



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106164110 B

(45)授权公告日 2018.02.27

(21)申请号 201580017351.6

J·A·M·坎凡 S·斯洛茨

(22)申请日 2015.03.26

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

利商标事务所 11038

申请公布号 CN 106164110 A

代理人 王长青

(43)申请公布日 2016.11.23

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08F 210/02(2006.01)

14162693.7 2014.03.31 EP

C08F 2/01(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 19/18(2006.01)

2016.09.29

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

JP S61127709 A,1986.06.16,

PCT/EP2015/056549 2015.03.26

CN 101137681 A,2008.03.05,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 5848880 A,1998.12.15,

W02015/150215 EN 2015.10.08

EP 0207161 A1,1987.01.07,

(73)专利权人 沙特基础工业公司

US 5916440 A,1999.06.29,

地址 沙特阿拉伯利雅德

CN 101291894 A,2008.10.22,

专利权人 SABIC环球技术有限责任公司

CN 101472950 A,2009.07.01,

CN 101472675 A,2009.07.01,

(72)发明人 R·C·波德戈姆凡

审查员 房培

权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

用于在管式反应器中制备乙烯共聚物的方法

(57)摘要

本发明涉及用于在管式反应器中制备乙烯和二官能化或者更高官能化的(甲基)丙烯酸酯的共聚物的方法、系统和高压泵,其包括步骤:将乙烯在100MPa-350MPa的压力从高压压缩机注入该反应器中,和将(甲基)丙烯酸酯在100MPa-350MPa的压力从高压泵注入该反应器中,其中该高压泵包括:-泵吸入室,用于接收待压缩的介质;-气缸,用于接收来自于泵吸入室的待压缩的介质;-出口,用于将压缩的介质从该气缸排出,-密封件,其固定到气缸的远离出口的端部的气缸内壁,和-活塞,其通过滑动通过所述密封件而在该气缸中可移动,其中沿着该活塞存在着泄漏间隙,并且该泄漏间隙流体连接到泵吸入室。

1. 一种用于在管式反应器中制备乙烯和二官能化或者更高官能化的(甲基)丙烯酸酯的共聚物的方法,其包括步骤:将乙烯在100MPa-350MPa的压力从高压压缩机注入该反应器中,和将(甲基)丙烯酸酯在100MPa-350MPa的压力从高压泵注入该反应器中,其中该高压泵包括:

- 泵吸入室,用于接收待压缩的介质;
- 气缸,用于接收来自于泵吸入室的待压缩的介质;
- 出口,用于将压缩的介质从该气缸排出;
- 密封件,其固定到气缸的远离出口的端部的气缸内壁,和
- 活塞,其通过滑动通过所述密封件而在该气缸中可移动,其中沿着该活塞存在着泄漏间隙,并且该泄漏间隙流体连接到泵吸入室。

2. 根据权利要求1的方法,其中该(甲基)丙烯酸酯在进入高压泵之前进行冷却。

3. 根据前述任一项权利要求的方法,其中在最多10°C的温度将该甲基(丙烯酸酯)供给到高压泵。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中该密封件是由PTFE制成的。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中将该(甲基)丙烯酸酯从供料通道供给到高压泵,该供料通道具有提供有急冷水的冷却单元。

6. 根据权利要求5的方法,其中该高压泵是通过冲洗油冷却器冷却的,其中该冲洗油冷却器提供有急冷水。

7. 根据权利要求6的方法,其中该冷却单元和冲洗油冷却器提供有来自于单个急冷水单元的急冷水。

8. 根据权利要求1或2的方法,其中该共聚发生在290°C-350°C的峰值温度。

9. 根据权利要求1或2的方法,其中该(甲基)丙烯酸酯是以0.008mol%-0.200mol%的量施用的,相对于该乙烯共聚物的量。

10. 根据权利要求1或2的方法,其中该(甲基)丙烯酸酯是1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯和/或十二烷二醇二甲基丙烯酸酯。

11. 根据权利要求1或2的方法,其中该(甲基)丙烯酸酯是1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯。

12. 一种用于在管式反应器中制备乙烯和二官能化或者更高官能化的(甲基)丙烯酸酯的共聚物的系统,该系统包括:

-管式反应器;

-连接到该反应器的压缩机,该压缩机设置来用于将乙烯在100MPa-350MPa的压力从高压压缩机注入到该反应器中;

-连接到该反应器的高压泵,该高压泵设置来用于将(甲基)丙烯酸酯在100MPa-350MPa的压力注入该反应器中,该高压泵包括:

- 泵吸入室,用于接收待压缩的介质;
- 气缸,用于接收来自于泵吸入室的待压缩的介质;
- 出口,用于将压缩的介质从该气缸排出;
- 密封件,其固定到气缸的远离出口的端部的气缸内壁,和
- 活塞,其通过滑动通过所述密封件而在该气缸中可移动,其中沿着该活塞存在着泄

漏间隙,并且该泄漏间隙流体连接到泵吸入室;

- 第一供料通道,用于将乙烯供给到压缩机;
- 第二供料通道,用于将(甲基)丙烯酸酯供给到高压泵。

13. 根据权利要求12的系统,其中该高压泵的密封件是由PTFE制成的。

14. 根据权利要求12或权利要求13的系统,其中该第二供料通道具有冷却单元,用于冷却供给到高压泵的(甲基)丙烯酸酯。

15. 一种高压泵,该高压泵设置来用于将(甲基)丙烯酸酯在100MPa-350MPa的压力注入反应器中,该高压泵包括:

- 泵吸入室,用于接收待压缩的介质;
 - 气缸,用于接收来自于泵吸入室的待压缩的介质;
 - 出口,用于将压缩的介质从该气缸排出;
 - 密封件,其固定到气缸的远离出口的端部的气缸内壁,和活塞,其通过滑动通过所述密封件而在该气缸中可移动,其中沿着该活塞存在着泄漏间隙,并且该泄漏间隙流体连接到泵吸入室;
- 特征在于该高压泵的密封件是由PTFE制成的。

用于在管式反应器中制备乙烯共聚物的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备乙烯和可与之共聚的单体的共聚物的方法、系统和高压泵。

[0002] 聚乙烯的生产方法汇总在Handbook of Polyethylene, Andrew Peacock (2000; Dekker; ISBN 0824795466) 第43-66页中。存在着许多类型的聚乙烯。不同种类的聚乙烯的例子是高密度聚乙烯 (HDPE), 低密度聚乙烯 (LDPE), 线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 和非常低密度聚乙烯 (VLDPE)。

[0003] 低密度聚乙烯可以单独使用, 共混或者共挤出, 来用于各种的包装, 建筑, 农业, 工业和消费应用。LDPE最多的应用是例如在单和共挤出二者中通过吹塑或者流延挤出方法来生产的膜中。用LDPE制造的膜表现出良好的光学性能, 强度, 柔韧性, 密封性和化学惰性。终端应用包括烘烤物品、快餐食品的包装, 耐用消费品、一次性尿布、纺织品、农用薄膜和收缩薄膜。

[0004] LDPE应用的另一重要的技术领域是挤出涂覆方法。在挤出涂覆方法中, 聚合物和基底合并来形成具有特定的协同特性的产品。日益增加的加工和产品要求和品质需要会导致几种不同的问题, 其会发生在挤出涂覆方法中。这些问题的例子是边缘波纹化, 边缘撕裂, 卷料破裂, 凝胶, 条纹, 接头, 转移厚度变化, 机器厚度变化和口模沉积物。挤出涂覆在本说明书和权利要求中被理解为一种将聚合物挤出到基底上的方法, 如“Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook”, Harold F. Giles, Jr. 等人, William Andrew出版社, ISBN 0-8155-1473-5, 第465-468页所述。在第466页图47.2, 描述了挤出涂覆构造的例子。

[0005] 传统上, 在挤出涂覆的技术领域中仅考虑在高压釜反应器上制造的低密度聚乙烯。用高压釜方法获得的LDPE适用于挤出涂覆, 这归因于与聚合物的分子组成 (宽的分布, 长链支化) 相关的加工性 (卷料稳定性 (web stability), 牵伸 (draw-down) 和缩幅 (neck-in))。

[0006] 低密度聚乙烯通过高压方法在管式反应器中的生产已经得以发展, 所述低密度聚乙烯适于挤出涂覆。EP1861434描述了一种在管式反应器中制备乙烯和1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯 (BDDMA) 的共聚物的方法, 其产生了卷料稳定性, 缩幅和牵伸, 附着性, 适印性, 屏蔽性, 热粘和热封性能的良好组合。

[0007] 在管式反应器中聚乙烯高压方法的过程中, 聚乙烯是通过超临界乙烯的自由基聚合来制备的。计量引发剂例如诸如有机过氧化物, 偶氮二羧酸酯, 偶氮二羧酸二腈和烃 (其分解成自由基) 会开始聚合。氧和空气也适于充当引发剂。乙烯 (其压缩到期望的压力) 流过反应器管, 其在外具有夹套, 冷却水通过该夹套来经由壁除去所形成的反应热。这种反应器的长度是例如1000米-3000米和内径是例如0.01米-0.10米。引入的乙烯首先加热到引发剂的分解温度, 然后计量引发剂溶液和随后开始聚合。通过控制引发剂的量, 获得了期望的峰值温度。其后冷却该混合物, 并且在温度下降到足够低的水平后, 经由引发剂注入点之一来再一次或多次计量引发剂。

[0008] 在该反应器下游, 所获得的产物在例如挤出, 分离和干燥之后运输到产物仓库。归

因于该反应的放热属性,温度随着反应进行而增加到最大的峰值温度,并且产生相当大的热。通常该反应器的反应区中的温度是140℃-375℃。通常该反应器入口压力是100MPa-350MPa,这里该反应器入口压力指的是供料流离开压缩机和进入反应器时的(总)压力。

[0009] 在管式反应器中通过高压方法制备乙烯和BDDMA的共聚物的现有技术方法的例子中,乙烯首先通过低压压缩机加压到相对低的压力例如至25MPa。随后,将该乙烯通过高压压缩机加压到相对高的压力例如100MPa-350MPa。(甲基)丙烯酸酯也加压到例如25MPa和供给到与用于乙烯的高压压缩机相同的高压压缩机,来加压到例如100MPa-350MPa。随后该加压的单体进入该反应器中。

[0010] 已经发现在已知的共聚物制备方法过程中,存在着乙烯气体的不同寻常高水平泄漏气体速率的倾向。不同寻常高水平泄漏气体速率会导致不安全的情形和不是期望的。此外,在系统维护过程中,改变高压压缩机中的密封件的难度是显著的。该密封件是在压缩机的气缸中胶合的,其导致了使用非常高的机械力来拆卸该密封件。高压压缩机的严重结垢也是显著的。

[0011] 令人期望的是提供一种乙烯共聚物生产方法,其提供了改进的安全性和更容易的维护。

[0012] 本发明的一个目标是提供一种在管式反应器中制备乙烯和二官能化或更高官能化的(甲基)丙烯酸酯的共聚物的方法、系统和泵,在其中解决了上述的和/或其他的问题。

[0013] 因此,本发明提供一种用于在管式反应器中制备乙烯和二官能化或者更高官能化的(甲基)丙烯酸酯的共聚物的方法,其包括步骤:将乙烯在100MPa-350MPa的压力从高压压缩机注入该反应器中,和将(甲基)丙烯酸酯在100MPa-350MPa的压力从高压泵注入该反应器中,其中该高压泵包括:

[0014] -泵吸入室,用于接收待压缩的介质;

[0015] -气缸,用于接收来自于泵吸入室的待压缩的介质;

[0016] -出口,用于将压缩的介质从该气缸排出;

[0017] -密封件,其固定到气缸的远离出口的端部的气缸内壁,和

[0018] -活塞,其通过滑动通过所述密封件而在该气缸中可移动,其中沿着该活塞存在着泄漏间隙,并且该泄漏间隙流体连接到泵吸入室。

[0019] 本发明基于这样的实现,即,如果不采取措施来计算升温,则甲基(丙烯酸酯)经历了出乎意料的高温,其导致了甲基(丙烯酸酯)在不期望的地方的聚合,引起上述问题。

[0020] 高压泵通常是公知的。活塞是通过气缸内壁和该活塞之间的密封件来保持在气缸内的。该活塞在气缸内进行往复运动,滑动通过该密封件。气缸具有在气缸轴向上延伸的内部空间和具有邻近出口的端部和远离出口的相反的端部。密封件是环形的,并且提供在气缸的远离出口的端部处。通过活塞的往复运动,待压缩的介质被吸入气缸的内部空间内,加压和通过出口排出。高压泵通常的运行和结构进一步的细节可以在例如US5848880中找到。

[0021] 用于本发明方法的高压泵特征在于沿着活塞从气缸背面到吸入室的主动泄漏。泄漏间隙存在于活塞和气缸的一部分内壁之间,到达密封件。在该泄漏间隙中,压力从完全排出压力降低到吸入压力。泄漏流速被限制到泵的总排出流速的几个百分比。有意的泄漏防止对于产生抵抗高压的密封的高摩擦的需要和有助于冷却活塞。唯一所需的密封是从吸入室压力到泵的周围。这里所需的密封力是有限的,和因此所产生的热是可忽略的。这种类型

的高压泵是例如作为HDP系列从Hammelmann (德国) 商业获得的,其具有动态活塞密封。

[0022] 因为活塞通过密封件的往复运动所产生的热是低的,因此(甲基)丙烯酸酯的温度不会显著增加。因此,避免了(甲基)丙烯酸酯在泵中聚合。该泵不具有密封件失效或者结垢问题。

[0023] 与之相比,使用不具有主动泄漏的泵导致了反应器的注入点由于聚合的BDDMA而堵塞。很显然,在注入点的压力和温度的组合是这样,即,BDDMA在它甚至到达反应器内之前聚合。虽然不希望受限于任何理论,本发明人将这归因于活塞在非常高的压力相对于密封件的摩擦,这导致了非常大的升温。

[0024] 此外,根据本发明的方法,将甲基(丙烯酸酯)经由高压泵注入反应器中,并且不經由用于乙烯的高压压缩机。因此,不再存在高压压缩机的乙烯的不同寻常高气体泄漏速率的问题。此外,高压压缩机中的结垢问题也不复存在。

[0025] 另外,已经发现通过本发明的方法获得的共聚物具有非常低的凝胶水平。

[0026] 优选在进入高压泵之前,甲基(丙烯酸酯)的温度很低。因此在本发明方法的优选的实施方案中,在进入高压泵之前冷却该(甲基)丙烯酸酯。该(甲基)丙烯酸酯优选在最多10°C,优选0-10°C,更优选5-7°C的温度供给到高压泵。

[0027] (甲基)丙烯酸酯低的起始温度有利地防止了它在高压泵中达到高温。这使得BDDMA在它注入管式反应器之前聚合的风险最小化。这进一步降低了泵中密封件失效的风险和其他问题。

[0028] 优选该泵的密封件是由PTFE制成的。已经发现与由例如(玻璃填充的)PE制成的常规密封件相比,这样的密封件更好地经受过(甲基)丙烯酸酯的任何热攻击和/或化学攻击。

[0029] 在特别优选的实施方案中,将(甲基)丙烯酸酯在最多10°C的温度供给到高压泵,并且该泵的密封件是由PTFE制成的。

[0030] 优选将该甲基(丙烯酸酯)从具有冷却单元的供料通道供给到高压泵。优选该冷却单元提供有急冷水。急冷水可以从任何常规急冷水单元来提供。

[0031] 该高压泵典型地通过冲洗油冷却器来冷却。优选该冲洗油冷却器提供有急冷水。这进一步确保了防止高压泵中的(甲基)丙烯酸酯的高温。

[0032] 优选该冷却单元和冲洗油冷却器提供有来自于单个急冷水单元的急冷水。急冷水有效地用于冷却,并且实现了简单系统。

[0033] 优选将该(甲基)丙烯酸酯加入到具有相对低的温度的管式反应器的一部分中,例如在该反应器轴向的上游。这降低了甲基(丙烯酸酯)在它进入反应器之前聚合的风险。

[0034] 该(甲基)丙烯酸酯可以在反应器管的轴向的下游的一个注入点或者在不同的注入点注入到反应器中。

[0035] 在本发明的方法中,将乙烯在100MPa-350MPa的压力从第一高压压缩机注入反应器中。该高压压缩机可以是适于将乙烯加压到期望的高压的任何已知的类型。在用高压泵加压之前和之后乙烯的温度原则上不是关键的,但是通常压缩后乙烯的温度典型的是40-90°C。

[0036] 管式反应器中反应合适的条件描述在例如EP1861434中。

[0037] 优选所述聚合是在管式反应器中,在峰值温度290°C-350°C进行的。优选该(甲基)丙烯酸酯是以0.008mol%-0.200mol%的量施用的,相对于乙烯共聚物的量。将理解相对于

乙烯共聚物的量所提及的(甲基)丙烯酸酯的量表示控制所施用的(甲基)丙烯酸酯的量,来在所获得的乙烯共聚物中实现期望量的(甲基)丙烯酸酯。

[0038] 优选该(甲基)丙烯酸酯是以0.008mol%-0.100mol%的量施用的,相对于乙烯共聚物的量。

[0039] 该优选量的(甲基)丙烯酸酯产生了期望的分子结构,其决定了产物的最终性能。

[0040] 优选该聚合是在管式反应器中,在300℃-340℃,更优选310℃-330℃的峰值温度进行的。

[0041] 优选该(甲基)丙烯酸酯是二官能化的(甲基)丙烯酸酯。优选的二(甲基)丙烯酸酯是1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BDDMA),己二醇二甲基丙烯酸酯(HDDMA),1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯(1,3-BGDMA),乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA),十二烷二醇二甲基丙烯酸酯(DDDMA),三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMP TMA)和/或三甲基丙烯酸酯(TMA酯)。

[0042] 特别优选的甲基(丙烯酸酯)是1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯和/或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。最优选的甲基(丙烯酸酯)是1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯。

[0043] 将用本发明方法获得的聚合物用于挤出涂覆方法中导致了改进的卷料稳定性。此外,用本发明的方法获得的聚合物具有所需的流变性来确保良好的卷料宽度变化,缩幅(LDPE卷料的宽度收缩)和牵伸(LDPE卷料破裂时的最大线速度)。

[0044] 本发明方法的一个优点是获得了卷料稳定性,缩幅和牵伸,附着性,适印性,屏蔽性,热粘和热封性能的出人意料的良好的组合。

[0045] 聚合的产物产率是高的。用本发明方法获得的聚合物还产生了高的和一致的品质聚合物的更高的涂覆速度,来避免由于聚合物边缘不稳定性和卷料破裂导致的废料。

[0046] 反应器入口压力,即,注入该反应器的乙烯的压力和注入反应器的(甲基)丙烯酸酯的压力是100MPa-350MPa。

[0047] 相对低的压力导致了相对高的长链支化度和改进的卷料稳定性。但是相对低的压力也降低了乙烯的溶剂能力,产生了更多的乙烯-LDPE分层,产生了反应器壁附近的LDPE更多的沉积,将发生传热的更多的劣化和获得更低的转化率。所以必须选择优化反应器入口压力。

[0048] 更优选该反应器入口压力是150MPa-300MPa。

[0049] 聚合温度可以通过在一个注入点或者在不同的注入点计量引发剂例如有机过氧化物或者引发剂的混合物来优化控制。本领域技术人员必须确定合适的引发剂或者引发剂的混合物,引发剂的浓度和最适用的注入点。

[0050] 为了获得期望的峰值温度,本领域技术人员必须选择引发剂(混合物)和引发剂的量,并且合适的有机过氧化物包括例如过氧酯,过氧化酮,过氧化缩酮和过氧化碳酸酯例如诸如二2-乙基己基-过氧化二碳酸酯,二乙酰基过氧化二碳酸酯,二环己基过氧化二碳酸酯,过新戊酸叔戊基酯,过新癸酸枯基酯,过新癸酸叔丁基酯,过新戊酸叔丁基酯,过马来酸叔丁基酯,过氧化异壬酸叔丁基酯,过苯甲酸叔丁酯,过氧化-2-乙基己酸叔丁酯,叔丁基氢过氧化物,二叔丁基过氧化物,二异丙基苯甲酰氢过氧化物,二异壬酰基过氧化物,二癸酰基过氧化物,异丙基苯氢过氧化物,甲基异丁基酮氢过氧化物,2,2-双(叔丁基过氧)丁烷和/或3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷。还可以使用二官能化或者更高官能化的过氧化物。

[0051] 优选该过氧化物是二官能化的过氧化物。

[0052] 合适的双官能化的过氧化物包括例如2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷,2,5-二甲基-2,5-叔丁基过氧化己炔-3,3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧化壬烷,3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷,4,4-二叔丁基过氧化戊酸正乙酯,1,1-二叔丁基过氧-3,3,5-三甲基环己烷,3,3-二叔丁基过氧化丁酸乙基酯,1,1-二叔丁基过氧化环己烷,2,2-二叔丁基过氧化丁烷,3,3-二叔戊基过氧化丁酸乙酯,2,2-二-4,4-二叔丁基过氧化环己基丙烷,甲基异丁基过氧化物,1,1-二叔戊基过氧化环己烷,1,1-二叔丁基过氧化环己烷,2,5-二甲基-2,5-二-2-乙基-己酰基过氧化己烷和/或者1,4-二叔丁基过氧羰基环己烷可以使用。

[0053] 引发剂浓度通常是0.5ppm(重量)-100ppm(重量),相对于乙烯的量。在聚合过程中,还可以加入例如抑制剂,清除剂和/或链调节剂(例如诸如醇,醛,酮或者脂肪族烃)。非常合适的链调节剂是异丙醇,丙烷,丙烯和丙醛。

[0054] 反应器可以是具有根据例如W02005/065818轮廓化的反应器的内表面的管式聚合反应器。该轮廓可以提供在管段和管段之间的接合处二者上。该轮廓形成了实心 and 整合体,其具有管段和/或具有接合处。

[0055] 通常所获得的LDPE的密度是 $910\text{kg}/\text{m}^3$ - $935\text{kg}/\text{m}^3$ (根据ISO 1183)和熔融指数是0.10dg/min-100dg/min(根据ISO 1133:2005,在 230°C 和2.16kg)。

[0056] 优选该共聚物由乙烯单体单元和二官能化或更高官能化的(甲基)丙烯酸酯单元组成。但是,如果期望,除了二官能化或更高官能化的(甲基)丙烯酸酯之外,用本发明的方法获得的共聚物还可以由其他能够获得具体所需性能的具体共聚单体来反应。

[0057] 本发明的方法可以进一步包括将所获得的共聚物挤出涂覆到基底上的步骤。所获得的膜具有优异的卷料稳定性、缩幅和牵伸。

[0058] 卷料稳定性、缩幅和牵伸可以使用SABIC中试挤出涂覆生产线来测定,如Marcel Neilen在2003TAPPI第9届European PLACE会议,2003年5月12-14日,罗马的报告“Statistical Models to describe the correlations between the molecular mass distribution and the extrusion coating process ability”中所公开的。缩幅是与内口模宽度相比LDPE卷料宽度的收缩。

[0059] 已经发现用本发明的管式方法获得的乙烯共聚物具有非常低的凝胶数,低到小于5个颗粒/ m^2 大于 $600 \cdot 10^{-6}\text{m}$ 。

[0060] 该凝胶数是根据“DSM K gel count determination 2245”(使用Gottfert单螺杆装置,没有混合零件,L/D20,并且内气缸直径是30mm,机器的温度分布是 150°C , 180°C , 220°C , 260°C , 260°C ;挤出机头的温度是 260°C , 260°C , 260°C ;320mm流延膜涂覆架子口模,口模温度 260°C ,螺杆常数120RPM和膜厚 $50 \cdot 10^{-6}\text{m}$)测定的。

[0061] 用本发明的方法获得的LDPE适用于挤出涂覆应用,用于涂覆到不同的基底例如诸如纸,板,布,铝和其他材料。涂覆提供了例如非常良好的附着性,热封性能和对于基底的湿气阻隔性。合适的应用领域例如是液体包装盒,无菌包装,食品包装,带子,纸板杯,食品纸盒存储,冷冻食品和双烘箱托盘,小袋,多层袋,离型纸和照相纸例如诸如喷墨纸。

[0062] 本发明的方法可以进一步包括步骤:将所获得的聚合物施用于膜段,用于挤出产品,用于流延膜段,用于包装应用,用于模制应用例如密封和医用和消费瓶,用于电线和电缆涂覆应用来用于电学和通讯电缆,用于泡沫中,用于母料和用于吹塑膜。

[0063] 所述目标还在用于在管式反应器中制备乙烯和二官能化或者更高官能化的(甲基)丙烯酸酯的共聚物的系统来实现,该系统包括:

[0064] -管式反应器;

[0065] -连接到该反应器的压缩机,该压缩机设置来用于将乙烯在100MPa-350MPa的压力从高压压缩机注入到反应器中;

[0066] -连接到该反应器的高压泵,该高压泵设置来用于将(甲基)丙烯酸酯在100MPa-350MPa的压力注入该反应器中,该高压泵包括:

[0067] • 泵吸入室,用于接收待压缩的介质;

[0068] • 气缸,用于接收来自于泵吸入室的待压缩的介质;

[0069] • 出口,用于将压缩的介质从该气缸排出;

[0070] • 密封件,其固定到气缸的远离出口的端部的气缸内壁,和

[0071] • 活塞,其通过滑动通过所述密封件而在该气缸中可移动,其中沿着该活塞存在着泄漏间隙,并且该泄漏间隙流体连接到泵吸入室;

[0072] -第一供料通道,用于将乙烯供给到压缩机;

[0073] -第二供料通道,用于将(甲基)丙烯酸酯供给到高压泵。

[0074] 在一种优选的实施方案中,该高压泵的密封件是由PTFE制成的。

[0075] 在另一实施方案中,该第二供料通道具有冷却单元,用于冷却供给到高压泵的(甲基)丙烯酸酯。

[0076] 该目标还在高压泵中实现,该高压泵设置来用于将(甲基)丙烯酸酯在100MPa-350MPa的压力注入反应器中,该高压泵包括:

[0077] -泵吸入室,用于接收待压缩的介质;

[0078] -气缸,用于接收来自于泵吸入室的待压缩的介质;

[0079] -出口,用于将压缩的介质从该气缸排出;

[0080] -密封件,其固定到气缸的远离出口的端部的气缸内壁,和

[0081] 活塞,其通过滑动通过所述密封件而在该气缸中可移动,其中沿着该活塞存在着泄漏间隙,并且该泄漏间隙流体连接到泵吸入室。该高压泵的密封件是由PTFE制成的。

[0082] 本发明在下文中参考附图来详细描述,在其中:

[0083] 图1示意性说明了用于制造聚乙烯的方法的示例性方案;

[0084] 图2示意性说明了用于本发明方法中的高压泵的例子横截面;

[0085] 图3示意性说明了用于本发明方法的高压泵系统的一个例子,其用于压缩(甲基)丙烯酸酯来将压缩的丙烯酸酯排入管式反应器中;和

[0086] 图4示意性说明了用于本发明方法的高压泵系统的另一例子,其用于压缩(甲基)丙烯酸酯来将压缩的丙烯酸酯排入管式反应器中;

[0087] 在图1中,乙烯首先通过主压缩机100加压到相对低的压力,例如到25MPa。随后,该乙烯通过高压压缩机200加压到相对高的压力,例如100MPa-350MPa。该高度加压的乙烯进入反应器300。将引发剂在反应器300的多个注入点计量加入。将所获得的物流通过高压分离器400分离来除去未反应的乙烯。

[0088] 将所除去的主要包含乙烯的物流供给回高压压缩机200。将一些气流清除,来代替供给回高压压缩机200。

[0089] 来自于高压分离器400的其余物流通过低压分离器500再次分离来进一步除去未反应的乙烯。剩余的聚乙烯物流通过挤出机600挤出,和随后进行通过单元700的通风和共混,来获得期望的LDPE。

[0090] 来自于低压分离器500的物流供给到增压压缩机800,其接收链转移剂。将来自于增压压缩机800的输出物供给到低压压缩机100。

[0091] 在现有技术方法中,将(甲基)丙烯酸酯供给到高压压缩机200。在本发明的方法中,(甲基)丙烯酸酯直接供给到反应器300。

[0092] 图2显示了用于本发明方法的用于(甲基)丙烯酸酯的高压泵1的例子的横截面。该泵包括泵吸入室10,用于接收待压缩的介质,其在本发明上下文中是(甲基)丙烯酸酯。该泵进一步包括气缸20,用于接收来自于泵吸入室10的待压缩的介质。该泵从它的出口30将压缩的介质从气缸20排出到反应器的入口。气缸20具有在气缸20的轴向上延伸的、通过它的内壁限定的内部空间。环形密封件40固定到气缸20的远离出口30的端部处的气缸20的内壁。该泵进一步包括活塞50,其通过滑动通过环形密封件40的孔而可移动通过气缸20。

[0093] 气缸20的内壁是通过衬垫60来部分限定的。在本发明中,衬垫60被认为是气缸20的一部分。在活塞50和气缸20的内壁之间,存在着泄漏间隙80。泄漏间隙80经由位于邻近密封件40处的通道90,流体连接到含有非压缩的介质的泵吸入室10。

[0094] 该介质的压力在泵1的出口30处是高的,但是在泄漏间隙中沿着活塞50的纵轴,在远离出口30的方向上连续降低。因此位于气缸20的远离出口30的端部的密封件40所经历的压力是低的。

[0095] 在图3中,显示了根据本发明一种实施方案的高压泵系统,其用于压缩(甲基)丙烯酸酯和将压缩的(甲基)丙烯酸酯排入管式反应器。该系统包括图2的高压泵1,其连接到供料通道2,泵1接收来自于供料通道2的(甲基)丙烯酸酯。高压泵1进一步连接到出口管线3,其依次连接到管式反应器(未示出)。泵1将加压的(甲基)丙烯酸酯通过出口管线3排入该反应器。高压泵1包括曲轴箱。该曲轴箱连接到曲轴箱润滑泵4和曲轴箱油冷却器5,其冷却该曲轴箱。来自于水供应8的冷却水循环通过曲轴箱油冷却器5来冷却循环通过该曲轴箱的油。水供应8供给室温水。冷却油循环通过循环路径,其以这样的次序包括高压泵1,冲洗油冷却器6,冲洗油泵容器9和冲洗油泵7。来自于冲洗油泵7的油再次供给到高压泵1。

[0096] 在图4中,显示了根据本发明另一实施方案的高压泵系统。该系统以与图3所示的系统相同的方式运行,除了如下方面。

[0097] 不同于图3的系统,供料通道2具有冷却单元10。来自于急冷水单元11的急冷的冷却水循环通过冷却单元10来冷却供给到高压泵1的(甲基)丙烯酸酯。不同于水供应8(其提供室温水),该急冷水单元11提供急冷水和该(甲基)丙烯酸酯优选冷却到最多10°C的温度。

[0098] 冲洗油冷却器6还提供有来自于急冷水单元11的急冷水,以代替水供应8。这有助于将高压泵1的温度保持很低和因此将高压泵1中的(甲基)丙烯酸酯保持很低。

[0099] 虽然出于说明的目的详细描述了本发明,应当理解这样的细节仅仅用于所述目的,并且本领域技术人员可以在其中进行改变,而不脱离权利要求所限定的本发明的主旨和范围。

[0100] 进一步要注意的是本发明涉及此处所述特征的全部可能的组合,优选的特别是存在于权利要求的特征的那些组合。

[0101] 进一步要注意的是术语“包括”不排除其他元件的存在。但是,还要理解的是对于包含某些组分的产物的说明还公开了由这些组分组成的产物。类似的,还要理解的是对于包括某些步骤的方法的说明还公开了由这些步骤组成的方法。

[0102] 本发明现在通过下面的实施例来说明,但是不限于此。

[0103] 对比实验1

[0104] 乙烯共聚物是通过在管式反应器中,在1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BDDMA)存在下,通过图1所示意性说明的系统来聚合乙烯而获得的。将乙烯和BDDMA供给到高压压缩机200。将乙烯和BDDMA在250MPa从高压压缩机200供给到该反应器。

[0105] 成功地获得了乙烯共聚物。但是,观察到高压压缩机200中填充的失效。泄漏乙烯气体水平是不同寻常高的。

[0106] 对比实验2

[0107] 重复对比实验,除了将BDDMA从高压泵供给到反应器300,以代替高压压缩机200。BDDMA是从高压泵供给的,高压泵不具有沿着活塞在活塞和气缸内壁之间的主动泄漏。高压泵是在图3所示的系统中运行。乙烯在250MPa从高压压缩机200供给到反应器。

[0108] 用于BDDMA的供给管线堵塞,并且没有获得乙烯共聚物。

实施例

[0109] 重复对比实验2,除了BDDMA是从高压泵供给的,高压泵如图2所示,其是来自于Hammelmann(德国)的HDP75,具有动态活塞密封。该高压泵是在图3或图4所示的系统中运行。乙烯在250MPa从高压压缩机200供给到反应器。

[0110] 成功获得了乙烯共聚物。没有观察到密封失效,并且泄漏乙烯气体水平处于正常水平。所获得的乙烯共聚物与获自对比实验的乙烯共聚物相比具有更加期望的机械性能。

[0111] 当该高压泵是在图4所示系统中运行时,该运行是更稳定的。

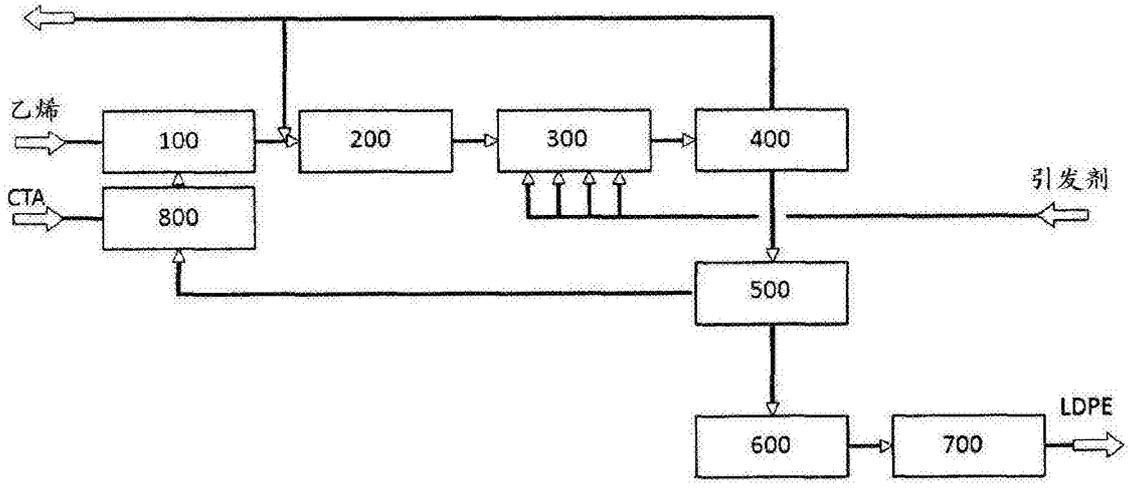


图1

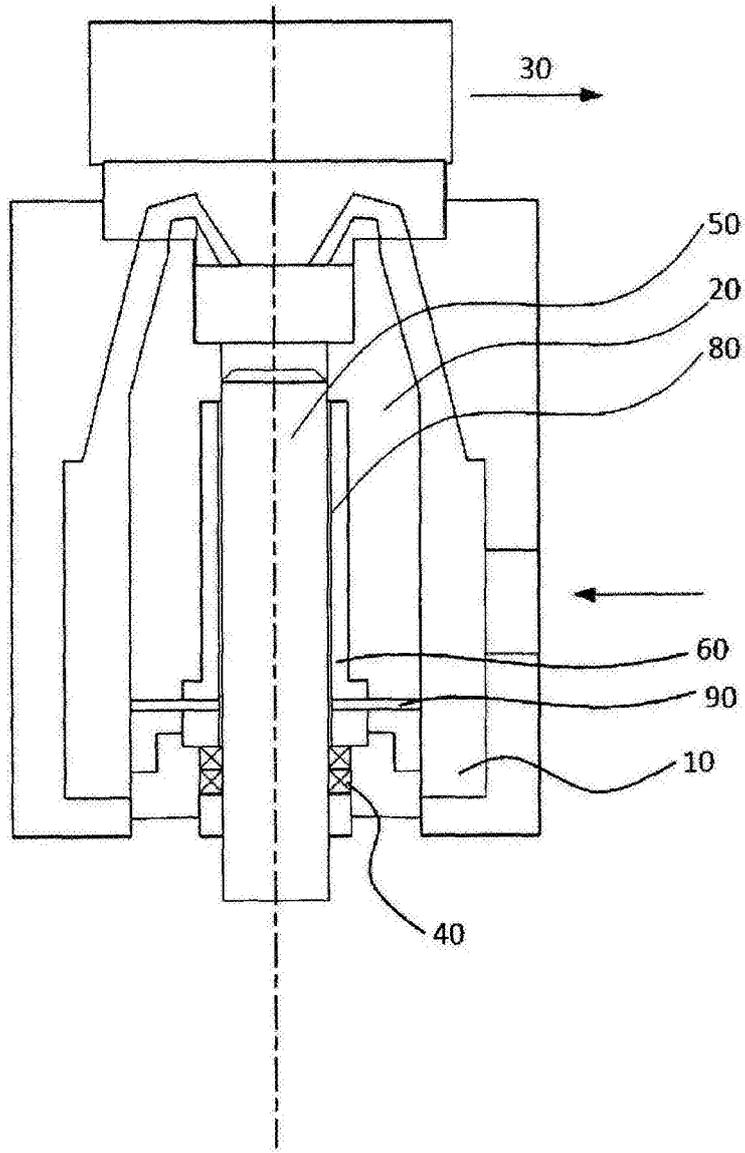


图2

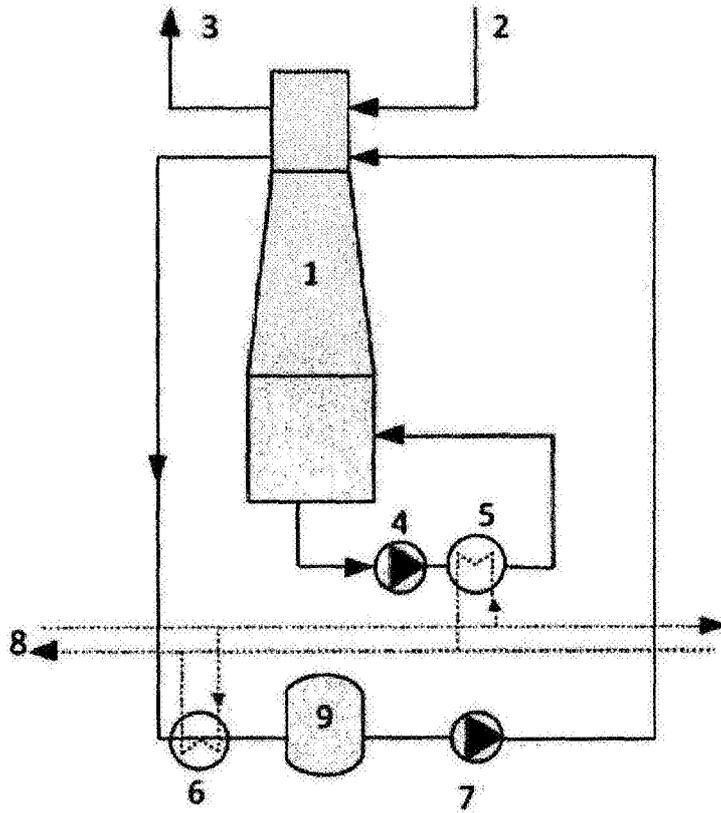


图3

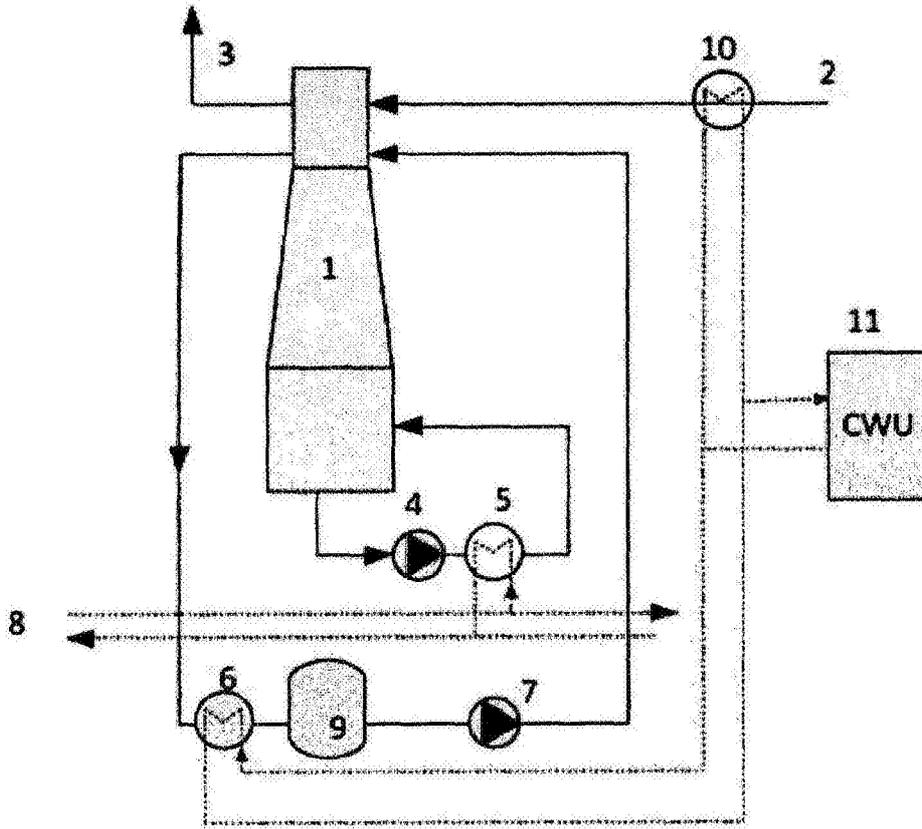


图4