



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1867595 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200480030115.X

(22) 申请日 2004.10.27

(30) 优先权数据

10351262.4 2003.10.31 DE

60/525,268 2003.11.25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.04.13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/012108 2004.10.27

(87) PCT申请的公布数据

W02005/049664 EN 2005.06.02

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃有限公司

地址 德国韦瑟灵

(72) 发明人 A·格尼欧赫 G·科勒 T·图博

T·多格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 范赤

(51) Int. Cl.

C08F 10/02(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1400980 A, 2003.03.05, 全文.

EP 567818 A, 1993.04.08, 全文.

GB 823932 A, 1959.11.18, 全文.

CN 1440427 A, 2003.09.03, 全文.

审查员 张娜

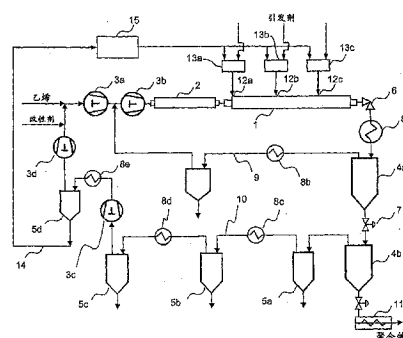
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

乙烯均聚物或共聚物的连续制备

(57) 摘要

本发明涉及一种在自由基聚合引发剂, 和如果需要, 还有分子量调节剂的存在下在 120°C -350°C 和 100-4000 巴的压力下连续制备乙烯均聚物或共聚物的工艺, 其中在高压阶段中在 100-500 巴的压力下和在至少一个低压阶段中在 1-100 巴的压力下将聚合物从未聚合的乙烯中分离, 将在高压阶段中分离的乙烯从残余的单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分中分离并且再循环到高压回路中的管式反应器的入口, 并且将在低压阶段中分离的乙烯从残余的单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分中分离并且再循环到低压回路中的管式反应器的入口。将所述引发剂作为于沸点不超过 160°C 的异链烷烃溶剂中的溶液使用并且将溶剂在低压回路中从其他单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分中分离。然后如果合适的话, 则在与新鲜溶剂混合之后将该溶剂重新用于溶解引发剂。



1. 一种在管式反应器 (1) 中、在自由基聚合引发剂存在下在 120℃ -350℃ 和 100-4000 巴的压力下连续制备乙烯均聚物或共聚物的方法, 其中在高压阶段 (4a) 中在 100-500 巴的压力下和在至少一个低压阶段 (4b) 中在 1-100 巴的压力下将乙烯均聚物从未聚合的乙烯中分离或将乙烯共聚物从未聚合的乙烯和共聚单体中分离, 将在高压阶段 (4a) 中分离的乙烯从残余的单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分中分离并且再循环到高压回路 (9) 中的管式反应器 (1) 的入口, 将在低压阶段 (4b) 中分离的乙烯从残余的单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分分离并且再循环到低压回路 (10) 中的管式反应器 (1) 的入口, 其中将聚合引发剂以在沸点不超过 160℃ 的异链烷烃溶剂中的溶液的形式使用, 将溶剂在低压回路 (10) 中从其它单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分中分离并且重新用于溶解引发剂。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述乙烯聚合物在分子量调节剂的存在下制备, 其中所述分子量调节剂选自氢气、烯烃系烃、酮、醛和饱和的脂族醇。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在低压回路 (10) 中借助于串联连接的至少一个第一气 - 液分离器和一个最后气 - 液分离器将溶剂分离, 并且使温度逐个分离器地降低以使得在所述第一气 - 液分离器 (5a、5b、5c) 中将其他的单体组分、低聚物组分或聚合物组分分离并且主要在最后气 - 液分离器 (5d) 中将溶剂作为液体分离出来。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其中异链烷烃溶剂的沸点不超过 150℃。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其中将已经分离的溶剂不需要进一步净化而用于溶解引发剂。

6. 如权利要求 3 所述的方法, 其中将最后气 - 液分离器 (5d) 上游的压力增加至使得溶剂凝结同时乙烯以气态形式存在的程度。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其中异链烷烃溶剂根据 DIN 51794 的自然温度为至少 250℃。

8. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所使用的溶剂是沸程为 100-150℃ 的异链烷烃的混合物。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述乙烯聚合物在分子量调节剂的存在下制备, 其中所述分子量调节剂选自脂族烃。

10. 一种用于如权利要求 1 所述的方法的乙烯高压聚合或与共聚单体的高压共聚合的装置, 其包括:

a) 高压管式反应器 (1), 其具有至少一个用于乙烯或用于乙烯和共聚单体的进料点和至少一个用于聚合引发剂溶液的进料点 (12a、12b、12c),

b) 至少一个用于将聚合引发剂溶解于沸点不超过 160℃ 的异链烷烃溶剂中混合容器 (13a、13b、13c), 其与进料点 (12a、12b、12c) 相连,

c) 用于将未聚合的反应组分从聚合物产品中分离的高压阶段 (4a) 和至少一个低压阶段 (4b),

d) 用于将在高压阶段 (4a) 中分离的单体再循环到管式反应器 (1) 的入口的高压回路 (9),

e) 用于将在低压阶段 (4b) 中分离的单体再循环的低压回路 (10), 该回路包括至少一个用于将其他反应组分从单体和溶剂中分离的第一个分离器 (5a、5b、5c) 和用于将溶剂从

单体中分离的最后一个分离器 (5d), 并且在分离器 (5a、5b、5c、5d) 之间提供热交换器 (8c、8d、8e), 和

f) 用于将来自最后一个分离器 (5d) 的溶剂再循环到混合容器 (13) 的回流管 (14)。

11. 如权利要求 10 所述的装置, 其中在回流管 (14) 与混合容器 (13a、13b、13c) 之间提供一个收集容器。

乙烯均聚物或共聚物的连续制备

[0001] 本发明涉及一种在自由基聚合引发剂,和如果需要,还有分子量调节剂的存在下在 120℃ -350℃ 和 100-4000 巴的压力下连续制备乙烯均聚物或共聚物的工艺,其中在高压阶段中在 100-500 巴的压力下和在至少一个低压阶段中在 1-100 巴的压力下将聚合物从未聚合的乙烯中分离,将在高压阶段中分离的乙烯从残余的单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分中分离并且再循环到高压回路中的管式反应器的入口,并且将在低压阶段中分离的乙烯从残余的单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分中分离并且再循环到低压回路中的管式反应器的入口。

[0002] 用于制备聚乙烯和乙烯共聚物的高压聚合工艺已经长时间被公知 (Ullmann's Encyclop. Ö die der technischen Chemie, 第 4 版, 19 卷 /1980/169-178 页)。以高压管式反应器进行的工艺特别地普及。这些工艺描述于例如 BP-A-449092、BP-A-394794、EP-B-567818 和 DE-A-4102808 中。在此通过引发剂例如过氧化物或氧气来引发聚合工艺。这些引发剂通常被溶解于惰性溶剂例如异十二烷中 (参见例如 GB1558883)。

[0003] 将相对低沸点的链烷烃溶剂用于溶解引发剂也是公知的。因此,例如 US3275615 描述了将己烷、环己烷、庚烷、甲基环己烷、异辛烷或其他饱和烃作为溶剂使用。FR2362869 披露了异癸烷的使用。

[0004] 然而,迄今为止所公知的所有工艺具有这些缺点:溶剂在低压回路中与其他单体组分、低聚物组分或聚合物组分一起获得并且因此必须被处理,通常不符合防爆规定或者由于残余的溶剂含量而因此对聚乙烯产品有过多的负面影响或者使得在随后的挤出中必须后脱气。

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的上述缺点并且提供一种其中可以简单的方式将被用于乙烯高压聚合中的引发剂的溶剂大量回收的工艺。

[0006] 我们已经发现通过以下方式实现了该目的:将聚合引发剂作为于沸点不超过 160℃ 的异链烷烃溶剂中的溶液使用,将溶剂在低压回路中从其他单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分中分离并且重新用于溶解引发剂。

[0007] 对于本发明的成功而言的第一个重要因素是使用沸点不超过 160℃,优选不超过 150℃,特别优选不超过 135℃ 的异链烷烃溶剂,因为低的沸点使得将根据本发明的溶剂回收更容易同时仍然确保了高的自燃温度。根据本发明,异链烷烃溶剂是具有至少一个支链的所有链烷烃。也可以使用异链烷烃溶剂或这些溶剂级分的混合物,只要沸腾范围的上限低于 160℃。此外,优选的是该异链烷烃溶剂包括含有不超过 10 个碳原子,优选为 5-9 个,特别优选为 6-8 个碳原子的异链烷烃。

[0008] 优选的异链烷烃溶剂是 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,2,-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、2,2-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、3,3-二甲基戊烷、2-甲基庚烷、2,2-二甲基己烷、2,4-二甲基己烷、2,5-二甲基己烷、3,4-二甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷 (异辛烷)、2-甲基辛烷和其混合物。所使用的溶剂特别优选是沸腾范围为 100-150℃,特别为 110-140℃ 的异链烷烃的混合物。

[0009] 大部分溶剂的回收使得可以使用否则将对于经济的操作不可行的甚至相对昂贵

的溶剂。

[0010] 引发剂可以单独或者作为混合物,以 0.1-50mol/t 所制得的聚乙烯,特别为 0.2-20mol/t 的浓度在管式反应器的每一个区中使用。存在于溶液中的引发剂混合物为 2-65wt%,优选 5-40wt%,特别优选 10-30wt%的比例。此外,特别优选使用具有不同分解温度的引发剂的混合物。

[0011] 本发明的第二个重要方面是将溶剂以使其适合于重新用作引发剂的溶剂的方式在低压回路中从其他单体组分、低聚物组分和 / 或聚合物组分中分离。

[0012] 优选通过以下方式进行分离:在低压回路中借助于串联连接的至少一个第一和一个最后气-液分离器将溶剂分离,并且使温度逐个分离器地降低以使得在第一个分离器中将其他的单体组分、低聚物组分或聚合物组分分离出去并且主要在最后一个分离器中将溶剂作为液体分离出去。然后如果合适的话,则将该溶剂以与新鲜溶剂的混合物重新用于溶解引发剂。

[0013] 由于在其他高沸点组分已经在上游的分离器,优选至少两个分离器中分离之后使异链烷烃溶剂主要在最后一个分离器中从乙烯和任何共聚单体中分离,因此获得了以没有过多地被其他组分污染的形式的溶剂。相对大量的低聚物组分或聚合物组分能够导致溶剂由于过高的粘度而不再能够被输送,而被分子量调节剂或其他添加剂污染则对产品在进一步使用上的产品性能具有负面影响。然后将溶剂从最后一个分离器中取出并且直接地或者在简单的净化之后重新用于溶解另外的引发剂。根据本发明,不必要将已经分离的溶剂进一步净化,并且因此优选将已经分离的溶剂不需要进一步净化而用于溶解引发剂。

[0014] 除了本发明的工艺工程的优点之外,还有产品的改进。因此,采用根据本发明使用的溶剂使得聚乙烯产品中有较低的残余溶剂含量,或者在相同的残余溶剂含量下可以省略在挤出中常规的后脱气。此外,采用根据本发明使用的异链烷烃溶剂使得可以用异链烷烃溶剂来代替部分常规使用的分子量调节剂—其通常也被描述为改性剂。特别是当使用极性物质(醛、酮、醇)时,有聚合物产品的感官性能被显著改进的优点。

[0015] 出于安全因素,优选使用根据 DIN 51794 的自燃温度高于 250℃的异链烷烃溶剂。特别优选使用自燃温度高于 300℃,特别是 320℃的异链烷烃溶剂。此外,特别优选沸点为不小于 60℃至不超过 150℃,特别为不小于 80℃至不超过 135℃的异链烷烃。

[0016] 特别有利的是将最后一个分离器上游的压力增加至使得溶剂凝结同时乙烯保持为气态的程度。

[0017] 本发明的工艺可以用于乙烯的均聚和用于乙烯与一种或多种其他单体的共聚,只要这些单体可以通过在高压下的自由基机理与乙烯共聚。合适的可共聚单体的例子是:α,β-不饱和 C₃-C₈ 羧酸,特别是马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸;α,β-不饱和 C₃-C₈ 羧酸的衍生物,例如不饱和的 C₃-C₁₅ 羧酸酯,特别是 C₁-C₆ 链烷醇酯,或者羧酸酐,特别地为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸酐、马来酸酐或衣康酸酐;和 α-烯烃例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或 1-癸烯。此外,羧酸乙烯酯,特别优选乙酸乙酯也可以被用作共聚单体。特别有利的共聚单体是丙烯酸正丁酯、丙烯酸和甲基丙烯酸。反应混合物中的共聚单体的比例基于乙烯的量为 0.1-45wt%,优选为 3-30wt%。在共聚合中,优选将这些另外的单体在沿着反应器的多个点

处加入。

[0018] 采用有机过氧化物或偶氮化合物引发聚合反应代表了本发明工艺的一个优选实施方案。合适的有机过氧化物的例子是过氧酯、过氧缩酮、过氧酮和过氧碳酸酯,例如为过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧二碳酸二环己基酯、过氧二碳酸二乙酰基酯、过氧异丙基碳酸叔丁基酯、二叔丁基过氧化物、二叔戊基过氧化物、二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷、叔丁基枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己-3-炔、1,3-二异丙基单氢过氧化物或叔丁基氢过氧化物、二癸酰基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、过氧2-乙基己酸叔戊基酯、过氧化二苯甲酰、过氧2-乙基己酸叔丁基酯、过氧二乙基乙酸叔丁酯、过氧二乙基异丁酸叔丁基酯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、过氧乙酸叔丁基酯、过氧新癸酸枯基酯、过氧新癸酸叔戊基酯、过氧新戊酸叔戊基酯、过氧新癸酸叔丁基酯、过氧马来酸叔丁基酯、过氧新戊酸叔丁基酯、过氧异壬酸叔丁基酯、二异丙基苯氢过氧化物、枯基过氧化氢、过氧苯甲酸叔丁基酯、甲基异丁酮氢过氧化物、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基三过氧环壬烷或2,2-二(叔丁基过氧)丁烷。同样合适的有:偶氮链烷烃(二氮烯)、偶氮二羧酸酯、偶氮二羧酸二腈例如偶氮二异丁腈,以及分解成自由基并且也被称作C-C引发剂的烃,例如1,2-二苯基-1,2-二甲基乙烷衍生物和1,1,2,2-四甲基乙烷衍生物。可以使用单个引发剂,并且优选使用多种引发剂的混合物。广泛范围的引发剂,特别是过氧化物可以商购获得,例如由AkzoNobel在商品名Trigonox®或Perkadox®下售出的产品。

[0019] 优选在具有多个反应区,更优选为2-6个反应区,特别优选为3-5个反应区的管式反应器中进行聚合。在每一聚合区中通过加入分解形成自由基的引发剂来引发聚合。管式反应器优选具有>1000的长径比。

[0020] 在本发明的工艺中,可以常规方式通过加入分子量调节剂来控制所制备的聚合物的分子量。合适的调节剂的例子是:氢气;脂族和烯烃系烃例如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、环己烷、丙烯、1-戊烯、1-己烯或1-辛烯;酮例如丙酮、甲乙酮(2-丁酮)、甲基异丁酮、甲基异戊酮、二乙基酮或二戊基酮;醛例如甲醛、乙醛或丙醛,以及饱和的脂族醇例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇。特别优选使用饱和的脂族醛,特别是丙醛;链烷烃例如丙烷或者 α -烯烃例如丙烯或1-己烯。优选将分子量调节剂引入管式反应器上游的反应混合物中。还可以在沿着管式反应器的一个或多个点处将其与聚合引发剂一起引入。本发明的一个优点是异链烷烃溶剂也可以部分地代替分子量调节剂。

[0021] 本发明的工艺通常在1000-4000巴的压力下进行,优选1800-3500巴的压力,特别优选2000-3300巴的压力。温度通常为100-350℃,优选为140-340℃,非常特别优选为150℃-330℃,并且乙烯与敏感的或者强烈调节的共聚单体,特别是可自由基聚合的羧酸酯例如乙烯酯的共聚优选在低于230℃下进行。通常,优选其中聚合温度不高于330℃的工艺。

[0022] 流动的反应混合物通常含有基于被送入反应器的单体总重量为0-45wt%,通常至多为40wt%的量的聚乙烯。

[0023] 本发明还提供了一种用于乙烯,和如果需要,还有共聚单体的高压聚合的装置,该装置适用于并且优选用于进行本发明的工艺,其包括:

[0024] a) 高压管式反应器,其具有至少一个用于单体的进料点和至少一个用于聚合引发剂溶液的进料点,

[0025] b) 至少一个用于将聚合引发剂溶解于沸点不超过 160℃的异链烷烃溶剂中的混合容器,其与上述进料点相连,

[0026] c) 用于将未聚合的反应组分从聚合物产品中分离的高压阶段和至少一个低压阶段,

[0027] d) 用于将在高压阶段中分离的单体再循环到反应器的入口的高压回路,

[0028] e) 用于将在低压阶段中分离的单体再循环的低压回路,该回路包括至少一个用于将其他反应组分从单体和溶剂中分离的第一个分离器和用于将溶剂从单体中分离的最后一个分离器,并且在这些分离器之间提供热交换器,和

[0029] f) 用于将来自最后一个分离器的溶剂再循环到混合容器的回流管。

[0030] 优选在回流管与混合容器之间提供其中暂时储存回收的溶剂的收集容器。

[0031] 下面借助于附图更详细地描述本发明,而限于所描述的实施方案。

[0032] 该图示意性地表示用于制备乙烯均聚物或共聚物的连续聚合装置。首先借助于前压缩机 3a 将通常处于 17 巴的压力下的乙烯压缩至约 300 巴的压力,然后使用后压缩机 3b 压缩至约 3000 巴的反应压力。在与合适的分子量调节剂 - 在该情况下是丙醛,混合并且预热至约 150-175℃的反应起始温度之后,将反应混合物传送到管式反应器 1 的引发剂进料点 12a、12b、12c。

[0033] 该管式反应器 1 大体上包括长度为 600m 并且直径为 15mm 的长管,在该情况下其被分成三个反应区。借助于冷却剂回路(未示出)从反应混合物中除去所释放的反应热。在每一反应区的开头,将溶解于沸腾范围为 116-134℃并且自燃温度高于 300℃的异链烷烃级分中的多种有机过氧化物的单独的混合物送入反应器。每一混合物的组成使得能够在反应器中建立最佳的温度模式并且不超过反应区的最大允许温度。

[0034] 在管式反应器 1 的第一引发剂进料点 12a 处,引入的引发剂是:在低温下分解的过氧化物,例如过氧新戊酸叔丁基酯(TBP)、过氧新戊酸叔戊基酯(TAPP)、过氧新癸酸叔丁基酯(TBPND)或过氧新戊酸叔戊基酯(TAPND);一种或多种在中等温度下分解的过氧化物,例如过氧 2-乙基己酸叔丁基酯(TBPEH)、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁基酯(TBPIN)、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷(BU-50)、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷(CH-50);和一种或多种在高温下分解的过氧化物,例如二叔丁基过氧化物(DTBP)、叔丁基氢过氧化物(TBHP)、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷(TETMPN)。

[0035] 在第二引发剂进料点 12b 处 - 在该点反应温度在第一个温度最大值之后已经降回至 250℃,加入一种或多种在中等温度下分解的过氧化物例如过氧 2-乙基己酸叔丁基酯(TBPEH)、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁基酯(TBPIN)、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷(BU-50)、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷(CH-50),和一种或多种在高温下分解的过氧化物,例如二叔丁基过氧化物(DTBP)、叔丁基氢过氧化物(TBHP)、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷(TETMPN)的混合物。

[0036] 在第三引发剂进料点 12c 处 - 在该点反应温度在第二个温度最大值之后再次降至 250℃以下,加入一种或多种在中等温度下分解的过氧化物例如过氧 2-乙基己酸叔丁基酯(TBPEH)、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁基酯(TBPIN)、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷(BU-50)、

1,1-二(叔丁基过氧)环己烷(CH-50),和一种或多种在高温下分解的过氧化物,例如二叔丁基过氧化物(DTBP)、叔丁基氢过氧化物(TBHP)、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷(TETMPN)的混合物。

[0037] 在离开管式反应器 1 之后,所得的聚合物借助于高压分离器 4a 和低压分离器 4b 以常规的方式将所得聚合物从未反应的乙烯和其他低分子量化合物(单体、低聚物、聚合物、添加剂、溶剂等)中分离,并且排出以及通过挤出机 11 和制粒机粒化。在挤出机中通常会提供后脱气以进一步降低残余的溶剂含量,但是当使用沸点不超过 160°C 的异链烷烃溶剂时则可以将其省略,因为即使不需要进一步的后脱气,溶剂含量也足够地低。

[0038] 在高压回路 9 中在 300 巴下在至少一个净化阶段,优选多个净化阶段将已经在高压分离器 4a 中分离的乙烯除去其他的组分,并且在前压缩机 3a 与后压缩机 3b 之间将其送回到管式反应器 1 的入口端。

[0039] 在约 1.1-4 巴的压力下在多个分离器 5a、5b、5c、5d 中对已经在低压分离器 4b 中分离的、还包含有尤其是主要部分的低分子量聚合产品(低聚物)和溶剂的乙烯进行加工,其中热交换器位于每一分离器之间并且压缩机 3c 位于分离器 5c 与分离器 5d 之间。热交换器 8c、8d、8e 的作用是将反应混合物逐个分离器地冷却以根据沸点实现组分的分级。在第一个分离器 5a-5c 中,将乙烯与主要部分的溶剂一起从其他组分中分离,其中主要的低聚物和聚合物在第一个分离器 5a 中获得,并且另外的组分在分离器 5b 和 5c 中分离。最后,借助于压缩机 3c 将乙烯/溶剂混合物压缩至使得能够在约 40°C 和 5 巴下在分离器 5d 中将溶剂从乙烯中除去的程度。在另一个压缩阶段 3d 之后,将乙烯送入前压缩机 3a 的吸入端。

[0040] 在分离器 5d 中回收的溶剂足够地纯,使得其能够与新鲜溶剂一起用于溶解另外的引发剂。这些溶剂通过回流管 14 被送到原料容器中、与新鲜溶剂一起从原料容器送到混合容器 13a、13b、13c,并且被重新用于溶解相应的引发剂混合物。

[0041] 实施例

[0042] 实施例 1

[0043] 采用参照附图所描述的聚合装置、使用丙醛(PA)作为分子量调节剂而制备具有不同的密度和 MFR 的乙烯聚合物。作为用于过氧化物引发剂混合物的溶剂,使用的是沸腾范围为 116-134°C 的异链烷烃级分(IP)。将回收的溶剂以与新鲜溶剂的 1:1 的混合物用于溶解过氧化物引发剂混合物。该溶剂含有少量的低分子量聚合产品作为杂质,但这些杂质不会负面地影响重新使用。

[0044] 比较例 A

[0045] 在与实施例 1 中的那些相同的条件下进行比较例 A,但使用异十二烷(IDD)代替低沸点的异链烷烃混合物而作为用于过氧化物的溶剂。

[0046] 所得聚合物的熔体流动速率(MFR)根据 ISO 1133 在 190°C 下在 2.16kg 负荷下测量。密度根据 ISO 1183 测量。

[0047] 可以在表 2 中看出在实施例 1 和比较例 A 中溶剂在分离器 5b、5c 和 5d 内的分布。尽管在实施例 1 中实际上仅仅在分离器 5d 中获得异辛烷,但异十二烷却分布于三个分离器 5b、5c 和 5d 中并且还和分子量调节剂和蜡混合。分子量调节剂的比例太高,以致于在不进行预先净化的情况下,溶剂不适用于溶解引发剂。此外,溶剂中所存在的蜡极大地降低了压

缩时的流动性。

[0048] 表 1

[0049]

实施例	聚合物 密度 g/cm ³	MFR g/10min	转化率 %	使用的溶剂			分子量调节剂	
				种类	新鲜溶 剂的量 kg/t PE	回收溶剂 的量 kg/t PE	种类	数量 kg/t PE
1	0.9240	0.8	25.9	IP	8.2	8.2	PA	0.8
A	不可能聚合*			IDD	7.5	7.5	PA	

[0050] * 引发剂溶液不能被泵送

[0051] 表 2 : 溶剂在分离器内的分布

[0052]

		比较例 A	实施例 1
分离器 5b	分离的数量, 1/24h	101.6	1.3
	溶剂, wt%	97.5	67.0
	改性剂, wt%	2.5	33.0
分离器 5c	分离的数量, 1/24h	133.4	4.1
	溶剂, wt%	98.8	87.0
	改性剂, wt%	1.2	13.0
分离器 5d	分离的数量, 1/24h	65.0	292.4
	溶剂, wt%	99.3	97.3
	改性剂, wt%	0.7	2.7

[0053] 附图标记列表

[0054] 1 管式反应器

[0055] 2 预热器

[0056] 3a 前压缩机

[0057] 3b 后压缩机

[0058] 3c、3d 压缩机

[0059] 4a 高压分离器

[0060] 4b 低压分离器

[0061] 5a-5d 分离器

[0062] 6 压力维持阀 (压力 - 驱动阀)

[0063] 7 产品阀

[0064] 8a-8f 热交换器

[0065] 9 高压回路

[0066]	10	低压回路
[0067]	11	挤出机
[0068]	12a-12c	进料点
[0069]	13a-13c	混合容器
[0070]	14	回流管
[0071]	15	原料容器

