(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101247887 B
(45)授权公告日 2011.11.30

(21)申请号 200680015362.1
(22)申请日 2006.04.25
(30)优先权数据
11/122,965 2005.05.05 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.11.05
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2006/015770 2006.04.25
(87)PCT申请的公布数据
WO2006/121615 EN 2006.11.16
(73)专利权人 伊士曼化工公司
地址 美国田纳西州
(72)发明人 L·C·温德斯 W·S·穆尔多奇
T·L·尤恩特 P·K·谢雷尔
R·G·邦纳 C·S·斯劳特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 丁建春 刘华联
(51)Int.Cl.
B01J 19/24(2006.01)
B01J 19/00(2006.01)
B01J 10/02(2006.01)
(56)对比文件
CN 1541742 A,2004.11.03,
DE 2041122 A,1972.03.02,
CN 1206425A A,1999.01.27,
CN 1484575 A,2004.03.24,
FR 2152765 A,1973.04.27,
US 3841836 A,1974.10.15,
审查员 王辉

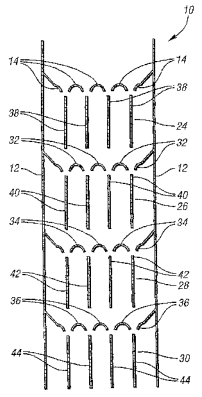
权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 12 页

(54)发明名称

用于竖直分级聚合反应器的固定薄膜生成器与薄膜支撑结构系列

(57)摘要

本发明提供一种用于高粘度、高产量和薄聚合物薄膜的组合的竖直重力流驱动聚合反应器的管束组件。该管束组件包括静态内部构件，其提供与该反应器的气氛接触的自由液体表面的较大面积同时仍达成足够的液体滞留时间以发生聚合。该管束组件包括一个或多个固定薄膜生成器。该管束组件另外包括薄膜支撑结构的一个或多个固定阵列。所述薄膜支撑结构中的每一个薄膜支撑结构具有第一侧面与第二侧面。该等薄膜支撑结构的两侧被流动聚合物涂布。在该管束组件中构件的竖直排列造成该聚合熔体跌落合并该管束组件的反应容器内部的竖直距离。本发明也提供合并本发明组件的聚合反应器与通过使用本发明的组件增加聚合物熔体的聚合度的方法。



CN 101247887 B

1. 一种用于使聚合物熔体聚合的竖直安置的包括内部构件管束组件的聚合反应器的管束组件，所述管束组件包括：

一个或多个薄膜支撑结构的第一固定阵列，定向所述一个或多个薄膜支撑结构的第一固定阵列以具有带一致间隙的连续水平间隔的表面，其中，每一薄膜支撑结构相对于水平面以大于或等于大约 60 度的角度定位，且每一薄膜支撑结构具有第一侧面与第二侧面；以及

一个或多个固定薄膜生成器，其定位于所述一个或多个薄膜支撑结构的第一固定阵列上方，其中，

反应器内部的聚合物熔体流是重力驱动的，

一个或多个薄膜生成器完全定位于一个或多个薄膜支撑结构的第一阵列上方，且

一个或多个薄膜生成器将所述聚合物熔体细分，并且通过至少一个设置在随后的薄膜支撑结构上方并与随后的薄膜支撑结构对齐的开口将所述聚合物熔体引导到一个或多个薄膜支撑结构上，使得当聚合物熔体流经至少一个开口时，细分的聚合物熔体的第一部分被引导从随后的薄膜支撑结构的第一侧面流过且聚合物熔体的第二部分 (78) 被引导从随后的薄膜支撑结构的第二侧面流过。

2. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其中所述大体上竖直的表面大体上为平行的。

3. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其中每一薄膜支撑结构相对于水平面以大于大约 80 度的角度定位，所述薄膜支撑结构的固定阵列通过排列以形成一行或多行，每一行具有定位于相同高度的水平间隔的薄膜支撑结构。

4. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其另外包括薄膜支撑结构的一个或多个额外的固定阵列，所述额外固定阵列各被排列成一个或多个额外竖直排列的行，每一行具有在相等高度定位的水平间隔的薄膜支撑结构，其中所述额外阵列包括最低固定阵列使得所述管束组件适合于允许所述聚合物熔体从所述第一固定阵列流到所述最低固定阵列。

5. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其中所述薄膜支撑结构阵列的每一薄膜支撑结构包括固体板。

6. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其中所述薄膜支撑结构阵列的每一薄膜支撑结构包括有孔的薄膜支撑结构。

7. 根据权利要求 6 所述的管束组件，其中所述薄膜支撑结构阵列的每一有孔薄膜支撑结构包括金属丝布或金属丝网、网筛、穿孔金属板或金属网薄板。

8. 根据权利要求 7 所述的管束组件，其中所述有孔薄膜支撑结构具有大约 0.25 英寸至大约 3 英寸的开口。

9. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其中所述薄膜支撑结构阵列的每一薄膜支撑结构包括大体上竖直并大体上平行的金属丝、杆或管的集合。

10. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其中所述薄膜支撑结构阵列的邻近薄膜支撑结构之间的水平间隔距离使得当所述聚合熔体流经所述管束组件时，在稳态操作期间，所述细分的和独立的聚合物熔体流中的每一者具有每一薄膜支撑结构之间的距离的至少 10％的厚度。

11. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其中所述薄膜支撑结构阵列的每一薄膜支撑结构以大约 0.5 英寸到大约 10 英寸的距离与水平邻近的薄膜支撑结构分隔。

12. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其中所述聚合物熔体薄膜生成器形成一个或多个聚合流用于每一薄膜支撑结构，所述薄膜支撑结构构成在所述薄膜生成器的直接下方的所述薄膜支撑结构阵列。

13. 一种聚合反应器，其包括放置到竖直安置的安全壳内的根据权利要求 1 所述的管束组件。

14. 根据权利要求 1 所述的管束组件，其中所述一个或多个支撑结构包括选自包括具有圆筒形状的结构、具有螺旋形状的结构和具有大体上竖直但并不平行的平面的结构的群。

15. 一种增加聚合熔体的聚合度的方法，所述方法包括 ：

a) 在充分的温度和压力下将所述聚合熔体引入到管束组件内用于所述聚合熔体的聚合，所述管束组件包括 ：

薄膜支撑结构的固定阵列，定向所述薄膜支撑结构固定阵列以具有带足够的间隙的连续水平间隔的大体上竖直的表面使得当聚合物熔体流经所述管束组件时，所述聚合物的一部分在重力作用下向下从每一薄膜支撑结构流过同时涂布每一薄膜支撑结构 ；以及，

一个或多个固定薄膜生成器，其定位于所述薄膜支撑结构阵列上方，所述一个或多个固定薄膜生成器经定位以细分所述聚合物熔体并将其引导到所述薄膜支撑结构上 ；

b) 将所述聚合物熔体的所得自由表面向所述反应器的所述气氛暴露 ；以及，

c) 从所述管束组件去除所述聚合熔体，其中从所述管束组件去除的所述聚合熔体具有比当聚合物熔体被引入到所述管束组件内时更高的聚合度。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述管束组件进一步包括所述薄膜支撑结构阵列的排列以形成在相等高度的行，所述薄膜支撑结构的行被竖直排列，所有额外的行在所述薄膜支撑结构的第一行下方竖直定位，其中所述一个或多个额外行中的每一行，除了位置最低的行之外，适合于在重力的作用下传递所述聚合熔体到更低的竖直邻近的行。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其另外包括在步骤 c 之前使所述薄膜支撑结构的一个或多个额外行接触所述聚合熔体。

18. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述温度为大约 250℃至大约 320℃。

19. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述压力为大约 0.2 托至大约 30 托。

20. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述薄膜支撑结构的每一个薄膜支撑结构相对于所述水平面以大于或等于大约 60 度的角度定位。

21. 根据权利要求 15 所述的方法，其中在薄膜支撑结构阵列中的薄膜支撑结构包括固体板。

22. 根据权利要求 15 所述的方法，其中在薄膜支撑结构阵列中的每一薄膜支撑结构包括有孔薄膜支撑结构。

23. 根据权利要求 22 所述的方法，其中在薄膜支撑结构阵列中的每一薄膜支撑结构包括金属丝布或金属丝网、网筛、穿孔金属板或金属网薄板。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述有孔薄膜支撑结构具有大约 0.25 英寸至大约 3 英寸的开口。

25. 根据权利要求 15 所述的方法，其中在薄膜支撑结构阵列中的每一薄膜支撑结构包括大体上竖直并大体上平行的金属丝、杆或管的集合。

26. 一种用于使聚合物熔体聚合的竖直安置的重力流驱动的聚合反应器的管束组件，所述管束组件包括：

薄膜支撑结构的第一固定行，定向所述薄膜支撑结构的第一固定行以具有带一致间隙的连续大体上竖直的表面；以及

一个或多个固定薄膜生成器，其定位于所述薄膜支撑结构的第一固定行上方，所述一个或多个固定薄膜生成器经定位以细分所述聚合物熔体并将其引导到所述薄膜支撑结构上，

其中所述薄膜支撑结构的第一固定行相对于所述薄膜生成器定位使得当所述聚合熔体接触任何薄膜支撑结构时，所述聚合熔体在重力作用下在向下方向中移动使得所述细分的聚合物熔体的第一部分在重力的作用下从每一薄膜支撑结构的第一侧面流过且所述聚合物熔体的第二部分在重力作用下从每一薄膜支撑结构的所述第二侧面流过。

27. 根据权利要求 26 所述的管束组件，其另外包括：

薄膜支撑结构的一个或多个额外固定行，每一薄膜支撑结构具有第一侧面与第二侧面；以及，

一个或多个额外薄膜生成器，其中所述额外薄膜生成器定位于所述额外行中每一行的上方，使得所述管束组件适合于允许聚合物熔体从所述第一固定行流动到中间固定行，如有的话则到最低的固定行。

28. 根据权利要求 26 所述的管束组件，其中在薄膜支撑结构的行中的每一部件相对于所述水平面以大于大约 60 度的角度定位。

用于竖直分级聚合反应器的固定薄膜生成器与薄膜支撑结构系列

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产缩聚产品（诸如线型聚酯和共聚多酯）的设备。更具体地说，本发明涉及在竖直定向的聚合反应器中使用的改进的塔盘设计。

背景技术

[0002] 通过缩聚反应来产生诸如聚酯和共聚多酯之类的聚合材料的方法涉及在分子的聚合官能团彼此反应以产生更长分子链的分子时释放副产物。一般说来，必需从反应混合物提取这些被释放的副产物分子以便驱动聚合物的分子形成。如果不去除这些副产物化合物，那么化学平衡将抑制所形成的聚合链的长度。在这些缩聚反应体系的许多反应体系中，用于提取所释放的副产物的优选方法为将副产物从反应混合物中蒸发出来。

[0003] 已经设计和操作各种反应器设计和多步骤反应体系来帮助副产物的蒸发和缩聚材料的相关生产。这种缩聚反应的最经济的设计（至少对于低分子量到中分子量聚合材料的生产）为一系列搅拌釜反应器。在这些反应器系统中，可通过使用机械搅拌、热缸吸再沸器及/或简单气泡搅拌来产生大量的材料以促进传热和液-汽表面积更新。不幸的是，聚合熔体的粘度随着聚合度（“DP”）增加而显著增加。因此，由于搅拌器设计的实际限制，这些材料的高粘度显著地减小更新液-汽表面的能力因而减小搅拌釜反应器的质量传递效率。

[0004] 除了上述缺点之外，在缩聚过程中其它操作参数也是受到限制的。举例说来，可需要较高的温度来增加反应动力学和反应副产物的挥发性。副产物较高的挥发性减小副产物在反应混合物中的浓度，从而促进聚合反应。然而，聚合材料对降解反应的温度敏感性限制使用越来越高的温度作为促进聚合度的手段。同样，可以通过使用低操作压力来进一步增加副产物的挥发性。然而，使用非常低的操作压力受到实现低操作压力的成本和防止将聚合物夹带到真空源内所需的反应器蒸汽空间的量的限制。另外，聚合池的深度可抑制低压缩聚反应器中反应体积的有效使用。具体说来，反应混合物过深增加挥发性副产物在逃逸之前必需经历的扩散和对流路径。另外，随着聚合池的深度增加，该池的更深的部分经受更大的静水压力。在该液体内更高的局部压力抑制副产物气泡的形成，这阻碍了副产物的释放和因此反应体积对于促进聚合的有效使用。

[0005] 由于上文所述的原因，增加聚合度需要将简单搅拌釜反应器替换为专门的反应设备。这种专门的设备必须克服一个或多个上文所述的操作限制以实现所要的聚合度。目前，存在两种基本方法来促进液-汽表面更新，这些方法最好地被描述为动态方法和静态方法。

[0006] 第一种方法可以被称作动态方法，这是因为其涉及使用移动的机械装置来促进液-汽表面更新。如上文所述，促进的液-汽表面更新有助于副产物的释放。利用这种动态方法，需要围绕穿过反应器壁的一个或多个转轴进行密封。必须维持这些密封以防止空气泄漏到反应器内。同样对于这种动态方法，随着容器的大小和产物的粘度增加，机械构件的大小必须增加以处理负载的增加。第二种方法可以被称作静态方法，这是因为并不使用

移动装置来用于液-汽表面更新。这后一种方法使用结合竖直降落的重力来形成薄聚合薄膜。一般而言，这种聚合薄膜在竖直降落期间在塔盘之间流动。结合通过竖直落下的薄膜所形成的剪切和表面翻转效应的薄聚合薄膜通过促进副产物的释放而驱动聚合反应。

[0007] 公开使用结合竖直降落的重力的现有技术专利包括：美国专利第 5,464,590 号（第′ 590 专利）、第 5,466,419 号（第′ 419 专利）、第 4,196,168 号（第′ 168 专利）、第 3,841,836 号（第′ 836 专利）、第 3,250,747 号（第′ 747 专利）和第 2,645,607 号（第′ 607 专利）。早期塔盘设计使用竖直间隔的圆盘（与空心圆结合的全圆，和分段圆(segmentedcircular)），这种圆盘利用容器的大部分横截面积。这些圆盘反应器使用可用压力容器水平横截面的大部分来用于液体拦截。在某些设计中，圆盘后面为空心圆盘，因此形成碟环式 (disc-and-doughnut) 排列。因此，当聚合物从一个塔盘传递到另一个塔盘时，其从圆形边缘流过。因此所释放的气体副产物流经圆形和环形开口。在其它设计中，塔盘被分段以提供直边供聚合物在滴落到下一塔盘之前流过。分段塔盘设计也在供聚合物流过的直边与气体副产物可能通过的容器壁之间提供开口区域。然而，对于两种设计，从塔盘蒸发的副产物被迫流经与聚合物熔体流动相同的空间。为了解决这一点，使圆盘的直径略微小于反应器容器直径。使用所得环形空间来允许蒸汽流量从每一塔盘逃逸并且沿聚合物流动路径外部的路径传播到反应器容器蒸汽排放喷嘴。这种简单圆盘设计的缺点在于存在死区（在塔盘上移动非常缓慢或停滞的区域）。在这些停滞区域中的聚合物倾向于被过度焙烧 (overcook)，变得过于粘滞、交联及 / 或降解，且因此缓慢地固化。最终结果是失去有效反应体积。

[0008] 下一代设计者将塔盘的形状从圆形变成其它几何形状。他们排除了并不完全作为反应体积有效的死区。排除死区也改进了产品质量，因为死区为由于聚合物的过度焙烧产生大量降解副产物和色泽较差的区域。不幸的是，这些非圆形形状的塔盘并不增加圆柱形压力容器横截面积的有效使用。

[0009] 更新近的第′ 590 专利和第′ 419 专利的发明的基础为更有效地利用圆筒形压力容器的横截面积同时提供使液体死区区域减小并防止沟道效应的聚合物熔体流程的中空圆盘。最终结果为与非圆形塔盘相比可用于液体滞留的塔盘面积增加大约 40％。在塔盘中的中心孔提供去除蒸汽副产物所用的烟囱。

[0010] 然而，如上文所述，聚合池的深度也可抑制反应体积在低操作压力下的有效使用。在给定操作压力（真空水平）下，聚合物深度的影响与聚合度成正比例增加。这是由于随着通过聚合物链的增长使聚合物末端基团浓度的减小，聚合的化学平衡驱动力也减小。因此，为了得到可接受的结果，必须进一步促进从聚合物熔体释放缩聚副产物的机制。在更高的聚合度，这是必需的，以便在熔体中保持足够低的副产物含量使得聚合有效地进行。然而，另一重要因素在于随着聚合进行到更高的聚合度，粘度实质上增加。

[0011] 在足够高的粘度，水平塔盘不可实现所要的高聚合物产量与浅聚合物深度的组合。Lewis 等人的设计（第 168 专利）通过使聚合物从倾斜塔盘流下而实现对聚合物深度的一定程度的控制。这种连续塔盘的坡度增加以在聚合物沿其进程聚合时解决预期的增加的聚合物粘度。在本文所述的本发明中，大体上竖直的表面对于具有较高产量且甚至较高粘度的聚合物体系是理想的，这归因于所释放的气体必须穿过的减小的薄膜厚度。

[0012] 第′ 168 专利的设计（顶槽式 (roof-and-trough) 塔盘）也通过将聚合物熔体分

成两个等同的流（其中一个流程为另一个流程的镜像）而实现对聚合物深度的某种程度的控制，其中这两个等同的流在倾斜塔盘上从反应器的顶部移动到底部。Lewis 的设计创新优于简单倾斜塔盘之处在于减小了将塔盘封闭在真空环境内所需的反应器容器体积。通过将聚合物流动分开，减小了塔盘实现所要坡度和因此所要聚合物深度所需的竖直高度（竖直降落）。顶槽式配置切断了每一半聚合物流动在滴落到下一塔盘之前必需经过的塔盘的水平长度。由于每一半聚合物流动经过一半的水平距离，在使用更少的总竖直高度时，每一者的滞留时间大约与简单倾斜塔盘相同。

[0013] 随着生产率增加，顶槽式设计概念可通过将聚合物流分成多个等同的流而扩展，通常以双数形式，两个，四个，八个 ..... 因此，当容器的大小增加以适应聚合物产量时维持反应器容器体积的良好利用。

[0014] 然而，即使利用 Lewis 的顶槽式塔盘设计，随着所要聚合度被推高及 / 或质量传递与滞留时间操作窗口变窄以实现更好的质量，反应器容器体积的利用减小。随着目标聚合度被推高，聚合物粘度增加，因此为了维持相同的聚合物深度要求，需要更陡峭的塔盘坡度。同样，如果通过以较浅的聚合物深度为目标来增加质量传递，那么将需要更陡峭的塔盘。在某些点，在坡度变得基本上竖直（与水平相比大于 60° 坡度），并且通过进一步改变该坡度不可能实现给定的产量与粘度的组合的略微更薄的深度。在这个具有高产量、目标浅深度和高粘度的区域中，本文所述的本发明的薄膜产生和薄膜支撑结构增加在给定反应器容器横截面积内聚合物片材的数目，从而实现了高产量和更好的质量传递。

[0015] 因此，存在对缩聚反应器中薄膜产生与薄膜支撑的改进的设计的需要，其能够更有效地利用竖直重力流驱动聚合反应器中的空间用于高粘度、高产量和薄膜的组合。

发明内容

[0016] 本发明通过在一个实施例中提供用于竖直重力流驱动聚合反应器的静态内部构件的管束组件来用于高粘度、高产量和薄聚合物熔体薄膜的组合来克服现技术的一个或多个问题。本发明为也使用重力和竖直降落方法来实现所要聚合度的早期设计的改善。这些早期设计在美国专利第 5,464,590 号（第′ 590 专利）、第 5,466,419 号（第′ 419 专利）、第 4,196,168 号（第′ 168 专利）、第 3,841,836 号（第′ 836 专利）、第 3,250,747 号（第′ 747 专利）和第 2,645,607 号（第′ 607 专利）中公开。这些专利的全部公开内容以参考的方式结合到本文中。本发明通过在被称作‘管束组件’的装置内的新颖构件来提供液体与反应器内的气氛接触的较大表面积同时仍达成足够的液体滞留时间用于发生聚合。该反应容器提供用于控制管束组件周围空间中压力与温度的装置。

[0017] 本发明的管束组件包括一个或多个固定的薄膜生成器。管束组件另外包括薄膜支撑结构的一个或多个固定阵列，其中阵列被薄膜生成器分隔。一般而言，薄膜支撑结构的每一阵列在特征为在一行内的所有薄膜支撑结构在相同高度的一行或多行中排列。根据反应容器内管束组件中的构件的竖直排列，聚合熔体跌落该容器内部的竖直距离。

[0018] 薄膜生成器为将流动的聚合物流细分为两个或两个以上独立流动流并因而造成自由表面数目增加的任何装置。通过将聚合物熔体分开，可以更均匀地涂覆到位于其下方的薄膜支撑结构上。另外，薄膜生成器形成大量的自由表面积用于流动的聚合物流，其通过薄膜支撑结构而保持及 / 或延伸。

[0019] 薄膜支撑结构阵列提供固体表面，来自薄膜生成器的聚合物流在所述固体表面上流动。这些薄膜支撑结构中的每一薄膜支撑结构具有第一侧面与第二侧面。每一个被细分的聚合物流的一部分从第一侧面流过，且被细分的聚合物流的第二部分从第二侧面流过。以此方式，用流动的聚合物来涂布薄膜支撑结构。薄膜支撑结构通常以与水平面成至少 60 度，且优选地成大约 90 度定向。可以多种方式形成一行薄膜支撑结构。举例说来，可通过在相等的高度安装多个水平间隔的平坦薄膜支撑结构来形成一行。对于这种阵列，对于给定的一行，邻近薄膜支撑结构的平面之间的线性或正常间距优选地是恒定的。或者，可通过围绕大体上竖直的线来排列薄膜支撑结构来形成一行。对于这后一种情况，邻近薄膜支撑结构之间的角间距优选地在一给定行内是恒定的。薄膜支撑结构无需为平坦的。举例说来，一个薄膜支撑结构阵列可由一系列同心圆筒或椭圆形成。在另一变型中，可通过使薄膜支撑结构围绕一根竖直线盘旋而形成一个阵列。

[0020] 视情况，多个薄膜生成器和薄膜支撑结构的阵列被竖直排列以形成管束组件。薄膜支撑结构竖直排列的行通常包括位置最高的行、位置最低的行和视情况一个或多个中间位置的行。而每一行包括一个或多个薄膜支撑结构，定位这些薄膜支撑结构使得当聚合物熔体接触薄膜支撑结构时，聚合物熔体在重力的作用下在向下方向中移动。这些行的排列使得每一行（除了最低行之外）传递聚合物熔体到更低竖直邻近的薄膜生成器或薄膜支撑结构的行。在薄膜支撑结构的行之间的薄膜生成器的存在有助于使一行与随后更低的一行的薄膜支撑结构的表面的数目、方位和形状发生改变。

附图说明

[0021] 图 1 本发明的一个实施例的管束组件的横断面视图，其显示薄膜生成器和平行薄膜支撑结构；

[0022] 图 2A 显示图 1 的管束组件的聚合物熔体流动；

[0023] 图 2B 更详细地显示在薄膜支撑结构的两侧上来自薄膜生成器的聚合物熔体薄膜；

[0024] 图 3A 为平坦薄膜支撑结构的顶边和在其上方的薄膜生成器的横断面视图，其中薄膜生成器利用半管来分开熔体流动，形成薄膜并且将薄膜引导到适当间隔的薄膜支撑结构上。

[0025] 图 3B 为平坦薄膜支撑结构的顶边和在其上方的薄膜生成器的横断面视图，其中薄膜生成器利用等边角钢分开熔体流动，形成薄膜并且将薄膜引导到适当间隔的薄膜支撑结构上；

[0026] 图 4A 为在本发明的变型中用作薄膜支撑结构的加外框固定板的透视图；

[0027] 图 4B 为在本发明的变型中用作薄膜支撑结构的加外框网筛的透视图；

[0028] 图 4C 为在本发明的变型中用作薄膜支撑结构的竖直并平行的金属丝或杆的加外框集合的透视图；

[0029] 图 5A 利用具有等角间距的平坦平面的一行薄膜支撑结构的透视图；

[0030] 图 5B 为定位于图 5A 的薄膜支撑结构上方的薄膜生成器的透视图；

[0031] 图 6A 为利用同心圆筒的一行薄膜支撑结构的透视图；

[0032] 图 6B 为定位于图 6A 的薄膜支撑结构上方的薄膜生成器的透视图；

[0033] 图 6C 为利用螺旋排列的薄膜支撑结构的透视图；

[0034] 图 6D 为定位于图 6C 的薄膜支撑结构上方的薄膜生成器的透视图；

[0035] 图 7A 为在安装架中的一行加外框的平行固定板薄膜支撑结构的透视图；

[0036] 图 7B 为用于在装架中的薄膜支撑结构的一行网筛或穿孔金属板的透视图；

[0037] 图 7C 为用于安装架中的薄膜支撑结构的金属丝、杆或管的一行加外框集合的透视图；

[0038] 图 8A 为说明用于形成管束组件的薄膜生成器和薄膜支撑结构的支架（行）的堆叠的透视图，其中每一个支架保持相同类型的薄膜支撑结构；

[0039] 图 8B 为说明用于形成管束组件的薄膜生成器和薄膜支撑结构的支架（行）的堆叠的透视图，其中每一个支架保持不同类型的薄膜支撑结构；以及

[0040] 图 9 为由封闭本发明的管束组件的容器组成的聚合反应器的侧视图。

具体实施方式

[0041] 现将对本发明的目前优选的组成或实施例和方法进行详细的参考，这些组成或实施例和方法构成目前本发明者已知的实践本发明的最佳方式。

[0042] 在本发明的实施例中，提供适合于放置到用于使聚合物熔体聚合的反应器中的管束组件。参看图 1 与图 2，提供具有和不具有聚合熔体的本发明的管束组件的一个实施例的横截面示意图。管束组件 10 包括支撑结构 12。管束组件 10 还包括固定薄膜生成器 14，其后为竖直薄膜支撑结构的固定阵列 24。一般而言，固定阵列 24 为一行定位在大体上等同高度的竖直薄膜支撑结构。另外，阵列与薄膜生成器被称作是固定的是因为其在操作期间并不移动。在本文所使用的术语“薄膜支撑结构”表示具有第一表面和第二表面（聚合物熔体可从所述第一表面与所述第二表面流过）的物体。管束组件 10 还视情况包括薄膜支撑结构的一个或多个额外的阵列（例如，行）26、28、30 和固定薄膜生成器的一个或多个额外行 32、34、36。当存在额外阵列 26、28、30 时，阵列 24 为最高的阵列且阵列 30 为最低的阵列。阵列 24 到 30 中的每一个阵列包括一个或多个薄膜支撑结构。在一个变型中，阵列 24 至 30 中的每一个阵列包括多个薄膜支撑结构 38、40、42、44。在阵列 24 至 30 中的每一个阵列中，定向多个薄膜支撑结构 38、40、42、44 以具有一致间隙的连续的水平间隔大体上竖直的表面。在本文中所使用的“一致间隙”表示薄膜支撑结构以足够的距离分隔以防止邻近的聚合物自由表面融合并且防止因此造成的聚合物熔体 46 的自由表面的损失。在一个变型中，这些水平间隔的表面也大体上平行。

[0043] 一般而言，薄膜支撑结构 38、40、42、44 中的每一个薄膜支撑结构以每一薄膜支撑结构与水平面之间的角度等于或大于 60 度而大体上竖直。在本发明的一个变型中，多个薄膜支撑结构 38、40、42、44 的每一薄膜支撑结构以每一薄膜支撑结构与水平面之间的角度等于或大于大约 80 度的而大体上竖直。在本发明的另一变型中，多个薄膜支撑结构 38、40、42、44 中的每一薄膜支撑结构以每一薄膜支撑结构与水平面之间的角度为大约 80 至优选地大约 90 度而大体上竖直。在本发明的又一变型中，多个薄膜支撑结构 38、40、42、44 中的每一个薄膜支撑结构以每一薄膜支撑结构与水平面之间的角度为大约 90 度而大体上竖直。定位多个薄膜支撑结构 38 至 44 中的每一薄膜支撑结构使得当聚合熔体 46 接触多个薄膜支撑结构 38 至 44 的薄膜支撑结构时，聚合熔体 46 在重力的作用下在向下方向中移动。

另外，当存在额外的阵列 26、28、30 时，竖直排列的阵列 24、26、28 中的每一个阵列传递聚合熔体 46 到更低的竖直邻近阵列。

[0044] 在图 1 中的薄膜支撑结构的表面的平行排列具有在一行中的表面之间的均一线性或正常间距。或者，这些表面可以围绕一根竖直线排列使得其可具有均一的角间距使得当从薄膜支撑结构的上方观察时看起来很像轮子的轮辐。另外，薄膜支撑结构 30、40、42、44 的表面并非必须是平坦的。其可为其中邻近薄膜支撑结构的表面之间存在一致间隙的任何形状和方位。因此，由平板、诸如圆筒的同心形状和螺旋表面组成的薄膜支撑结构皆包括于本发明的范畴内。出于说明目的，在图 1、图 2、图 3、图 4、图 7、图 8 和图 9 中显示矩形平坦平行支撑表面。

[0045] 参看图 2A 与图 2B，其提供说明聚合物熔体 46 的流动的横截面示意图，包括在薄膜生成器上方的聚合物池，来自薄膜生成器的多个聚合物流，和在平行薄膜支撑结构上所得的聚合物薄膜。聚合物熔体 46 在管束组件 10 的顶部引入，首先进入入口薄膜生成器 14，所述入口薄膜生成器 14 将该流动分成流到多个薄膜支撑结构 38 的每一薄膜支撑结构上的流动流 52、54、56、58。然后，聚合物熔体 46 的流动以类似方式沿多个薄膜支撑结构 38 的每一薄膜支撑结构的侧面 62、64 进行。聚合物熔体 46 在重力作用下向下流动直到到达多个薄膜支撑结构 38 的底部。然后，聚合物熔体 46 进行到薄膜生成器 32，其将该流动分成流动流 66、68、70、72。对于多个薄膜支撑结构 40、42、44 和可能存在的薄膜支撑结构的任何额外阵列，这个过程以类似方式进行直到到达管束组件 10 的底部。定位阵列 24 至 30 的每一薄膜支撑结构使得当聚合物熔体 46 流经管束组件 10 时，使用薄膜支撑结构 38 至 44 的两侧。举例说来，如在图 2B 中所示，聚合物熔体 46 的第一部分 74 在重力的作用下从薄膜支撑结构 38 的第一侧面 76 流过且聚合物熔体 46 的第二部分 78 在重力的作用下从薄膜支撑结构 38 的第二侧面 80 流过。最后，在单行薄膜支撑结构内，邻近薄膜支撑结构以一定距离分隔使得当聚合熔体 46 流经管束组件 10 时，在稳态操作期间，聚合熔体的第一部分 74 和第二部分 78 各独立地具有优选地为邻近薄膜支撑结构之间的距离至少 10％的厚度。

[0046] 薄膜生成器为可用于将聚合物流动均一地细分到薄膜支撑结构上的任何装置。可容易地排列杆、条、管、半管和角度的阵列以形成用于平行的平坦薄膜支撑结构的薄膜生成器。对于更为复杂的薄膜支撑结构，可通过添加适当定位的开口的阵列而形成薄膜生成器。参看图 3A 与图 3B，提供可用于薄膜生成器 14、32、34、36 的设计变型中的某些设计变型的示意图。在图 3A 中，薄膜生成器 100 使用半管 102，所述半管 102 以距离 d_1 分隔以形成间隙 104。随后的薄膜支撑结构 106 以水平距离 d_2 分隔且通过定位以与间隙 104 的中心对准。此外，薄膜支撑结构 106 在薄膜生成器 100 的底部下方竖直距离 d_3 处。间隙 104 的中心与随后的薄膜支撑结构 106 的对准确保两侧 112、114 均被聚合物熔体 46 涂布。在图 3B 所示的另一变型中，薄膜生成器 120 包括用于薄膜生成器 122 的等边角钢，其以距离 d_4 分隔以形成间隙 124。随后的薄膜支撑结构 126 以水平距离 d_5 分隔并通过定位以与间隙 124 对准。另外，薄膜支撑结构 126 在薄膜生成器 120 底部下方竖直距离 d_6 处。同样，间隙 124 与薄膜支撑结构 126 的对准确保两侧 132、134 均被聚合物熔体 46 涂布。一般而言，距离 d_1 和 d_4 将为大约 0.25 到大约 2 英寸，距离 d_2 与 d_5 将为大约 0.5 到大约 10 英寸，且距离 d_3 与 d_6 将为大约 0 到大约 2 英寸。优选地，距离 d_2 与 d_5 将为大约 0.75 到大约 3 英寸。在其它变型中，薄膜支撑结构替代地可完全穿过间隙 104、124。薄膜生成器的配置可适合于将单流注入

到薄膜支撑结构的两侧或注入两个独立的流，其中一个流流到薄膜支撑结构的一个侧面。

[0047] 参看图 4A、图 4B 和图 4C，提供可在管束组件 10 中使用的各种薄膜支撑结构中的某些薄膜支撑结构 38 至 44 的透视图。图 4A 提供在薄膜支撑结构 38 至 44 的一个变型中所使用的加外框固体平板的透视图。在这个变型中，薄膜支撑结构 140 包括固体板部分 142 和框部分 144、146。框部分 144、146 协助将加外框薄膜支撑结构放置到托架内并且增加机械强度以维持薄膜支撑结构的形状和位置。图 4B 提供包括可在薄膜支撑结构 38 至 44 的一个变型中使用的包括加外框网孔的有孔薄膜支撑结构的透视图。在这个变型中，薄膜支撑结构 150 包括网孔部分 152 和框部分 154、156。任何网孔风格可用于网孔部分 152（即，金属丝布或金属丝网，网筛，穿孔金属板或金属网薄板）。一般而言，有孔薄膜支撑结构中的开口的范围为 0.25 至 3 英寸。图 4C 提供可在薄膜支撑结构 38 至 44 的另一变型中使用的大体上竖直金属丝的加外框的集合的透视图。在这个变型中，薄膜支撑结构 160 包括金属丝薄膜支撑结构部分 162 与框部分 164、166。金属丝薄膜支撑结构部分 162 由大体上共面而且大体上平行的金属丝的集合 168 形成。金属丝直径通常为大约 0.010 至大约 0.125 英寸，其中金属丝之间的间距为大约 0.25 至大约 2.0 英寸。尽管提到金属丝，但也可以使用杆或管，而且并非必需为圆形横截面。

[0048] 参看图 5A 与图 5B，提供了图 1 的薄膜支撑结构的平行排列的替代方案的实例。在这个实施例中，薄膜支撑结构以非平行的配置来排列。图 5A 提供了使用平坦薄膜支撑结构 180 的透视图，所述平坦薄膜支撑结构 180 使用邻近薄膜支撑结构之间的等角间距围绕一根竖直线排列。图 5B 提供放置在图 5A 的有角度地移位的薄膜支撑结构上的薄膜生成器 182 的透视图。薄膜生成器 182 包括开口阵列 184，定位所述开口阵列 184 以将聚合物熔体引入到平坦薄膜支撑结构的表面上。

[0049] 参看图 6A、图 6B、图 6C 和图 6D，提供了用于图 1 的薄膜支撑结构的平坦表面的替代方案的实例。图 6A 提供展示以同心圆筒 190、192、194 的形式使用薄膜支撑结构的透视图。图 6B 提供放置在图 6A 的同心圆筒上的薄膜生成器 196 的透视图。薄膜生成器 196 包括开口阵列 198，定位所述开口阵列 198 以将聚合物熔体引入到圆筒状薄膜支撑结构上。同样，图 6C 提供螺旋薄膜支撑结构 200 的透视图，而图 6D 提供定位于螺旋薄膜支撑结构 200 上的薄膜生成器 202 的透视图。同样，薄膜生成器 202 包括开口阵列 204，定位所述开口阵列 204 以将聚合物熔体引入到螺旋薄膜支撑结构 200 的表面上。也应了解的是在图 6A 至图 6D 的薄膜支撑结构中的不连续或间隙也被认为涵盖于本发明的范畴之内。

[0050] 为了组装简便，本发明的管束组件的各种构件有利地在本质上为模块化的。参看图 7A、图 7B 和图 7C，提供了保持在本发明中所描述的各种平坦薄膜支撑结构中的某些平坦薄膜支撑结构的托架 210 的透视图。图 7A 说明保持加外框固体平板薄膜支撑结构 140 的托架 210。图 7B 说明保持加外框网孔薄膜支撑结构 150 的托架 210。最后，图 7C 说明保持加外框金属丝薄膜支撑结构 162 的托架 210。应了解的是托架 210 可保持加外框固体板薄膜支撑结构 140、加外框网孔薄膜支撑结构 150 和加外框金属丝薄膜支撑结构 162 的任何所要组合。在典型应用中，支架 210 将保持仅一种类型的薄膜支撑结构。

[0051] 也应了解的是可堆叠多个薄膜生成器和薄膜支撑结构阵列以提供用于聚合物熔体的较长的流程。参看图 8A 与图 8B，给出了透视图，其中在支架中堆叠薄膜生成器与薄膜支撑结构以形成管束组件。图 8A 为说明管束的透视图，其中每一托架保持一行相同类型的

薄膜支撑结构。管束 212 包括入口薄膜生成器 214。入口薄膜生成器 214 定位于保持薄膜支撑结构阵列 216 的支架 210 上方。支架 210 定位于包括上文所述的薄膜生成器的中间薄膜生成器 218 的上方。中间薄膜生成器 218 定位于保持薄膜支撑结构的第二阵列 216 的支架 220 的上方。同样，支架 220 定位于中间薄膜生成器 222 上方，而中间薄膜生成器 222 定位于支架 224 上方。虽然本实例提供具有三个支架的管束组件，但是应了解可以利用任意数目的托架。另外，尽管这个实例利用皆为相同类型的固体板的薄膜支撑结构的集合 216，但是可以使用不同类型的薄膜支撑结构的组合（即，固体、网孔或金属丝）。图 8B 为说明管束的透视图，其中薄膜支撑结构的每一支架（行）利用不同类型的薄膜支撑结构。在这个变型中，管束 230 包括入口薄膜生成器 214。入口薄膜生成器 214 定位于保持薄膜支撑结构阵列 232 的支架 210 上方。薄膜支撑结构 232 为加外框固体平板薄膜支撑结构。支架 210 定位于包括上文所述的薄膜生成器的中间薄膜生成器 238 的上方。中间薄膜生成器 238 定位于保持薄膜支撑结构的第二阵列 242 的支架 240 的上方。薄膜支撑结构 242 为加外框网孔薄膜支撑结构。同样，支架 240 定位于中间生成器 248 上方，而中间薄膜生成器 248 定位于支架 244 上方。支架 244 保持为加外框金属丝薄膜支撑结构的薄膜支撑结构的第三阵列 246。

[0052] 尽管大部分实例显示为三个薄膜生成器，所需的实际数目取决于多种因素。中间薄膜生成器通常适用于改变在连续行中的薄膜支撑结构的数目。为了实现有效的空间利用，在一行薄膜支撑结构内的水平间距可适合于液体的熔体（即，聚合物熔体）粘度。因此，随着粘度从反应器的顶部到底部增加，在邻近薄膜支撑结构之间的最小水平间距增加。一般而言，因此，在一行中的薄膜支撑结构的数目减小。中间薄膜生成器也有助于改变薄膜支撑结构的方位，例如，使在连续行中的薄膜支撑结构关于反应器中心线旋转 90 度。

[0053] 在本发明的另一实施例中，提供了利用上文所述的管束组件的聚合反应器。参看图 9，聚合反应器 250 包括管束组件 10 和竖直安置的安全壳 252。聚合物熔体入口 254 附接到竖直安置的安全壳 252 的顶部 256 附近且聚合熔体出口 258 附接到外壳 252 的底部 260 附近。另外，聚合物反应器 250 也包括附接到外壳 252 的蒸汽出口 262。最后，聚合物反应器 250 包括从聚合熔体入口接收聚合熔体并且将聚合熔体传递到聚合熔体出口的管束组件 10，如上文所述。聚合反应器 250 也包括用于维持聚合物熔体为液态的加热器（未图示）和用于减小聚合反应器内部压力的真空泵（未显示）。真空泵将通常通过蒸汽出口 262 起作用。具体而言，管束组件 10 包括薄膜支撑结构阵列 272、274、276 和薄膜生成器 278、280 和 282。在本实施例的另一变型中，薄膜支撑结构可并排放置以添加到图 9 中所说明的薄膜支撑结构 272、274、276 的堆叠排列上或代替图 9 中所说明的薄膜支撑结构 272、274、276 的堆叠排列。最后管束组件的操作与上文所述的操作相同。

[0054] 薄膜支撑结构安装在容器中以提供聚合物熔体的滞留，从而增加在反应器内的液体滞留时间和其向反应器条件的暴露。需要液体滞留时间以允许足够的时间用于聚合动力学以跟上通过增加液 - 汽表面积和促进其更新所实现的提高的副产物释放率。这种设计不仅提供更多的自由的表面积用于蒸汽离开聚合物，而且也提供更多的平行流程使得当与诸如顶槽式塔盘的现有技术相比较时薄膜厚度减小。

[0055] 在本发明的另一实施例中，提供了使用上文所述的管束组件来增加聚合熔体中聚合度的方法。本发明的方法包括在充分的温度与压力下将聚合熔体引入到管束组件内。管

束组件的细节在上文中描述。这种实施例的方法包括使最高薄膜生成器和之后薄膜支撑结构的位置最高的行与聚合熔体接触。之后，使可选中间薄膜生成器和薄膜支撑结构行与聚合熔体接触。最后，使薄膜支撑结构的位置最低的行与聚合熔体接触。在经过薄膜支撑结构的位置最低的行之后，聚合熔体从管束组件下落。从管束组件去除的聚合熔体有利地具有比聚合熔体引入到管束组件内时更高的聚合度。在本实施例的一个变型中，反应温度为大约 250℃至大约 320℃且反应压力为从 0.2 托至大约 30 托。

[0056] 虽然已经说明和描述了本发明的实施例，但并不表示这些实施例说明并且描述了本发明的所有可能形式。相反，在说明书中所用措辞为用于说明而非用于限制的措辞，而且应了解在不偏离本发明的精神与范畴的情况下可以对本发明进行各种变化。

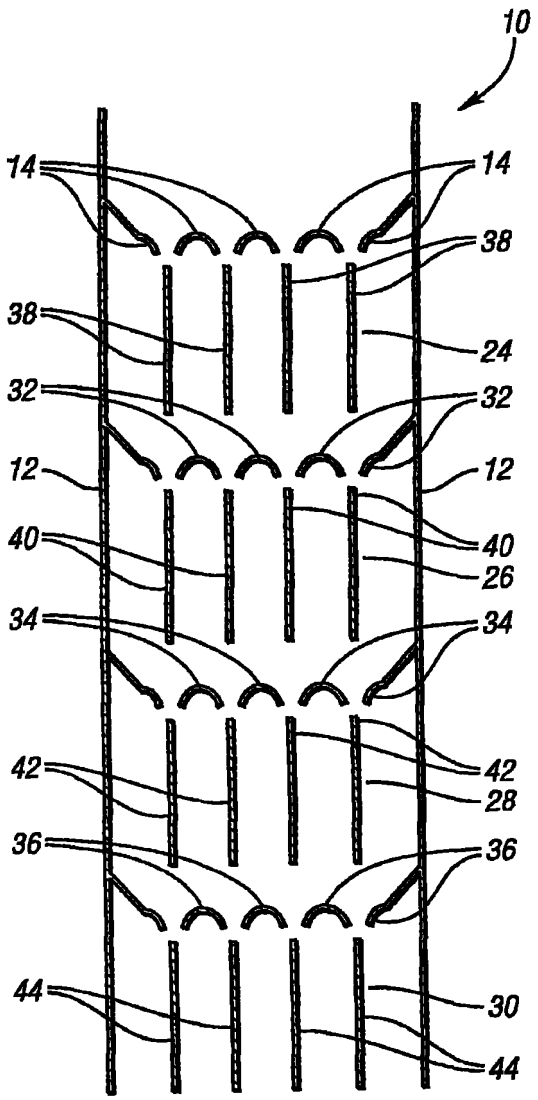

10
14
14
38
38
24
32
32
12
12
40
40
26
34
34
42
42
28
36
36
44
30
44

图 1

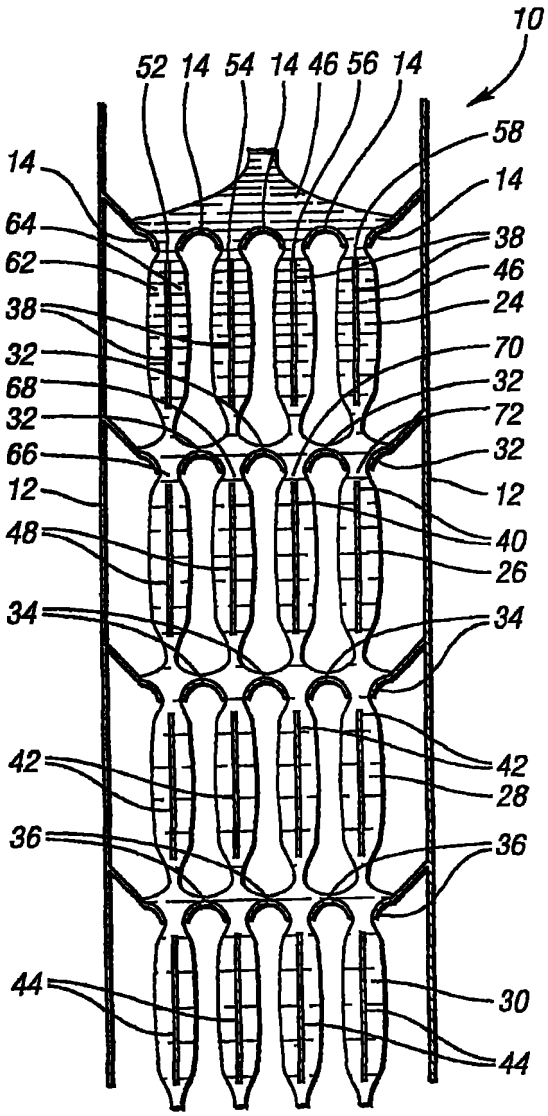

10
52 14 54 14 46 56 14
58
14
14
64
38
62
46
38
24
32
70
68
32
32
72
66
32
12
12
48
40
26
34
34
42
42
28
36
36
44
30
44

图 2a

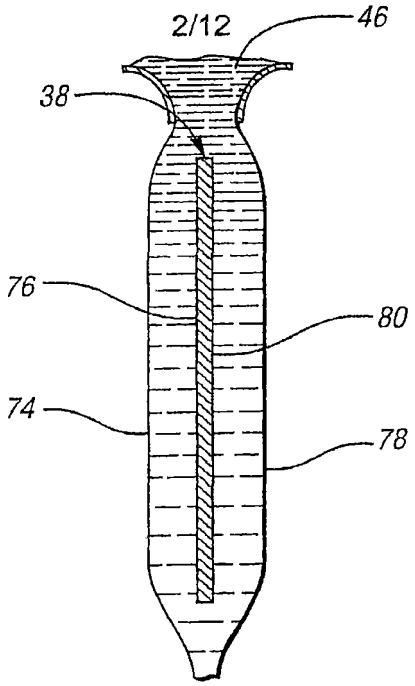

2/12
46
38
76
80
74
78

图 2b

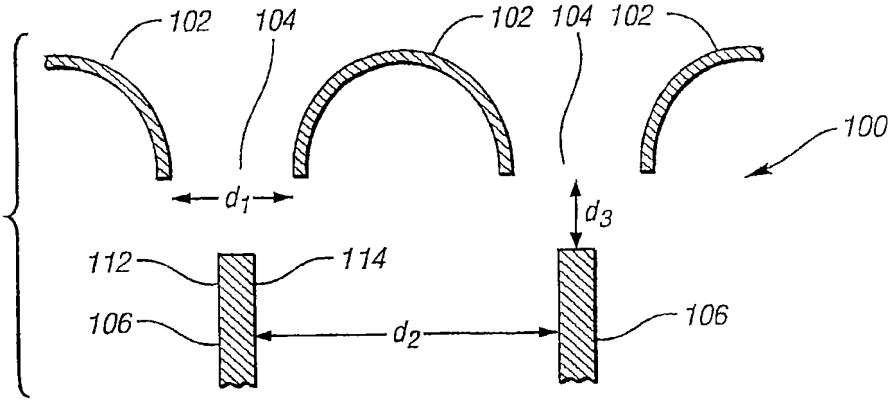

102
104
102
104
102
100
d_1
d_3
112
114
106
d_2
106

图 3a

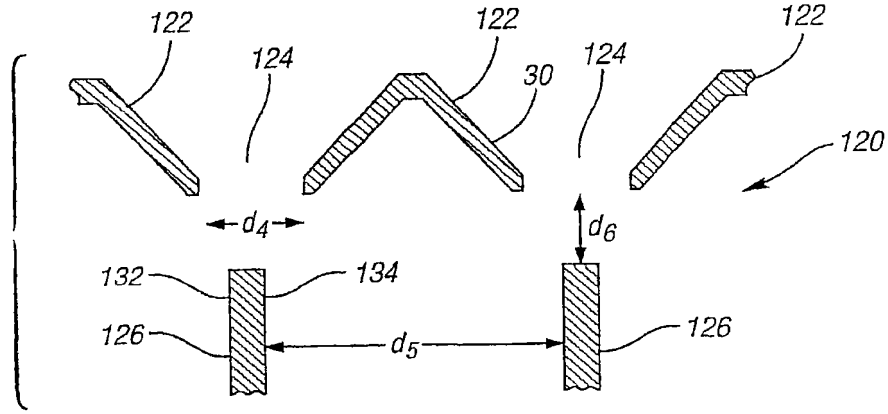

122
124
122
30
124
122
120
d_4
d_6
132
134
126
d_5
126

图 3b

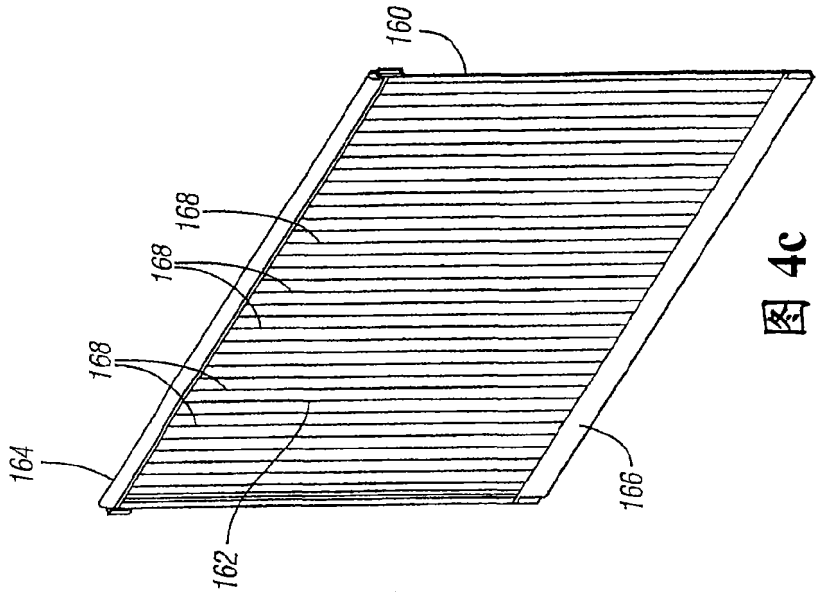


图 4c

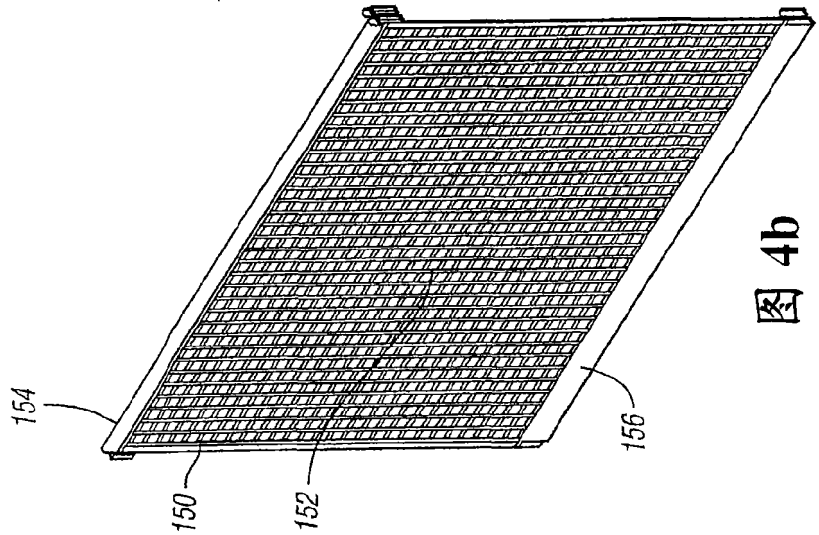


图 4b

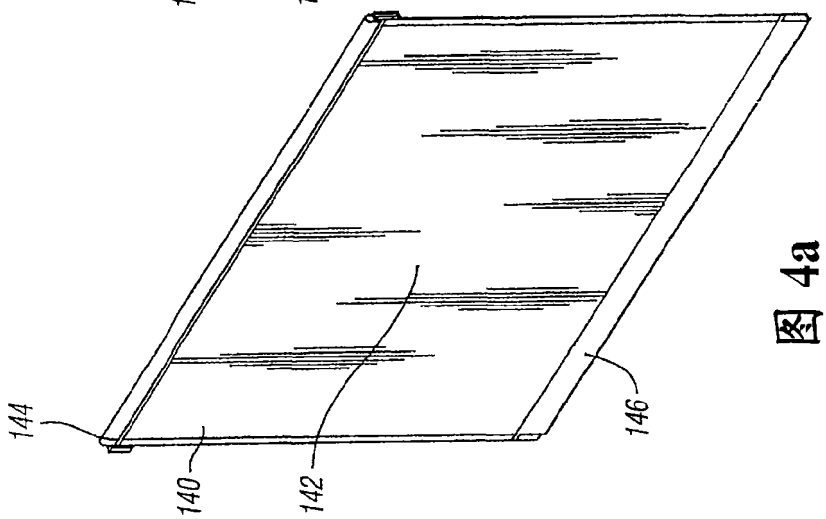


图 4a

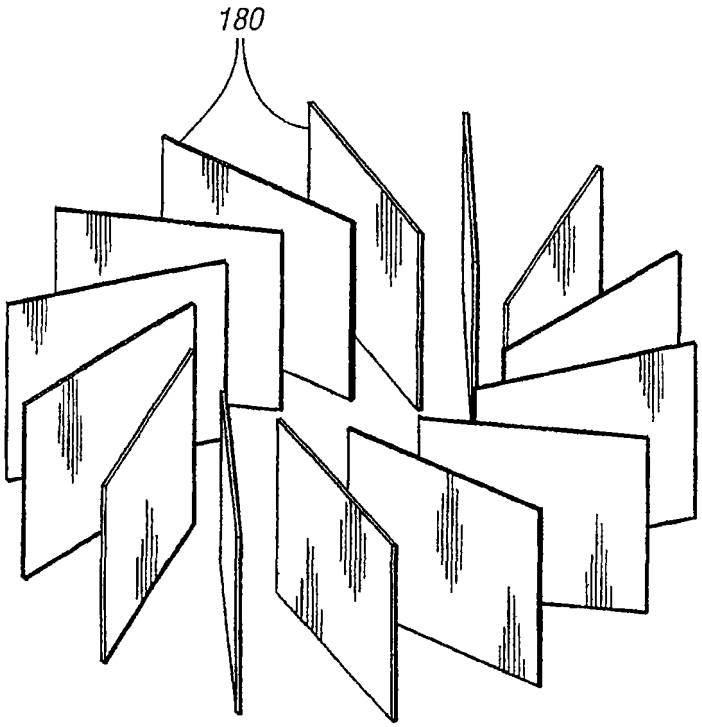


图 5a

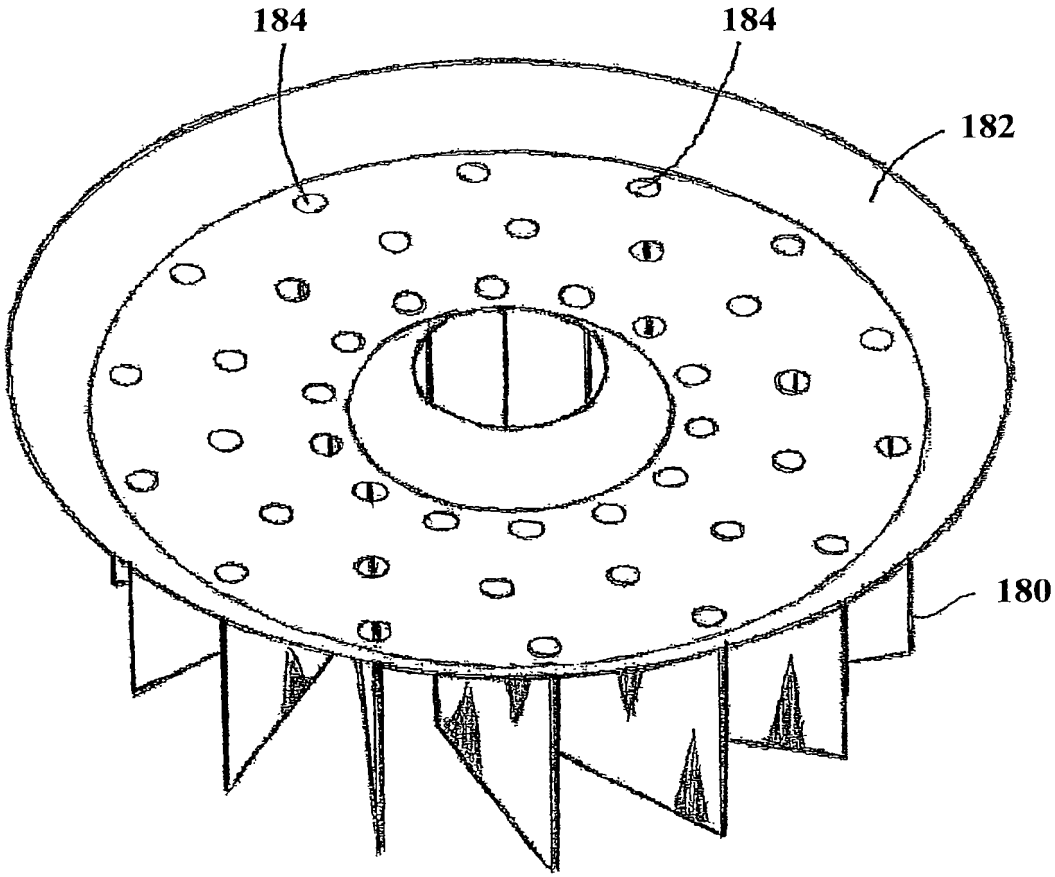


图 5b

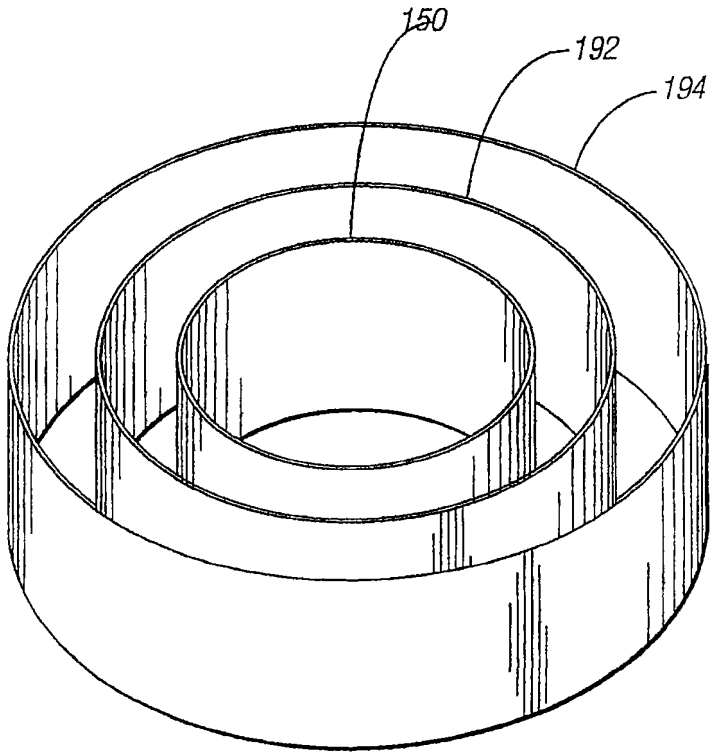


图 6a

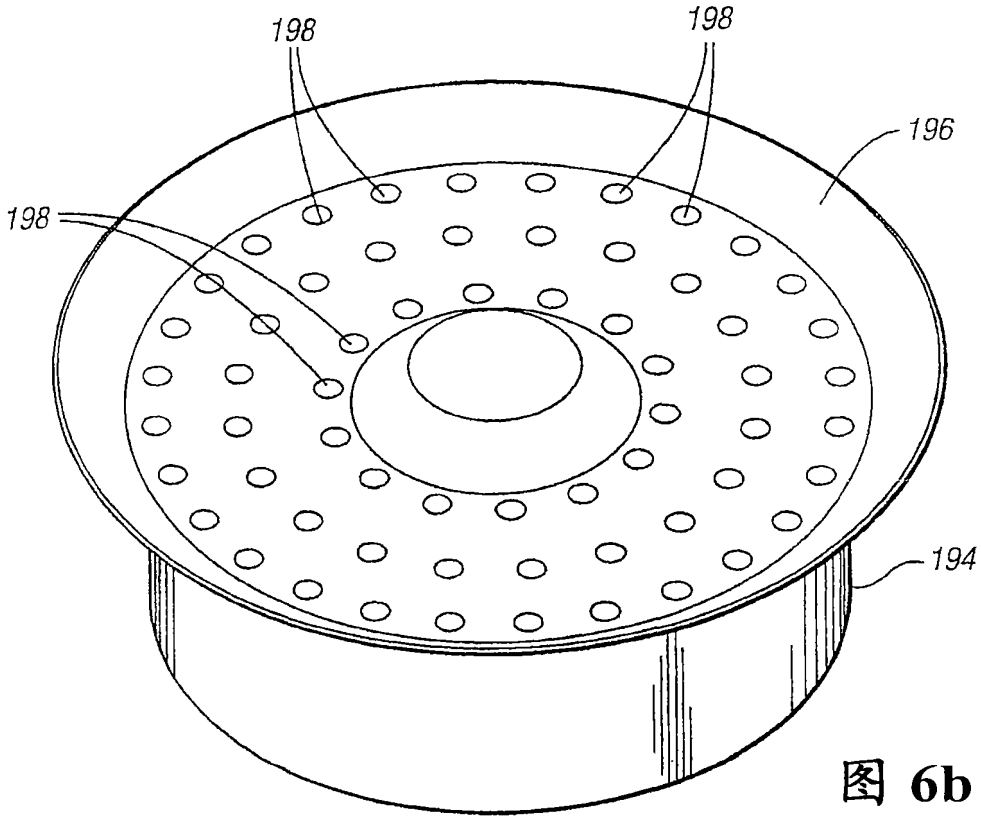


图 6b

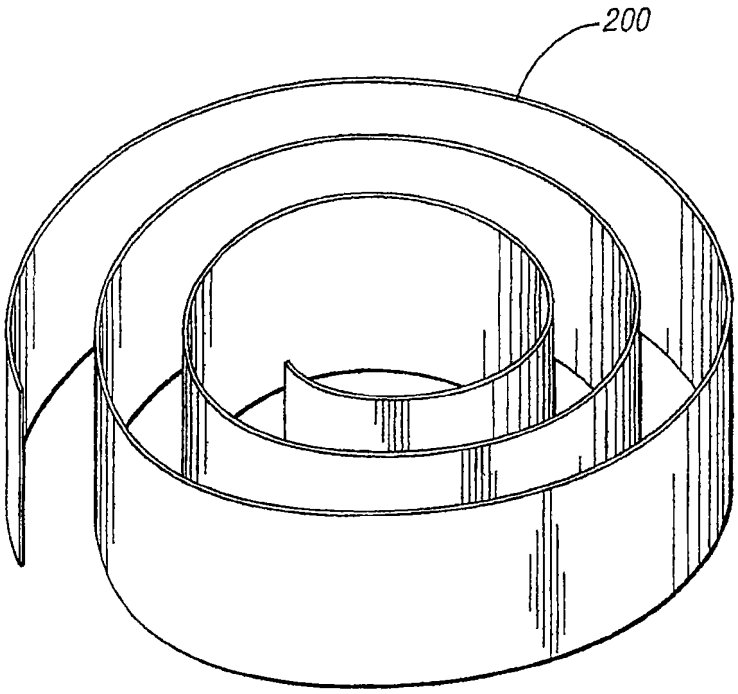


图 6c

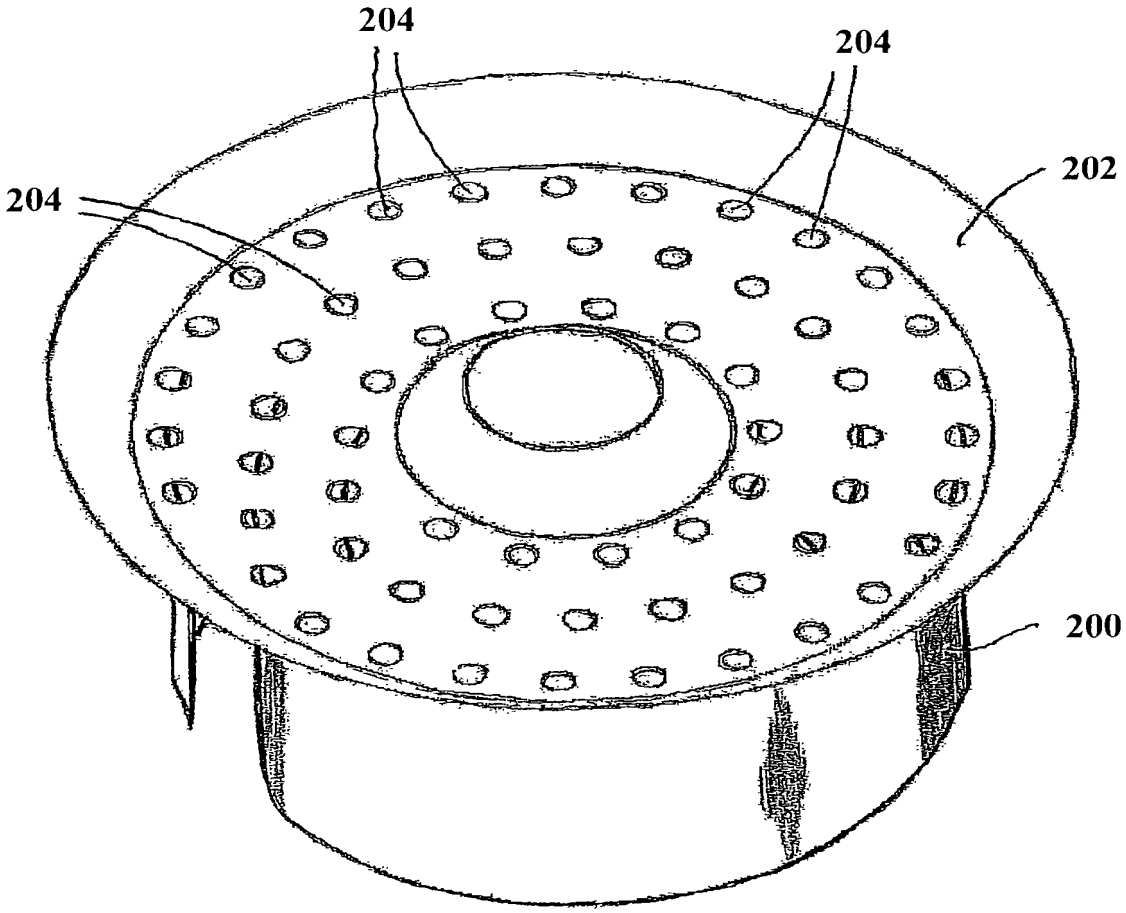


图 6d

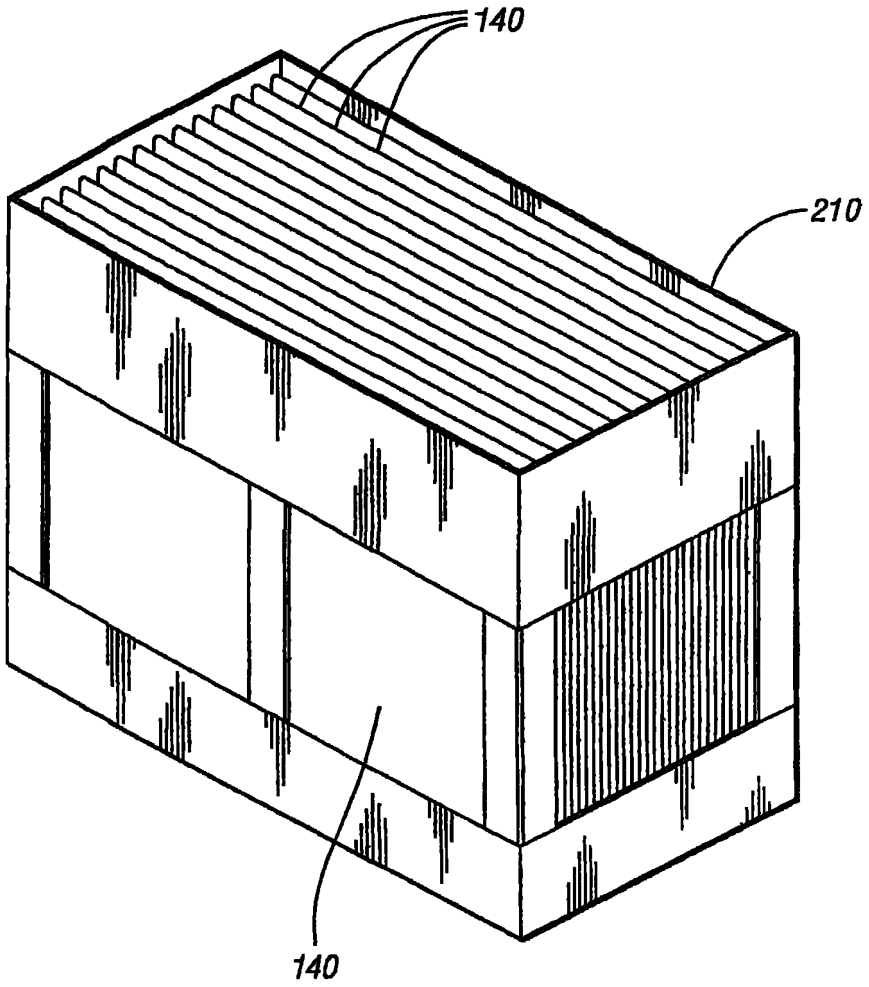


图 7a

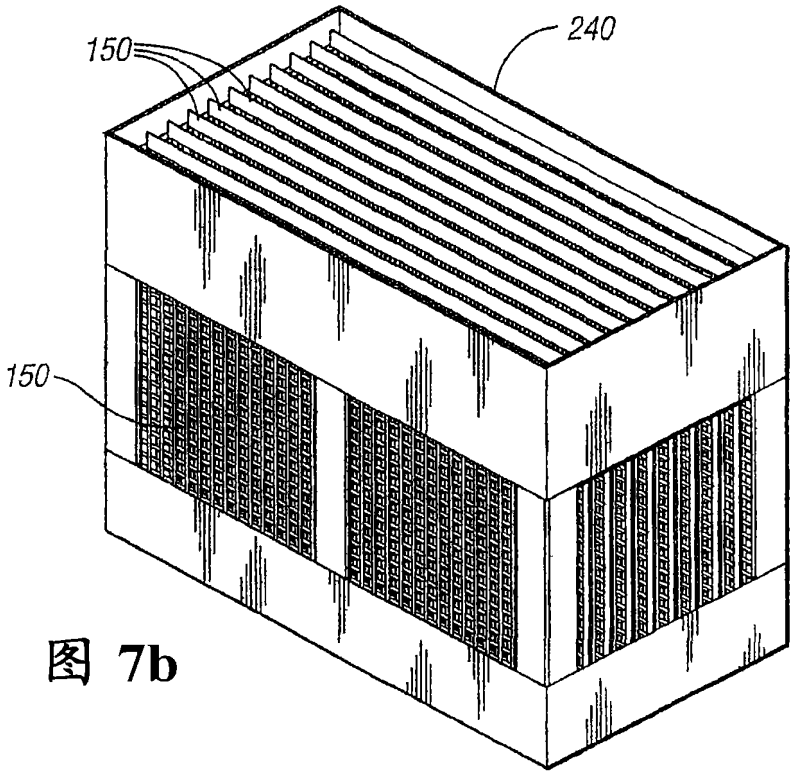


图 7b

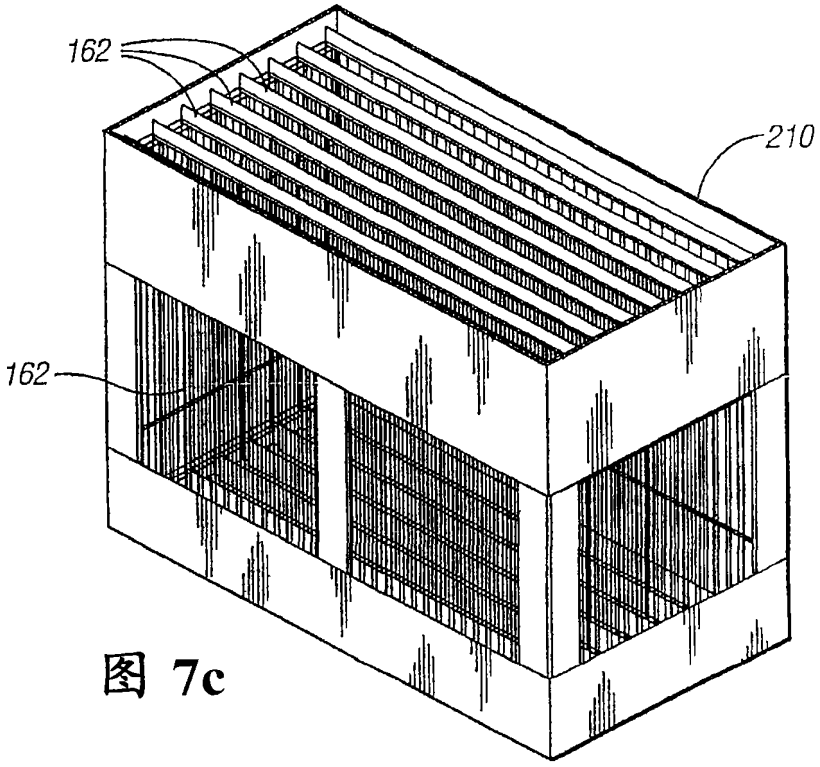


图 7c

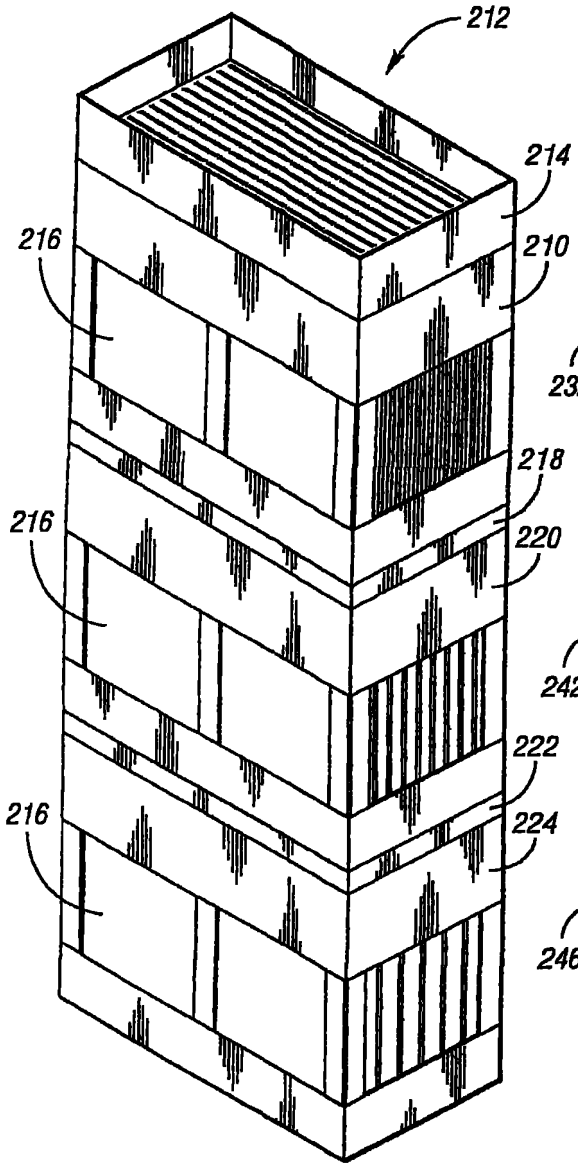

212
214
216
210
218
216
220
222
216
224

图 8a

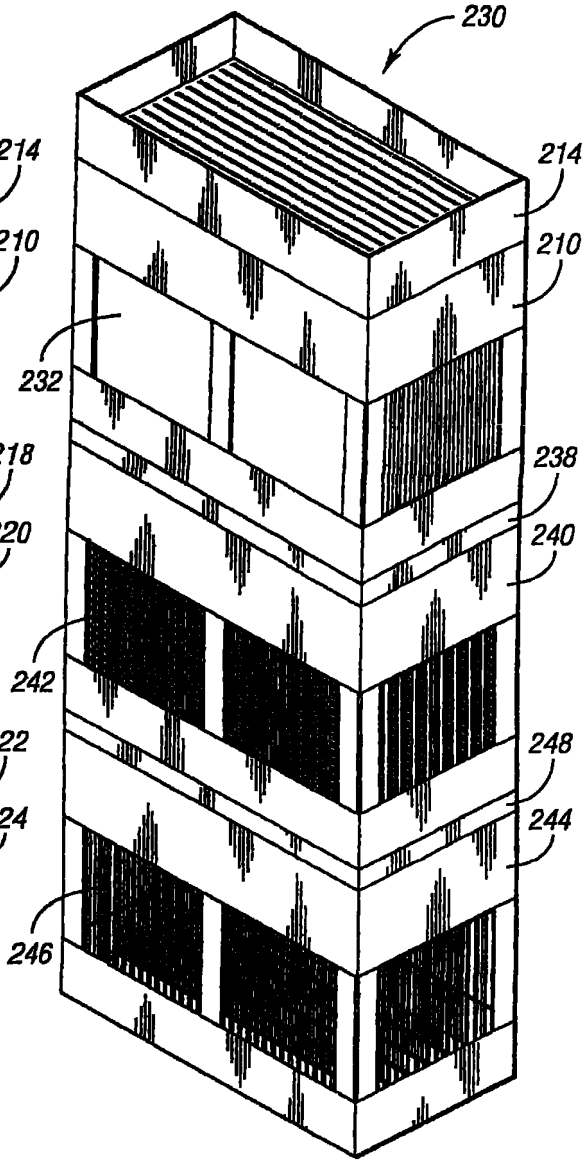

230
214
210
232
238
240
242
248
244
246

图 8b

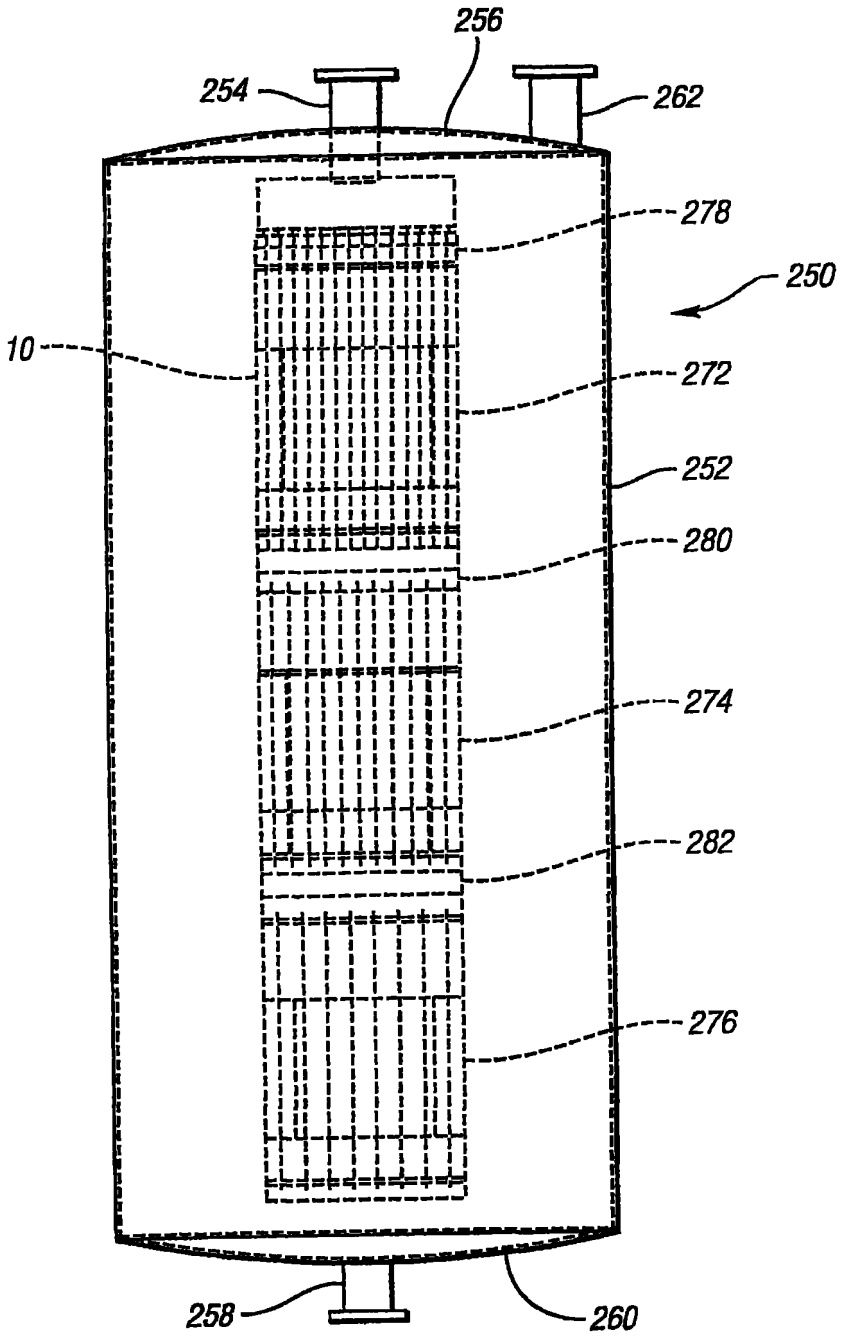


图 9