

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3743847号

(P3743847)

(45) 発行日 平成18年2月8日(2006.2.8)

(24) 登録日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F 10/02	(2006.01)	CO8F 10/02	
CO8F 2/14	(2006.01)	CO8F 2/14	
CO8F 2/34	(2006.01)	CO8F 2/34	

請求項の数 13 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-518305 (86) (22) 出願日 平成7年12月8日(1995.12.8) (65) 公表番号 特表平10-510570 (43) 公表日 平成10年10月13日(1998.10.13) (86) 国際出願番号 PCT/FI1995/000670 (87) 国際公開番号 W01996/018662 (87) 国際公開日 平成8年6月20日(1996.6.20) 審査請求日 平成14年12月9日(2002.12.9) (31) 優先権主張番号 945926 (32) 優先日 平成6年12月16日(1994.12.16) (33) 優先権主張国 フィンランド(FI)</p>	<p>(73) 特許権者 ボレアリス ポリマーズ オサケ ユキテ ユア フィンランド国 エフアイエヌー0610 1 ポルポー ピー. オー. ボックス 3 30 (74) 代理人 弁理士 秋元 輝雄 (72) 発明者 パルムロース, アリ フィンランド国 エフアイエヌー0423 0 ケラバ ハルティアクヤ 4 エフ 19 (72) 発明者 ハーリン, アリ フィンランド国 エフアイエヌー0145 0 バンター ケルッパリン 1 最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン調製プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

連続する液相重合と気相重合とからなる多段反応の順序によりエチレン重合触媒と助触媒からなる触媒系の存在下でポリエチレン組成物を製造するプロセスであって、該プロセスは少なくとも一つの連続した反応順序からなり、この順序における第1段目においては、ループ反応器においてエチレンならびに任意の水素及びモノマーがエチレン重合触媒と助触媒との存在下でプロパン、ブタン、ペンタンおよびヘキサンから選ばれる低沸点炭化水素媒体内で重合され、この際の滞留時間と反応温度は、該反応器において前記プロセスから作られるエチレンポリマーの比率が該プロセスの最終生成物の1~20重量%になるように設定され、第1段目から取り出された反応混合体をエチレン、水素および任意の不活性炭化水素、モノマーおよび助触媒を添加してループ反応器で重合を継続する第2段目へ移送し、この際の滞留時間を少なくとも10分間とし、反応混合体を前記ループ反応器から取り出し、該反応媒体の少なくとも実質的な部分を除去し、添加されたエチレン及び任意の水素、モノマーおよび助触媒の存在のもとに気相反応器内で重合を行う第3段目へポリマーを移送することを特徴とするプロセス。

【請求項2】

前記触媒を前記第1重合段へのみ供給し、そして助触媒を前記第1重合段へ供給し、任意に第2および/または第3段目のループ反応器および/または気相反応器へ供給することを特徴とする請求項1によるプロセス。

【請求項3】

10

20

前記第1重合段目のループ反応器において、作られたポリマーのメルトインデックスが後続段の重合反応器のループ反応器で作られるポリマーのメルトインデックスよりも低いことを特徴とする請求項1または2によるプロセス。

【請求項4】

第1重合段における重合条件を、作られるエチレンポリマーのメルトインデックスMFR₂が0.01～50の間になるように選択し、第2重合段の重合条件を、エチレンポリマーフラクションのメルトインデックスMFR₂が10～2000の間になるように選択することを特徴とする請求項3によるプロセス。

【請求項5】

第1重合段において作られるエチレンポリマーの分子量と、前記第3重合段から取り出される最終流出物の分子量との割合の比率が、0.25～5の間にあることを特徴とする前記請求項のいずれかによるプロセス。

10

【請求項6】

前記第1重合段目のループ反応器における反応温度が20～100、好ましくは、40～80の間であって、滞留時間が10分～2時間の間であることを特徴とする前記請求項のいずれかによるプロセス。

【請求項7】

前記ループ反応器における不活性化水素としてプロパンを使用し、第2段目のループ反応器における反応圧力と反応温度とを、不活性化水素、モノマーおよび水素によって形成される反応流体が超臨界状態になるように選択することを特徴とする前記請求項のいずれかによるプロセス。

20

【請求項8】

第1重合段目のループ反応器において、分子量が150,000～600,000および密度が940～970kg/m³であるポリエチレンが作られ、第2重合段目のループ反応器において、分子量が500～50,000であり、密度が950～980kg/m³のエチレンポリマーが作られることを特徴とする前記請求項のいずれかによるプロセス。

【請求項9】

第1重合段目のループ反応器において、分子量が400,000以下のエチレンポリマーが作られることを特徴とする請求項3によるプロセス。

【請求項10】

第1重合段において、ループ反応器において作られる生成物の密度が910～950kg/m³の間になるような量のC₄-C₈アルファオレフィン類をモノマーとしてループ反応器へ供給することを特徴とする請求項1から請求項7のいずれかによるプロセス。

30

【請求項11】

モノマーは、1-ブテン、1-ヘキセン、1-メチル-1-ペンテン、1-オクテンまたはこれらの混合体からなる群から選ばれることを特徴とする請求項10によるプロセス。

【請求項12】

C₄-C₈アルファオレフィン類を、第3重合段の気相反応器へモノマーとして供給する前記請求項のいずれかによるプロセス。

【請求項13】

プロパンは、ミキサーを介して、液体または気体または両者の状態で気相反応器へ供給されることを特徴とする請求項7によるプロセス。

40

【発明の詳細な説明】

発明は、改良された物理特性を有するポリエチレン調製プロセスに関するものである。特に、この発明は、多様な、そして/または広範囲の分子量分布を有するポリエチレンを製造する連続の多段階プロセスに関するものである。この多段階プロセスは、応力クラッキング強度に富んだ強力なパイプ・マテリアルズおよびケーブル絶縁マテリアルズの調製、見栄えがよく、ゲル量が少ないフィルム・グレードの調製およびボトルのような茶褐色の製品を作るのに利用できる。

一般的には、ポリエチレンマテリアルズの強度特性は、分子量により定まる。分子量が大

50

きければ、弾性、剛性およびクリープ特性が高まる。フィルム、ボトル、ケーブル被膜およびパイプを押し出し成形方法およびブロー成形方法で製造するような実用面においては、高分子量分布と低分子量分布とを有するポリエチレンはフロー特性が悪く、加工面に難点があるため、満足できないものである。これが理由で、広範囲の分子量分布をもつポリエチレン製造には、種々の方法が提案されている。

分子量分布を広範囲にする一つの手段は、低分子量と高分子量のポリエチレンフラクションを機械的に又は溶液中でのいずれかで混合することである。しかしながら機械的に混合すると、均質性に富んだ製品を得ることが困難である。溶液中での混合には、コウストが高い設備が必要で、したがって、これらの方法は、不経済であり、満足できないものである。

10

適切な触媒を選ぶことによって、分子量分布を広げようとすることも示唆されている。しかしながら、この方法においては、分子量分布を広げることに限界がある。触媒の活性度も急速に低下し、したがって、洗い流しによって製品から触媒残渣を除去しなければならず、これが当該方法を不経済なものにしている。

異なるステージで水素濃度を変えて分子量分布を広げるツーステージプロセスは、第1のステージにおいては、水素濃度を高めて重合し、第2のステージで水素濃度を低めて重合するか、または、その逆を行うかのいずれかによって知られている。第1のステージで、未反応ガスを除去し、第1のステージの後に水素を除去しなければならない。後者の場合においては、共通のチーグラ触媒の活性度が第1のステージにおける重合作用の間に低下する傾向にある。最初に高い重合レートは、該触媒の活性度の低下と水素の高濃度によって、第2のステージでは低下する。この理由で、第2のリアクターにおける滞留時間は、第1のリアクターにおけるよりも遥かに長くなる。このことは、第2のステージにおけるリアクターのサイズを大きくしなければならないことを意味すると共にプロセス全体のコントロールがより一層厳しくなるものである。

20

ツーステージプロセスにおいて、重合方法を変えることは知られている。既知のツーステージプロセスは、例えば、液相 - 液相プロセス、気相 - 気相プロセスおよび液相 - 気相プロセスである。本発明は、このようなマルチステージプロセスに関するもので、液相 - 液相重合と液相 - 気相重合両者に実施されるものである。液相 - 液相重合の例は、例えば、EP580930に記載されており、そこでは、二つの連続したループリアクターが使用されている。液相 - 気相重合プロセスの例としては、英国特許1532231、米国特許4368291、米国特許4309521、米国特許4368304、フィンランド特許86867が挙げられる。後者の公報は、バイモダルな、および/または広い分子量分布をもつポリエチレンをループリアクターと気相リアクターとを組み合わせるプロセスに特に関するものである。第1の反応工程にあっては、エチレン、触媒および助触媒、不活性で低沸点の炭化水素、そして特にエチレン重合のための水素をループリアクターへ供給し、該リアクターにおけるレジデンスタイム（滞留時間）を少なくとも10分とり、反応媒体の少なくともエッセンシャルな量を分離し、前記ポリマーを一つ、又は、いくつかの気相リアクターへ移し、該リアクターでエチレンおよびオプショナルには水素および助触媒の存在のもとで重合を終えさせる。

30

本発明は、三つの次々につながる重合リアクターを含んでいて、エチレンを重合する連続したマルチステージのプロセスに関するものである。スリーステージのプロセスを用い、溶液重合、懸濁液重合または気相重合を行うことは、種々の公報でよく知られ、かつ、提案されている。概論的に言えば、これらの公報は、すべてのステージにおいて、同じ種類の重合方法が用いられているか、または、連続の重合ステージが同じリアクタですべて行われることを教示している。このような公報の例としては、米国特許4336352が参考になるものであって、これは、三つの異なるポリエチレンからなるポリエチレン組成物に主として関するものである。この公報においては、しかしながら、前記組成物を製造するために、異なるスリーステージプロセスを使用できることを示している。提案されている一つの別のプロセスは、一つのシーケンスを含み、そこでは、第1のステージにおいて、例えば400,000から6,000,000のような極めて高い平均分子量をもち、密度が940から980

40

50

kg/m³であるポリエチレンが重合され、エンドプロダクトに対するこのフラクションの比率は1から10%である。次の重合ステージにおいては、1000から100,000の平均分子量をもち、密度が940から980kg/m³であるポリエチレンが作られる。第3の重合ステップにおいては、100,000から1,000,000の平均分子量を有し、密度が900から970kg/m³のポリエチレンが作られる。この公報においては、懸濁重合、溶液重合または気相重合を用いて重合を行うことができるが、異なる重合ステージにおいては、異なる重合方法を用いることができる」と記載されている。実施例においてはサスペンション重合が示されている。

一般的には、どのマルチステージプロセスでも多かれ少なかれ同じタイプのプロダクトを提供するものであると言える。触媒の選択に加えて、プロダクト特性は、触媒の活性特性と組織特性ならびにプロダクト・フラクションの組織特性に影響する反応条件に左右される。プロセス条件の選択は、選択したプロセス形態および実施するリアクターのタイプによって本質的に制限される。特に注目すべき点は、ブローカスティング製品、フィルムおよびパイプ製品のような異なるタイプの最終製品には、異なる種類の特性がしばしば要求され、これらすべてを達成することは、既知の技術によっては困難であるという点である。

これが理由で、広範囲の製品選択のための、多様で、および/または広い分子量分布のポリエチレンを作るマルチステージプロセスの要求がある。

この発明によれば、広範囲の製品選択のために多様の、および/または広い分子量分布のポリエチレンを作ろうとするポリエチレン重合のための周知のツーステージプロセスまたはマルチステージプロセスにおける欠点と不備な点を、連続する三つのリアクターを組み合わせて用い、それぞれのリアクターにおいて、エチレン重合をある環境において行うことにより解消することができる。

このように、この発明は、液相重合と気相重合が続くマルチステージシーケンスにおいて、エチレン重合触媒と助触媒からなる触媒系の存在のもとに、ポリエチレン組成物を調製する連続プロセスに関するものである。発明によれば、このプロセスは、少なくとも一つの反応シーケンスを含み、そのシーケンスにおける第1のステップにおいては、ループリアクター内でエチレンと、オプションに水素およびモノマーをエチレン重合触媒と助触媒の存在のもとに低沸点炭化水素媒体において重合し、この際の滞留時間と反応温度とを最終製品に対する前記リアクターで生成されるエチレンポリマーの比率が1%から20%になるようなものとし、前記ステップから離去する反応混合物を第2のステップへ移し、この第2のステップでは、ループリアクター内で、エチレン、水素およびオプションに不活性化炭化水素、モノマーおよび触媒を加えて重合を続け、ディレイタイムを少なくとも10分とり、反応媒体の少なくともエッセンシャルな部分を除去し、前記ポリマーを第3のステップへ移し、ここでは添加したエチレンおよびオプションには水素、モノマーおよび助触媒の存在のもとで気相リアクター内で重合を完了する。

このように、発明による前記プロセスは、一つの観点からすれば、ループリアクター、ループリアクターおよび気相リアクターから順次構成され、各リアクターそれぞれにおいては、ある環境で操作されるスリーステージシーケンスからなるものとみなされる。このようなスリーステージシーケンスと、その利点については、この分野において先行する公報のいずれにも記載されていない。

発明による前記プロセスは、見方を変えれば、一つのループリアクターと一つまたはいくつかの連続した気相リアクターから構成され、前記ループリアクターへは、通常の不活性化炭化水素、モノマーおよび水素のほかに、ある環境で、ある手段で別個のループリアクターで作られたエチレンポリマーも供給されるツーステージプロセスからなるものとみなすことができる。発明によれば、別のループリアクター内である環境のもとで重合されたポリマーを前記ループリアクターへ供給すれば、このプロセスのオペレーションと生成されたポリマーの特性とを一段と改良することが判明している。

発明によるプロセスで多数の利点を得られる。まず、このプロセスで、種々の分子構造をもつポリマーを作る優れた融通性と、種々の用途への要求に製品を合わせる手段とが得られる。このプロセスの手段により、触媒の活性プロファイルを別々の反応ステージにおい

10

20

30

40

50

て最高のものにすることができる。さらに、このプロセスの手段により、気相リアクターへ供給するプロダクトと最終プロダクトとの両者の組織特性を最高のものにすることが出来る。通常の場合、この結果として、触媒の一部がほぼ未反応の状態で見出され、例えば、ハイゲルコンテンツのような問題が生じる。この発明によるプロセスにおいては、ポリマー粒子の滞留時間分布を著しく短縮でき、これによって最終プロダクトの均質性を一層高めるものであり、これは、ポリマー粒子がプロセスの別々のステージで多かれ少なかれ同じ手段で互いに反応しあうからである。さらに、気相リアクターに先行するループリアクターにおいては、非常に高いメルトインデックスをもつポリマーフラクションが大量の水素を用いて作られる。他方、既知のプロセスは、水素コンテンツが高いことにより、微粉量が著しく増えるループリアクターの操作上の問題に遭遇し、さらには、気相リアクターとプロダクトのハンドリングシステムとの操作上のトラブルや最終プロダクトの特性劣化の問題に遭遇する。しかしながら、発明によるプロセスにおいては、第2ステップの重合のループリアクターへは、比較的高い分子量のポリマーフラクションが供給され、これによって、第2ステップのループリアクターにおいては、高いメルトインデックスで、低い分子量のフラクションが該ステージで作られるにも拘らず、微粉発生が抑止される。このプロセスの最適な操作に必須なものは、第1ステップのリアクターが特にループリアクターであり、第1の反応ステップでは、生成されるプロダクトフラクションが最小のポリウムである点である。該プロセスにより得られるこれらの利点と他の利点とを該プロセスの詳細な記述において後記する。

10

このように、発明によるプロセスの第1ステップは、ループリアクター重合であり、この重合において、エチレン重合触媒系の存在のもとに低沸点炭化水素媒体内にエチレンが重合される。このステップの特徴は、あるプロダクト特性を得るためにある手段で反応条件を選択し、反応サスペンションすべてを第2ステップ重合のループリアクターへ供給し、その際、前記媒体と前記モノマーまたは水素とを分離しないことである。

20

かくて、第1ステージのリアクターで生成されるプロダクトの量を或る程度抑え、該プロダクトが或る特性を有するように、反応条件、特に温度と圧力条件、滞留時間およびオプショナルに供給される水素量を選択する。

第1には、このステップに必須なことは、生成される前記ポリマーの量が比較的少量、即ち、エンドプロダクトの量の1~20重量%、好ましくは、5~15重量%である点である。これにより、第2ステップのループリアクター重合にとって好ましい条件が得られ、さらには該リアクターのオーダー（順位）により必要なリアクターのサイズを後続のループ重合におけるよりも必然的に小さくすることができる。さらに必須な点は、第1ステップのリアクターが特にループリアクターであることで、これによって、次のループリアクターへ移されるプロダクトを圧力差に基づいてのみ作ることができ、例えば、気相リアクターを第1のリアクターとして使用する場合におけるようなプロダクト移送システムを全く必要としない。

30

第2には、このステップに必須なことは、第1ステップのループリアクター内で作られるポリマーのメルトインデックスが次のループリアクター内で生成されるプロダクトのメルトインデックスよりも低い点である。これは、周知の方法において、リアクターへ水素を供給する場合、該水素の量を制限することによって達成できる。この点は、メルトインデックスが極めて高く、低分子量のプロダクトを作るフィンランド特許FI86867のプロセスにより可能であるプロセスの第2ステップのループリアクターに極めて大量の水素を使用する場合に対し極めて有利なことである。この種のポリマーは、比較的もろいもので、したがって、第2ステップの重合過程におけるループリアクターにおいては、所望の量よりも多くの量の微粉が発生し、これらの微粉は、気相リアクターの操作に有害であり、プロダクト・ハンドリングシステムの機能を阻害する。

40

この発明によるプロセスにおいては、これらの欠点は、解消され、第1ループリアクターにおいては、後順位のループリアクターで作られるポリマーのメルトインデックスよりもメルトインデックスが低いポリマーが作られる。このようなポリマーは、互いによく保持し合い、発生する微粉が少なく、このポリマーを後順位のループリアクターへ供給するこ

50

とで、後のプロセスステップの点からみて微粒子の発生量が多すぎることにならずに重合を継続できる。

かくして、第1の反応ステップにおいて、作られるポリマーのメルトインデックスMFR₂が0.01~50、有利には、0.05~10の間になるように、反応条件を選択する。そして、この発明によれば、ポリマーもモルマスを或る範囲内にすべきであることが言える。この発明によれば、第1ループリアクターで形成されるポリマーの分子量は、エンドプロダクトの分子量の少なくとも25%で、多くてエンドプロダクトの分子量の5倍である。好ましくは、第1ステップのループリアクターにおいて、150,000~600,000の間の分子量で、密度が920~975kg/m³の間、好ましくは940kg/m³であるポリマーが作られる。

しかしながら、第1ステップのループリアクターにおいては、前記重合において、組成物の密度を920~950kg/m³の範囲、好ましくは920~945kg/m³の範囲にするために助触媒として少量のC₄~C₈アルファオレフィンが添加されたエチレン・ポリマーを作ることにもできる。第2ステップのループリアクターと第3ステップの気相リアクターから構成されるパーシャルステップに添加される該ポリマーは、モノマー分布とエンドプロダクトの分子量分布に有利に作用し、これによって、エンドプロダクトの応力クラッキング特性が本質的に改善される。この種のエンドプロダクトは、例えば、パイプ製品の製造目的に優れたものである。

コポリマーの調製に使用されるモノマーは、C₄~C₈アルファオレフィンのいずれでも、或は、それらの混合体でもよい。このようなモノマーは、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン又は、これらの混合体のグループから選ぶことができる。コポリマーにおけるモノマーの量は、0.5~10重量%の範囲内で選ぶ。第1ステップのループリアクターにおける反応圧力は、後順位のループリアクターにおける圧力よりも高くなるように選ぶことが好ましい。かくして、該ループリアクターからプロダクトを移すことが可能な限り容易になるもので、これは、全体としての反応混合体が高圧から低圧へというように後順位のループリアクターへ移されるからである。かくして、反応圧力が次のループリアクターの圧力よりも高いことを条件として、反応圧力は、例えば、40~90バール、好ましくは、50~70バールのような比較的幅のある範囲から選ぶことができる。

プロダクトの特性とプロダクトの量との関連における限界を考慮に入れて、反応温度もまた比較的幅広く選択できる。

第1ループリアクターにおいては、第2ステップのループリアクターにおけるよりも低い温度にすることが有利であり、これによって、触媒活性を所望の値に保持できる。かくして、第1ループリアクターにおける反応温度を20~100、有利には、40~80の範囲内で選ぶことができる。該リアクターにおけるポリマーの滞留時間は、10分から2時間、好ましくは、0.5時間から1時間の間の時間を選ぶことができる。

第1ステップのループリアクターにおいては、触媒として、エチレンポリマー調製に適した触媒であれば、どの触媒でも使用できる。これらの触媒は、例えば、チーグラ触媒類であって、これらは、助触媒、通常は、アルキルアルミニウム組成物と共に、周期率表IV、VまたはVIのグループから選ばれた遷移金属を含む。推薦できる遷移金属は、チタンであり、前記触媒は、例えば、シリカ、アルミナまたはシリカ-アルミナのような無機サポートなどにサポートされる。触媒としては、また、新しい種類のメタロセン触媒を助触媒と共に、または、助触媒なしに使用できる。

さらに前記プロセスにおける全体の量の触媒を第1ステップ重合反応のループリアクターへ供給し、これによって、第2ステップのループリアクターならびに後続の気相リアクターへ触媒を一切追加しないことがよい。またこの代わりに、助触媒を先行するループリアクターまたは後続のリアクターのいずれかへ供給することができ、異なるリアクターへ供給される助触媒は、同じものではない。前記触媒と助触媒とは、別個に、または、組み合わせて前記リアクターへ供給できる。

低沸不活性化炭化水素を重合媒体として前記ループリアクターへ供給する。適切な炭化水素の例は、プロパン、ブタン、ペンタンおよびヘキサンのような脂肪族炭化水素である。有

10

20

30

40

50

利な炭化水素は、特に、プロパンとイソブタンである。前記した炭化水素の一つ、又は、それ以上のものの混合体をしようすることもできる。前記ループリアクターで作られた不活性化炭化水素におけるポリマー・サスペンションは、不活性成分とモノマーを分離せずに、定期的に、または、継続的に後続のループリアクターへ直に供給され、先行のループリアクターにおけるよりも低い圧力で働く。場合によっては、第2ステージのループリアクターへ供給される前に、使用の水素またはコモノマーとしての反応媒体の少なくとも一部を第2ステップのループリアクターへ供給する前に除去する。

この発明によれば、プロセスの第2ステップと第3ステップを一緒にしてパーシャルステージとすることができ、このステップはフィンランド特許FI86867によるループリアクターおよび後続の一つ、または、複数の気相リアクターからなる。このパーシャルステップにおいては、バイモダルおよび/または広い分子量分布をもつエチレンポリマーが作られ、この結果、ループリアクターにおいては、低分子量のエチレンポリマーフラクションが作られ、一つまたは複数の気相リアクターにおいては、高分子量のフラクションが作られる。

かくて、第2ステップのループリアクターへは、活性の触媒と助触媒、不活性の媒体、モノマーおよびオプションの水素を含む反応混合体が第1ループリアクターから供給される。さらに、このリアクターへは、フレッシュなモノマー、水素、オプションのコモノマーおよびオプションの助触媒が供給される。該ループリアクターは、コンベンショナルなタイプのもので、異なる供給組成物をリアクターへ供給する手段、ポリマー-炭化水素サスペンションをリアクター内に循環させる手段、重合熱を除去するための熱トランスファー手段およびリアクターからポリマーサスペンションを除去し、これを後続の気相リアクターへ供給する手段を含んでいる。

重合媒体としては、第2ステージのループリアクターと同じ不活性化炭化水素を用いると有利であるが、これに限られることはない。別の媒体の中で特に適切なものは、とりわけプロパンとブタンで、特にプロパンである。

第1ステップのループリアクターからの反応混合体と、添加されたフレッシュのモノマー、水素、オプションのコモノマーおよび助触媒とからなる反応混合体は、リアクター内を絶えず循環し、これによって、炭化水素媒体内では、粒子の形態であるポリエチレンは、サスペンションの状態になる。該ループリアクターの条件を選択して、この第2ループリアクターにおいて、プロダクション全体の少なくとも20重量%、好ましくは、40~90重量%のものを重合する。温度は、75~110、好ましくは、85~100の範囲内の温度を選ぶ。反応圧力は、40バール~90バールの範囲、好ましくは、50バール~65バールの範囲内の圧力を選ぶことができるが、この選択される反応圧力は、先行のループリアクターの圧力よりも低い圧力である。滞留時間は、少なくとも10分、好ましくは、1時間~2時間の範囲とする。エチレンに対する水素の分子比率は、所望するエンドプロダクトの品質に左右されるものであるが、バイモダルおよび/またはトリモダルのポリエチレンを製造する場合は、0.1~1の範囲となる。

プロパンを不活性化炭化水素として使用し、エチレン、プロパン、水素およびコモノマーからなる反応混合体の等価のクリティカルポイントよりも上の温度と圧力で反応させ、しかも該温度を形成されるポリマーのメルティングポイントよりも低い条件であれば、フィンランド特許FI86867に記載されているように、特別な利点が得られるものである。これが、ループリアクターにおける温度を好ましくは95~110とし、圧力を60バール~90バールとする理由である。

臨界超過プロパン相を用いることにより、臨界を越えない条件において使用できる場合よりも高い水素濃度を使用できる。プロダクトの溶解度は、低く、フラッシュ技術手段による炭化水素(プロパン)と水素との分離が容易になる。さらに、極めて高い水素濃度を使用しても、このループリアクターにおいて発生する微粉量は、少なく、これは、該リアクターにおいては、第1ループリアクターで作られたプロダクトの重合が継続しており、凝集性に富んでいるからである。

このループリアクターにおいては、好ましくは分子量が5000~50,000であり、分子量分布

10

20

30

40

50

M_w / M_n が2.5~9であり、メルトインデックスMFR₂が10~2000g/10分の低分子量フラクションが作られる。最も好ましくは、このコンポーネントのすべてが好ましくは950~980kg/m³のような比較的高い密度、好ましくは、150~1500のような高いメルトインデックスMFR₂を有している。このループリアクターにおいて、特に、不活性炭化水素としてプロパンを使用し、スーパークリティカルの条件で重合反応を行うことによって、該ループリアクターで、極めて高いメルトインデックスのプロダクトを作ることができる。この発明によれば、先行のループ重合により、前記したリアクターの操作上の問題およびエンドプロダクトにおける組織上の欠点なしにメルトインデックスを極めて高いレベルにすることができる。気相リアクターまたは最後の気相リアクターから取り出されたエンドプロダクトのプロダクトの比率は40%から80%の有利さである。

10

前記反応混合体を継続的に、または、定期的に、通常の方法でこのループリアクターから除去する。不活性炭化水素混合体、余分なモノマー及び水素をコンベンショナルな方法、例えば、フラッシュ技術によりポリマー粒子から除去し、これらを同じループリアクターへ又は先行のループリアクターへ循環戻しすることができる。

濃縮されたポリマー混合体をついで気相リアクターへ供給する。このリアクターは、通常の流動床リアクターでよく、他のタイプの気相リアクターも使用できる。流動床リアクターにおいては、該床は、形成され、成長するポリマー粒子ならびに該ポリマーフラクションに随伴している未だに活性をもっている触媒からなる。この床は、ガス状組成物、例えば、エチレンが導入されて、流動状態に維持され、該組成物のフローレートによって、前記粒子が流体として作用する。この流動化するガスには、また、窒素のような不活性キャリアーガスと、また、モディファイヤーとしての水素も含まれる。

20

前記床にプロパンのような不活性炭化水素ダイリュウエントを導入することもできる。このような場合、該ダイリュウエントは、液体または気体または両者のいずれでもよい。液体または気体は、気相リアクターの底部へ添加されるか、または、ポリマー床へ直接添加される。後者の実施においては、フィンランド特許出願933073によるミキサーのような混合装置を適用できる。この公報においては、流体床リアクターのための混合装置が記載されていて、流動化ガスの少なくとも一部が該ミキサーのチャンネルを介してリアクターへ導入されるようになっている。この手段によって、液体状態の炭化水素をポリマー床へ導入することが可能で、これによりその冷却作用を利用できる。

使用される気相リアクターは、温度が60~115、好ましくは70~115の間の範囲、反応圧力が10~25バールの間、エチレンのパーシャル圧力が2~20バールの間で動作する。エチレンに対する水素のモルレシオは、ループリアクターにおけるよりも低いものであって、例えば、0~10モル%の間である。

30

かくして気相リアクターから出るプロダクトは、第1と第2ステップのループリアクターからくるフラクションを含む。気相リアクターで形成されたフラクションは、300,000~900,000の間の計算された分子量 M_w と4.5~12の間の分子量分布とを有する。全体のエンドプロダクトからのこのフラクションの比率は、59~40重量%であることが好ましい。計算された分子量は、例えば、ループリアクターにおいて作られたフラクションとエンドプロダクトからの分子量分布から測定されたゲル浸透クロマトグラフィでの計算によって得られる。

40

この発明によるプロセスは、上記した手段において、ただ一つの気相リアクターが存在する実施例のみに限定されるものではない。このプロダクトの特性またはプロセスを調節するために必要なときは、二つ又は二つ以上の気相リアクターを連続的にシリーズで設けることができる。

この発明によるプロセスを添付の図面を参照しながら以下に詳細に説明するもので、該図面は、発明によるプロセスの主なフローのグラフを記載する。第1重合ステップのループリアクターは、符号10が付されている。触媒が触媒フィーダー12により触媒タンク11から触媒移送ライン13を介してループリアクター10へ供給される。エチレンがライン14から、低沸点炭化水素媒体がライン15から、オプションの水素がライン16から、オプションのコモノマーがライン17から、それぞれライン18を介してループリ

50

アクター 10 へ供給される。助触媒は、触媒と共にライン 13 を介してか、または、例えばライン 18 を介して別途にかのいずれかにより供給される。ループリアクター 10 においては、反応混合体が適当な循環手段（図示していない）により循環され、同時に冷却システム（図示していない）によりリアクターを冷却するか、または、反応混合体を冷却するかして、重合熱を取り除く。

ループリアクター 10 からライン 21 を介してポリマー・炭化水素混合体を好ましくは直接に第 2 ステップのループリアクター 20 へ移すか、または定期的に動作するバルブ（図示していない）を介して移す。ループリアクター 20 においては、ライン 22 からダイリユエントを、ライン 23 からエチレンを、ライン 24 から水素を、ライン 25 からオプションのコモノマーを、それぞれライン 26 を介して添加して、重合を継続する。ループリアクター 20 へは、通常的手段（図示していない）でオプションの助触媒を添加することもできる。

10

ループリアクター 20 からポリマー・炭化水素混合体を一つ又は複数の排気バルブ 27 とプロダクト搬送ライン 28 とを介してフラッシュセパレーター 30 へ供給する。ポリマー粒子から取り除かれた炭化水素媒体、残りのモノマーおよび水素は、ライン 31 を介して回収ユニット（図示していない）へ移されるか、または、ライン 26 を介してループリアクター 20 へ戻される。ポリマー粒子は、取り出しライン 32 を介してフラッシュセパレーター 30 から気相リアクター 40 へ排出される。

気相リアクター 40 の下位部分には、ポリマー粒子からなる床（ベッド）があり、これは、コンプレッサー 42 と熱交換器（図示していない）を介して該リアクターのトップから排出されたガスをリアクター 40 の下位部分へ通常の方法で循環させることにより通常の状態流動化状態にある。リアクター 40 には、必ずしも必要ではないが、ミキサー（図示していない）が設けられていると有利である。該リアクターの下位部分へは、よく知られている手段で、ライン 45 からエチレンが、ライン 46 からオプションのコモノマーが、ライン 47 からオプションの水素をそれぞれ導入することができる。プロダクトは搬送ライン 46 を介して回収システム（図示していない）へ継続的に、または定期的に回収される。

20

この発明をさらに以下の実施例で説明する。すべての実施例において、触媒はフィンランド特許出願 942949 により調製された。トリエチルアルミニウムを助触媒として使用した。最初の二つの実施例は、発明プロセスがプロセス・パフォーマンス（微粉の減少）ならびにブローモルディング・マテリアルのマテリアル・パフォーマンス（改良されたウエイトスエル・加工能力バランス）を如何に改善するかを示すものである。

30

実施例 1

容積 50cm^3 であり、動作温度 60 のループリアクター内へ 2.7kg/h のエチレン、 490g/h の 1-ブテン、 0.5g/h の水素および 27kg/h のプロパンを添加した。 18g/h のレートで触媒を添加した。ポリマーを 1.7kg/h のレートで取り出した。第 1 のループリアクターから取り出したポリマースラリーを容積 500cm^3 で、動作温度 95 の別のループリアクターへ導入した。さらに、 30kg/h のエチレン、 67g/h の水素、 28kg/h のプロパンを該リアクターへ導入した。該リアクターから 28kg/h のレートでポリエチレンを取り出した。直径が $100\mu\text{m}$ 以下のポリマー粒子のフラクションは、第 2 ループリアクター後、 7.8% であった。前記ポリマーから炭化水素を取り除き、該ポリマーを 75 の温度で稼働している気相リアクターへ導入した。また、 48kg/h のエチレン、 1.7kg/h の 1-ブテンおよび 107g/h の水素を気相リアクターへ導入した。密度 955kg/m^3 及び 31dg/min の MFR_{21} を有する全量で 60kg/h のポリマーを気相リアクターから取り出した。

40

直径が $100\mu\text{m}$ 以下であるポリマー粒子のフラクションは、気相リアクター後 5.2% であった。該ポリマーのサンプルをペレット化し、ボトルにブロー成形した。該ボトルのウエイトスエル（重さ膨れ）は、市販の基準マテリアルに比較し 99% であった。ゲルの量は少なく、メルトフローの不規則性の徴候は、ボトルブローの間全く検知されなかった。ブロー成形マシンにおける 162 パールであった低圧力で示されるように、前記マテリアルは、加工しやすいものであった。

50

実施例 2 (比較例)

容積500cm³で、動作温度95 のループリアクター内へ29kg/hのエチレンを添加し、その結果、反応混合物におけるエチレン比が298mol/kmolとなる水素および26kg/hのプロパンが添加された。8.5g/hのレートで触媒を添加した。27kg/hのレートでポリエチレンを前記リアクターから取り出した。直径が100μm以下のポリマー粒子フラクションは、第2ループリアクター後、27.2%であった。炭化水素が該ポリマーから取り除かれ、該ポリマーは、温度75 で作動している気相リアクター内へ供給される。また、45kg/hのエチレン、0.9kg/hの1-ブテン及び65kg/hの水素が該リアクターへ導入された。密度956.5kg/hで、31dg/minのMFR₂₁を有する全量63kg/hのポリマーを該気相リアクターから取り出した。直径が100μm以下のポリマー粒子のフラクションは、気相リアクター後、15.4%であった。該ポリマーのサンプルをペレット化し、ボトルにブロー成形した。該ボトルのウエイトスエルは、市販の基準材料と比較して94%であった。ゲルの量は、少なかった。しかしながら、ブロー成形マシンにおける高圧(238バール)で示されるように、前記材料は、加工に難があった。

実施例 ループ後の GPR後の微粉 MFR₂₁ 密度 ウェイト 圧力

	微粉	%	%	dg/min	kg/m ³	スエル%	バール
1	7.8	5.2	31	955	99	162	
2	27.2	15.4	31	956.5	94	238	

実施例3と実施例4は、この発明プロセスを使用したとき、フィルム特性(ゲル、機械的特性)およびプロセス・パフォーマンス(ラン安定性)がいかにか改善されたかを示すものである。

実施例 3

容積50cm³であり、動作温度60 のループリアクター内へ2.2kg/hのエチレン、4.31g/hの1-ブテン、0.2g/hの水素および28kg/hのプロパンを添加した。

6.5g/hのレートで触媒を添加した。ポリマーを1.4kg/hのレートで連続的に取り出した。第1のループリアクターから取り出したポリマースラリーを容積500cm³で、動作温度85の別のループリアクターへ導入したさらに、33kg/hのエチレン、87g/hの水素、4.6kg/hの1-ブテンおよび42kg/hのプロパンを第2リアクターへ導入した。該リアクターから31kg/hのレートでポリエチレンを取り出した。前記ポリマーから炭化水素を取り除き、該ポリマーを75 の温度で動作している気相リアクターへ導入した。また、49kg/hのエチレン、17kg/hの1-ブテンおよび3.4/hの水素を該リアクターへ導入した。密度923kg/m³及び17dg/minのMFR₂₁を有する70kg/hのポリマーを気相リアクターから取り出した。該プロセスは、極めて安定しており、3週間のランが無事に行えた。該ポリマーをペレット化し、パイロットフィルムラインにおいて、25μmのフィルムにブロー成形した。該材料は、加工しやすく、ゲルの量は少なかった。ブローされたフィルムは、ドロップが1270gであった。

実施例 4 (比較例)

容積500cm³であり、動作温度80 のループリアクター内へ23kg/hのエチレン、4.6kg/hの1-ブテン、29kg/hの水素および29kg/hのプロパンを添加した。

8.5g/hのレートで重合触媒を添加した。ポリマーを22kg/hのレートで取り出した。前記ポリマーから炭化水素を取り除き、該ポリマーを70 の温度で動作している気相リアクターへ導入した。また、37.5kg/hのエチレン、14kg/hの1-ブテンおよび7.5g/hの水素を該リア

クターへ導入した。密度 924.5kg/m^3 及び 14dg/min の MFR_{21} を有する 49kg/h のポリマーを気相リアクターから取り出した。該プロセスは、ほとんどの間不安定であった。特に、ループリアクターから気相リアクターへの移送は、ランの間、しばしば失敗した。該ポリマーは、ペレット化され、パイロットフィルムラインにおいて $25\mu\text{M}$ のフィルムにブロー成形された。ゲルの量は非常に多かった($4900/\text{m}^2$)。ダートドロップ値は 83g であった。

実施例	ループ後の 微粉 %	GPR後の 微粉 %	MFR_{21} dg/min	密度 kg/m^3	ゲル num./ m^2	ダート ドロップg
-----	---------------	---------------	-----------------------------	-----------------------	--------------------------	--------------

3	12.1	6.9	17	923	400	1270
---	------	-----	----	-----	-----	------

4	4.0	3.0	14	924.5	4900	83
---	-----	-----	----	-------	------	----

実施例 5 と実施例 6 は、この発明プロセス構成を使用したとき、いかにプロセス操作が改善（微粉発生が少ない）され、プロダクトにおけるゲル量が減少したかを示すものである。

実施例 5

容積 50cm^3 であり、動作温度 60 のループリアクター内へ 2.3kg/h のエチレン、 4.30g/h の1-ブテン、 0.7g/h の水素および 22kg/h のプロパンを添加した。

11.5g/h のレートで触媒を添加した。ポリマーを 1.5kg/h のレートで連続的に取り出した。第1のループリアクターから取り出したポリマースラリーを容積 500cm^3 で、動作温度 95 の別のループリアクターへ導入したさらに、 31kg/h のエチレン、 89g/h の水素および 28kg/h のプロパンを該リアクターへ導入した。

該リアクターから 27kg/h のレートでポリエチレンを取り出した。直径が $100\mu\text{m}$ 以下のポリマー粒子のフラクシオンは、第2ループリアクター後、 9.7% であった。前記ポリマーから炭化水素を取り除き、該ポリマーを 75 の温度で動作している気相リアクターへ導入した。また、 57kg/h のエチレン、 7kg/h の1-ブテンおよび 28g/h の水素を該リアクターへ導入した。密度 945kg/m^3 及び 8.5dg/min の MFR_{21} を有する全量で 70kg/h のポリマーを気相リアクターから取り出した。直径が $100\mu\text{m}$ 以下のポリマー粒子のフラクシオンは、第2ループリアクター後、 9.8% であった。該ポリマーをペレット化し、フィルムにブローした。該フィルムのダートドロップは、 240g で、該フィルムは、約 200gels/m^2 のゲルを含んでいた。

実施例 6（比較例）

容積 500cm^3 であり、動作温度 95 のループリアクター内へ 26kg/h のエチレン、 38kg/h の水素および 38kg/h のプロパンを添加した。 12.5g/h のレートで触媒を添加した。ポリマーを 2.4kg/h のレートで取り出した。直径が $100\mu\text{m}$ 以下のポリマー粒子のフラクシオンは、第2ループリアクター後 26.6% であった。前記ポリマーから炭化水素を取り除き、該ポリマーを 75 の温度で動作している気相リアクターへ導入した。また、 45kg/h のエチレン、 4kg/h の1-ブテンおよび 24g/h の水素を該リアクターへ導入した。密度 948kg/m^3 及び 7.2dg/min の MFR_{21} を有する全量で 61kg/h のポリマーを気相リアクターから取り出した。直径が $100\mu\text{m}$ 以下のポリマー粒子のフラクシオンは、気相リアクター後、 16.0% であった。該ポリマーをペレット化し、フィルムにブローした。該フィルムのダートドロップは、 221g であり、該フィルムは、約 600gels/m^2 のゲルを含んでいた。

実施例	ループ後の 微粉 %	GPR後の微粉 %	MFR ₂₁ dg/min	密度 kg/m ³	ゲル num./m ²	ダート ドロップg
-----	---------------	--------------	-----------------------------	-------------------------	---------------------------	--------------

5	9.7	9.8	8.5	945	200	240
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----

6	26.6	16.0	7.2	948	600	221
---	------	------	-----	-----	-----	-----

実施例 7 と実施例 8 は、この発明プロセスを使用することによって、いかにプロセスパフォーマンス（少ない微）を改善したかを示すものである。同時に、ループ・気相プロセスによるパイプの極めて優れた機械的特性は、ほんの僅かしか損なわれない。

実施例 7

容積50cm³であり、動作温度70 のループリアクター内へ1.5kg/hのエチレン、80g/hの1-ブテン、0.7g/hの水素および27kg/hのプロパンを添加した。15g/hのレートで触媒を添加した。ポリマーを0.9kg/hのレートで取り出した。第1のループリアクターから取り出したポリマースラリーを容積500cm³で、動作温度95 の別のループリアクターへ導入した。さらに、32kg/hのエチレン、75g/hの水素および34kg/hのプロパンを該リアクターへ導入した。該リアクターから29kg/hのレートでポリエチレンを取り出した。直径が100μm以下のポリマー粒子のフラクションは、第2ループリアクター後、21%であった。前記ポリマーから炭化水素を取り除き、該ポリマーを75 の温度で動作している気相リアクターへ導入した。また、41kg/hのエチレン2.6kg/hの1-ブテンおよび38g/hの水素を該リアクターへ導入した。密度948kg/m³及び0.4dg/minのMFR₅を有する全量で59kg/hのポリマーを気相リアクターから取り出した。直径が100μm以下のポリマー粒子のフラクションは、気相リアクター後17.2%であった。該ポリマーをペレット化し、パイプにした。4.6MPaにおけるノッチテストでは、約2000時間の値になった。コンスタント・テンシル負荷テストでの結果は、600時間後に割れを示した（比較として、市販の基準材料では、同じテストで350時間という結果が出ている）。

実施例 8（比較例）

容積500cm³であり、動作温度95 のループリアクター内へ32kg/hのエチレン、60kg/hの水素および48kg/hのプロパンを添加した。8.7g/hのレートで触媒を導入した。ポリマーを31kg/hのレートで取り出した。直径が100μm以下のポリマー粒子のフラクションは、該ループリアクター後34.6%であった。前記ポリマーから炭化水素を取り除き、該ポリマーを75 の温度で動作している気相リアクターへ導入した。また、47kg/hのエチレン、2.7kg/hの1-ブテンおよび15g/hの水素を該リアクターへ導入した。密度947.7kg/m³及び0.37dg/minのMFR₅を有する全量で63kg/hのポリマーを気相リアクターから取り出した。

直径が100μm以下のポリマー粒子のフラクションは、気相リアクター後、23.6%であった。該ポリマーをペレット化し、パイプにした。該材料のコンスタント・テンシル負荷テストでの結果は、700時間後でもなんらの割れを示さなかった。

実施例	ループ後の 微粉 %	GPR 後の微粉 %	MFR ₂₁ dg/min	密度 kg/m ³	CTL h	ノッチテスト h (4.6MPa)
-----	---------------	---------------	-----------------------------	-------------------------	----------	----------------------

7	21.0	17.2	0.4	948	600	2000
---	------	------	-----	-----	-----	------

8	34.6	23.6	0.37	947.7	>700	分析されず
---	------	------	------	-------	------	-------

10

20

30

40

【 図 1 】

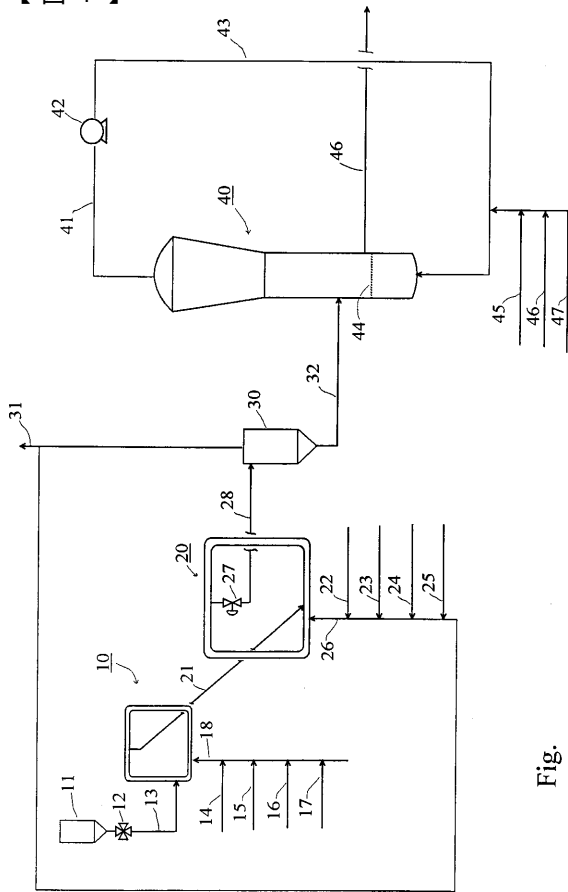


Fig.

フロントページの続き

- (72)発明者 アーベナイネン, アンテロ
フィンランド国 エフアイエヌ - 06400 ポルボー ケベックカンティエ 11 エー
- (72)発明者 トカカルー, ジョウニ
デンマーク王国 ディーケイ - 2800 リングバイ トロンゲルドスパーケン 59
- (72)発明者 サヒラ, アイモ
フィンランド国 エフアイエヌ - 04200 ケラバ ツルソンティエ 4 ビー 7

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開昭56 - 032506 (JP, A)
特表平05 - 504786 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00 - 246/00