比较例				
	2-1	2-2	2-1	2-2	2-3	2-4	
供应	BD <sup>3)</sup>	kg/h	8,000	8,500	5,000	4,000	8,000
	正己烷	kg/h	40,304	41,315	25,190	22,564	40,304
	正己烷/BD		5.04	4.86	5.04	5.64	5.04
第一聚 合反 应器 <sup>1)</sup>	BD <sup>3)</sup>	kg/h	775	877	660	480	520
	BR <sup>4)</sup>	kg/h	3,400	3,613	4,350	3,520	3,480
	正己烷	kg/h	24,095	25,628	25,464	22,564	20,152
	MPC	(wt%)	14.8	14.9	16.4	15.1	16.6
最终聚 合反 应器 <sup>2)</sup>	BD <sup>3)</sup>	kg/h	240	170	150	100	240
	BR <sup>4)</sup>	kg/h	7,760	8,330	4,850	3,920	7,760
	正己烷	kg/h	40,304	41,315	25,190	22,564	40,304
	MPC	(wt%)	16.6	17.1	16.6	15.1	16.6

1) 第一聚合反应器: 从并联连接的两个聚合反应器或单体、溶剂和催化剂首先被供应到的聚合反应器传输到第二聚合反应器的每小时量。  
 2) 最终聚合反应器: 从聚合反应器中的最终聚合反应器排出的每小时量。  
 3) BD: 1, 3-丁二烯  
 4) BR: 丁二烯橡胶(聚合物)

[0098] 如上表2所示,在根据本发明执行的示例2-1和2-2中,在工作4周后,在并联连接的两个聚合反应器的每一者的壁面和叶轮上没有凝胶附着,可以保持最终聚合反应器的聚合物浓度很高,最终制备的聚合物的分子量分布( $M_w/M_n$ )为2.4,其在反应开始时和工作4周后是相同的。

[0099] 然而,在比较例2-1中,在工作1周后,凝胶形成并附着到第一聚合反应器的壁面和叶轮,并且凝胶还附着到聚合物溶液排出管,因此,由于不能将聚合物溶液传输到最终聚合反应器,所以在停机后进行了清洗。另外,最终制备的聚合物的分子量分布在反应开始时是2.4,但最终制备的聚合物的分子量分布在1周后增加到2.6。

[0100] 另外,在相对于所供应的单体增加了溶剂含量的比较例2-2中,在工作4周后,确认的是,在第一聚合反应器的壁面和叶轮上没有凝胶附着,最终制备的聚合物的分子量分布( $M_w/M_n$ )为2.4,其在反应开始时和工作4周后是相同的,但最终聚合反应器的聚合物浓度低。

[0101] 另外,如在比较例2-3中,当通过最终聚合反应器的冷凝器冷凝的溶剂等再次供应到最终聚合反应器,而不是第一聚合反应器时,并且如在比较例2-4中,当在最终聚合反应器的冷凝器中冷凝的溶剂等回流到第一聚合反应器,但是最终聚合反应器的温度未被调整

为比直接连接的聚合反应器的温度低10℃以上时,第一聚合反应器的MPC很高,使得聚合物附着到反应器壁面和搅拌器,因此,在工作1周然后停机后,清洗了聚合反应器和聚合物溶液排出管。

[0102] 本发明人从上述结果可以确认的是,当按照根据本发明的制备共轭二烯类聚合物的方法制备共轭二烯类聚合物时,第一聚合反应器的聚合物浓度降低并且最终聚合反应器的聚合物浓度提高,以允许高浓度的共轭二烯类聚合物的制备,因此,在制备共轭二烯类聚合物之后,可以减少在从聚合物溶液中去除溶剂和未反应单体并回收聚合物的过程中需要的能量,进一步,防止了第一聚合反应器中的凝胶产生。

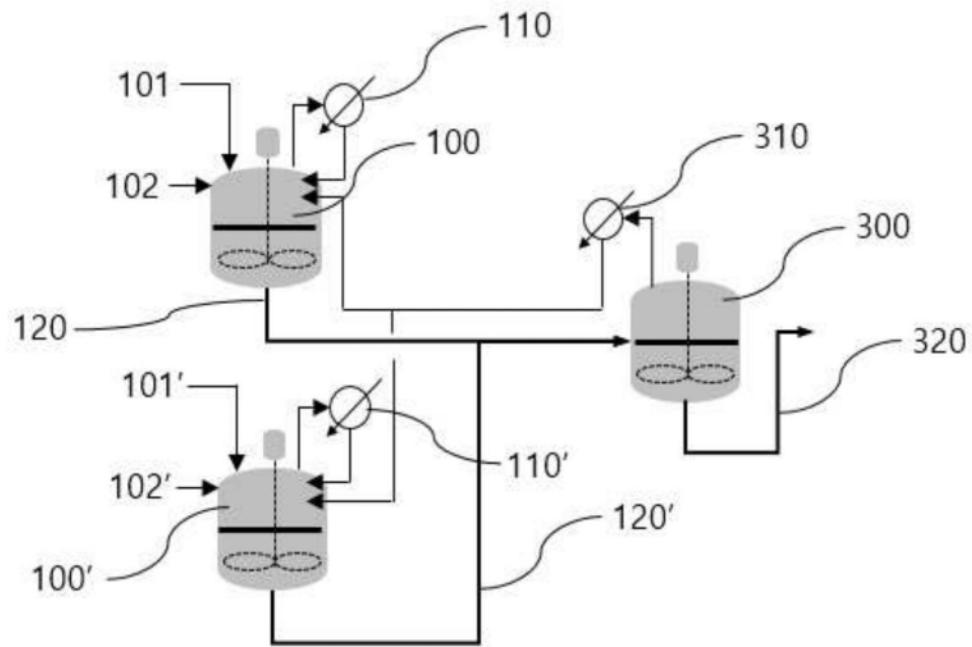


图1

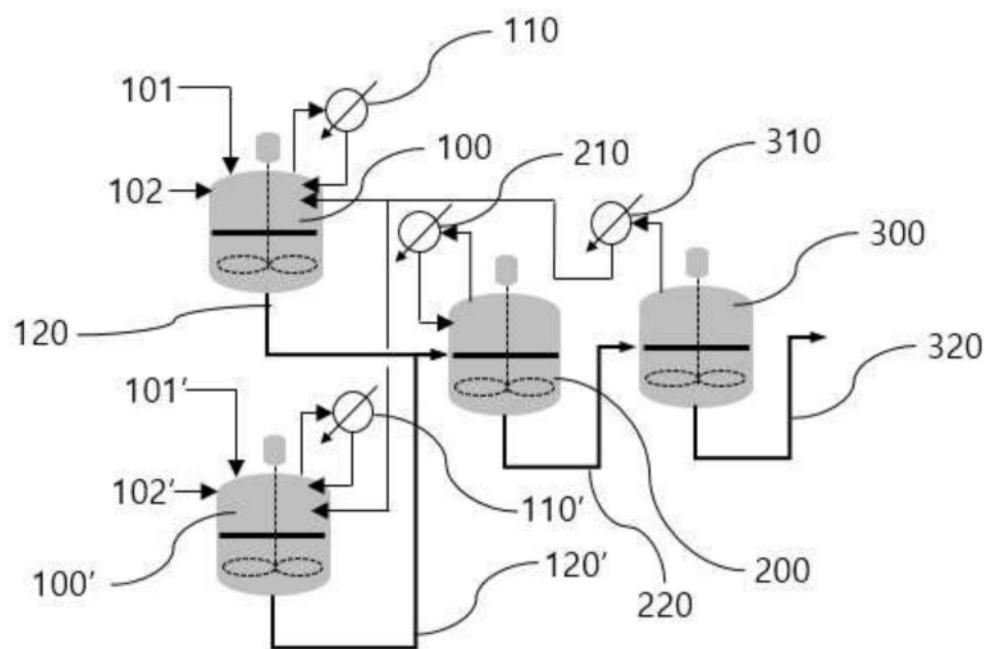


图2