

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-510023

(P2007-510023A)

(43) 公表日 平成19年4月19日(2007.4.19)

(51) Int. Cl.

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

F I

C08F 2/06

C08F 10/00 510

テーマコード (参考)

4J011

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2006-537167 (P2006-537167)
 (86) (22) 出願日 平成16年10月27日 (2004.10.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年7月3日 (2006.7.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/012108
 (87) 国際公開番号 W02005/049664
 (87) 国際公開日 平成17年6月2日 (2005.6.2)
 (31) 優先権主張番号 10351262.4
 (32) 優先日 平成15年10月31日 (2003.10.31)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 60/525,268
 (32) 優先日 平成15年11月25日 (2003.11.25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

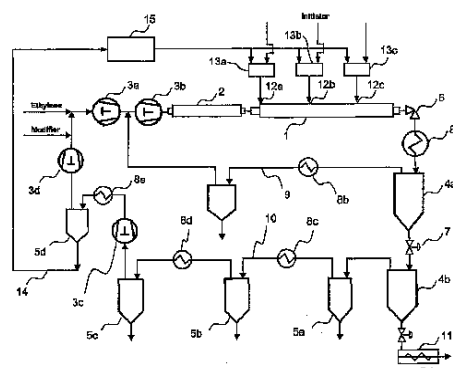
(71) 出願人 500289758
 バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベー
 ハー
 ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
 9、プリュール・シュトラッセ 60
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーの連続製造

(57) 【要約】

本発明は、遊離基重合開始剤と、所望の場合、分子量調節剤の共存下、120 ~ 350 で、そして100 ~ 4000バールの範囲の圧力でエチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーの連続製造方法に関し、当該方法では、100 ~ 500バールの圧力の高压ステージにおいて及び1 ~ 100バールの少なくとも1低压ステージにおいて重合されていないエチレンからポリマーを分離することそして高压ステージで分離したエチレンを残りのモノマー成分、オリゴマー成分及び/又はポリマー成分から分離し、高压循環路の管状反応器の入口に再循環することそして低压ステージで分離したエチレンを残りのモノマー成分、オリゴマー成分及び/又はポリマー成分から分離し、低压循環路の管状反応器の入口に再循環する。開始剤は、160 以下の沸点を有するイソパラフィン系溶媒中の溶液として使用され、この溶媒は低压循環路中で他のモノマー成分、オリゴマー成分及び/又はポリマー成分から分離される。次いで、溶媒を、適切な場合新たな溶媒と根号状態で開始剤を溶解させるために再利用される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遊離基重合開始剤と、所望の場合、分子量調節剤の共存下、120 ~ 350 で、100 ~ 4000 パールの範囲の圧力でエチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーの連続製造方法であって、当該方法では、100 ~ 500 パールの圧力の高圧ステージ(4a)において及び1 ~ 100 パールの少なくとも1 低圧ステージ(4b)において重合されていないエチレンからそして適切な場合モノマーからポリマーを分離すること、そして高圧ステージ(4a)で分離したエチレンを、残留するモノマー成分、オリゴマー成分及び/又はポリマー成分から分離し、高圧循環路(9)で管状反応器の入口に再循環すること、そして低圧ステージ(4b)で分離したエチレンを、残留モノマー成分、オリゴマー成分及び/又はポリマー成分から分離し、低圧循環路(10)で管状反応器の入口に再循環すること、ここで、重合開始剤を160 以下の沸点を有するイソパラフィン溶媒の溶液として使用し、この溶媒を低圧循環路(10)中でその他のモノマー成分、オリゴマー成分及び/又はポリマー成分から分離し、開始剤を溶解させるために再利用する、上記エチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーの連続製造方法。

10

【請求項 2】

溶媒を低圧循環路(10)中で直列に連結された少なくとも一つの最初の気-液分離器と最後の気-液分離器(5a、5b、5c、5d)とにより分離し、温度は分離器から分離器へと低下させ、その結果、その他のモノマー成分、オリゴマー成分又はポリマー成分が最初の分離器又は分離器(5a、5b、5c)中で分離され、溶媒が最後の分離器(5d)中で本質的に液体として分離される、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 3】

イソパラフィン溶媒の沸点が150 以下、好ましくは、135 以下である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

分離される溶媒がさらに精製されることなく開始剤を溶解させるために使用される、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

最後の分離器の上流の圧力をエチレンがガス状である間に溶媒が濃縮するような程度まで増加させる、請求項2 ~ 4のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 6】

イソパラフィン溶媒の自然発火点がDIN 51794に従って、少なくとも250、特に、少なくとも300 である、請求項1 ~ 5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

使用する溶媒が、100 ~ 150、特に110 ~ 140 の範囲の沸点を有するイソパラフィンの混合物である、請求項1 ~ 6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

エチレン及び、所望の場合、モノマーの高圧重合用装置であって、

a) モノマーのための少なくとも1 供給点及び重合開始剤溶液のための少なくとも1 供給点(12a、12b、12c)を有する高圧管状反応器(1)

40

b) 1 供給点又は複数供給点(12a、12b、12c)に連結されている、160 以下の沸点を有するイソパラフィン溶媒に重合開始剤を溶解するための少なくとも1 混合容器(13a、13b、13c)

c) ポリマー生成物から重合されていない未反応成分を分離するための1 高圧ステージ(4a)及び少なくとも1 低圧ステージ(4b)

d) 高圧ステージ(4a)中で分離したモノマーを管状反応管の入口へ再循環するための高圧循環路(9)

e) 低圧ステージ(4b)中で分離したモノマーを再循環するための低圧循環路(10)であって、当該循環路はモノマー及び溶媒からその他の反応成分を分離するための少なくとも1 個の最初の分離器(5a、5b、5c)並びにモノマーから溶媒を分離するため

50

の少なくとも１個の最後の分離器（５ｄ）と、さらに分離器（５ａ、５ｂ、５ｃ、５ｄ）間に備えられた熱交換機（８ｃ、８ｄ、８ｅ）とを含む低圧循環路（１０）、そして

ｆ）最後の分離器（５ｄ）から溶媒を混合容器（１３）に再循環するための戻り配管（１４）

を含む上記高圧重合用装置。

【請求項９】

回収容器が戻り配管（１４）及び混合容器（１３ａ、１３ｂ、１３ｃ）間に備えられている、請求項８に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

10

【０００１】

本発明は、遊離基重合開始剤と、所望の場合、分子量調節剤の共存下、１２０～３５０で、そして１００～４０００バールの範囲の圧力でエチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーの連続製造方法に関し、当該方法では、１００～５００バールの圧力の高圧ステージにおいて及び１～１００バールの少なくとも１低圧ステージにおいて重合されていないエチレンからポリマーを分離することそして高圧ステージで分離したエチレンを残りのモノマー成分、オリゴマー成分及び／又はポリマー成分から分離し、高圧循環路の管状反応器の入口に再循環することそして低圧ステージで分離したエチレンを残りのモノマー成分、オリゴマー成分及び／又はポリマー成分から分離し、低圧循環路の管状反応器の入口に再循環する。

20

【０００２】

ポリエチレン及びエチレンコポリマーの高圧製造方法は長い間知られてきた(Ullmann's Encyclopedie der technischen Chemie, 4th edition, vol. 19/1980/pp. 169-178)。高圧管状反応器で行われるプロセスは特に一般的である。このようなプロセスは、例えば、EP-A-449092, EP-A-394794, EP-B-567818及びDE-A-4102808に記載されている。ここで、重合プロセスは開始剤、例えば、過酸化物又は酸素により開始される。開始剤は、普通、イソドデカンのような不活性溶媒中に溶解される(cf. 例えば、GB 1558883)。

【０００３】

開始剤を溶解させる相対的に低沸点のパラフィン溶媒の使用も知られている。したがって、例えば、US 3275615 はヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、イソオクタン又はその他の飽和炭化水素を溶媒として記載する。FR 2362869 はイソデカンの使用を開示する。

30

【０００４】

しかし、前述で知られている総てのプロセスは、溶媒が他のモノマー成分、オリゴマー成分又はポリマー成分と共に低圧力循環路中で得られ、したがって、溶媒は処理されなければならない、しばしば、防爆規制に合致せず、残留溶媒含量としてポリエチレン製品に過度の悪影響をもたらす、あるいは続く必要な押出にバックベント(backventing)させる等の欠点を有する。

【０００５】

本発明の目的は、従来技術の上述の欠点を克服し、エチレンの高圧重合の開始剤に使用するための溶剤を簡単な方式で多量に回収できるプロセスを提供することにある。

40

この目的は、１６０以下の沸点を有するイソパラフィン溶媒中の溶液として使用される重合開始剤、低圧力循環路中のその他のモノマー成分、オリゴマー成分及び／又はポリマー成分から分離され、そして開始剤を溶解するのに再使用される溶媒により達成されることが見出された。

【０００６】

本発明の成功のための第１重要因子は、１６０以下、好ましくは、１５０以下、特に好ましくは、１３５以下の沸点のイソパラフィン溶媒の使用にある。何故なら、低沸点が、本発明の溶媒を容易に回収させ、一方、高自然発火温度をさらに確実にするからである。本発明では、イソパラフィン溶媒は総て少なくとも一つの分岐を有するアルカンで

50

ある。イソパラフィン溶媒の混合物又はこれらの留分は、沸点の上限が160以下である限り使用できる。さらに、イソパラフィン溶媒は、10炭素原子以下、好ましくは、5～9炭素原子、特に好ましくは6～8炭素原子のイソパラフィンからなるのが好ましい。

【0007】

好適なイソパラフィン溶媒は、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2-メチルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,4-ジメチルヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン（イソオクタン）、2-メチルオクタン及びそれらの混合物である。使用する溶媒は、100～150、特に110～140の範囲の沸点を有するイソパラフィンの混合物が特に好ましい。

10

【0008】

大部分の溶媒の回収が、さもなければ経済的な操作が実行できない比較的高価な溶媒を使用することを可能にする。

開始剤は、管状反応器の各領域で、単独に又は混合物として、生成したポリエチレンを基準に0.1～50モル/t、特に0.2～20モル/tの濃度で使用できる。開始剤混合物は、2～65重量%の割合、好ましくは5～40重量%の割合、そして特に好ましくは、10～30重量%の割合で溶液中に存在する。さらに、異なる分解温度の開始剤の混合物を使用するのが特に好ましい。

【0009】

本発明について重要である第2態様は、開始剤の溶媒として再利用するのに適するように、溶媒を低圧循環路中でその他のモノマー成分、オリゴマー成分及び/又はポリマー成分から分離することである。

20

【0010】

少なくとも一つの最初の気液分離器及び少なくとも一つの最後の気液分離器（これらは直列に連結されている）により低圧循環路中で溶媒を分離することにより分離を行い、温度を分離器から分離器へと下げていき、その結果、その他のモノマー成分、オリゴマー成分又はポリマー成分を最初の単一分離器又は複数分離器中で分離し、最後の分離器中で溶媒を実質的に液体として分離する。次いで、回収した溶媒を、適切な場合、新たな溶媒と混合状態で、開始剤を溶解させるために再利用する。

30

【0011】

イソパラフィン溶媒が最後の分離器中で本質的にエチレン及びいずれかのコモノマーから分離される結果として、高沸点成分を上流の単一分離器又は複数分離器、好ましくは少なくとも二つの分離器中で分離した後、他の成分が過剰に混入していない状態で溶媒を得る。相対的に大量のオリゴマー成分又はポリマー成分は、非常に高粘度であるため、もはや運搬され得ない溶媒に導き、一方、モル質量調節剤やその他の添加剤を含有する汚染物がさらに使用するとき生成物の生成物特性に悪影響をもたらす。次いで、溶媒を最後の分離器から採取し、直接又は簡単な精製後に別の開始剤を溶解させるために再度使用する。本発明では、分離する溶媒をさらに精製する必要がなく、したがって、開始剤を溶解させるためにさらに精製することなく分離した溶媒を使用する好適性が与えられる。

40

【0012】

本発明のプロセスエンジニアリングの利点とは別に、生成物の改良もある。このように、本発明にしたがって使用した溶媒の使用はポリエチレン生成物中の低残留溶媒含量をもたらすか、又は同じ残留溶媒含量でも、押出において日常的なバックベントをなくすることができる。さらに、本発明にしたがって使用されるイソパラフィン溶媒の使用により、慣用的に使用されるモル質量調節剤（しばしば改質剤としても記載される）の一部をイソパラフィン溶媒により置換することを可能にする。特に、極性物質（アルデヒド、ケトン、アルコール）を使用するとき、ポリマー生成物の官能特性を相当に改良する利点を有する。

【0013】

50

安全性の理由のため、D I N 5 1 7 9 4 に準拠して 2 5 0 を超える自然発火温度のイソパラフィン溶媒を使用することに好適性が与えられる。3 0 0 を超え、特に 3 2 0 の自然発火温度のイソパラフィン溶媒を使用すると特に好適性が得られる。さらに、6 0 ~ 1 5 0 、特に、8 0 ~ 1 3 5 の沸点のイソパラフィン炭化水素に特に好適性が得られる。

【 0 0 1 4 】

溶媒は濃縮するがエチレンは依然としてガス状であるような程度に最後の分離器の上流の圧力を増加させると特に利点がある。

本発明の方法はエチレンの単独重合及びエチレンと 1 種以上の他のモノマーとの共重合の双方で利用できるが、これらの他のモノマーは高圧下で遊離基機構によりエチレンと共重合できることを条件とする。適切な共重合可能なモノマーの例は、
- 不飽和 C_3 - C_8 - カルボン酸、特に、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸及びクロトン酸、
- 不飽和 C_3 - C_8 - カルボン酸の誘導体、例えば、不飽和 C_3 - C_{15} - カルボン酸エステル、特に、 C_1 - C_6 - アルカノールエステル、又は、カルボン酸無水物、特に、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n* - ブチルメタクリレート若しくは *tert* - ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n* - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、*tert* - ブチルアクリレート、メタクリル酸無水物、マレイン酸無水物若しくはイタコン酸無水物、及びプロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン若しくは 1 - デセンのような - オレフィンである。さらに、ビニルカルボキシレート（特に好ましいのは酢酸ビニル）もモノマーとして利用できる。特に利点のあるモノマーは *n* - ブチルアクリレート、アクリル酸及びメタクリル酸である。反応混合物中のモノマーの割合は、エチレンの量を基準に 0 . 1 ~ 4 5 重量%、特に 3 ~ 3 0 重量%である。共重合反応では、好ましくは、別のモノマーを反応器に沿って複数箇所で供給される。

【 0 0 1 5 】

有機過酸化物又はアゾ化合物を使用する重合反応の開始は本発明のプロセスの好適な実施態様を表す。適切な有機過酸化物の例はペロキシエステル、ペロキシケタール、ペロキシケトン及びペロキシカルボネートであり、例えば、ジ（2 - エチルヘキシル）ペロキシジカルボネート、ジシクロヘキシルペロキシジカルボネート、ジアセチルペロキシジカルボネート、*tert* - ブチルペロキシイソプロピルカルボネート、ジ - *tert* - ブチル過酸化物、ジ - *tert* - アミル過酸化物、ジクミル過酸化物、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - *tert* - ブチルペロキシヘキサン、*tert* - ブチルクミル過酸化物、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ（*tert* - ブチルペロキシ）ヘキシ - 3 - エン、1 , 3 - ジイソプロピルモノヒドロ過酸化物若しくは *tert* - ブチルヒドロ過酸化物、ジデカノイル過酸化物、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ（2 - エチルヘキサノイルペロキシ）ヘキサン、*tert* - アミルペロキシ 2 - エチルヘキサノエート、ジベンゾイル過酸化物、*tert* - ブチルペロキシ 2 - エチルヘキサノエート、*tert* - ブチルペロキシジエチルアセテート、*tert* - ブチルペロキシジエチルイソブチレート、1 , 1 - ジ（*tert* - ブチルペロキシ） - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、1 , 1 - ジ - （*tert* - ブチルペロキシ）シクロヘキサン、*tert* - ブチルペロキシアセテート、クミルペロキシネオデカノエート、*tert* - アミルペロキシネオデカノエート、*tert* - アミルペロキシピバレート、*tert* - ブチルペロキシネオデカノエート、*tert* - ブチルペルマレエート、*tert* - ブチルペロキシピバレート、*tert* - ブチルペロキシイソノナノエート、ジイソプロピルベンゼンヒドロ過酸化物、クメンヒドロ過酸化物、*tert* - ブチルペロキシベンゾエート、メチルイソブチルケトンヒドロ過酸化物、3 , 6 , 9 - トリエチル - 3 , 6 , 9 - トリメチルトリペロキシシクロノナン又は 2 , 2 - ジ（*tert* - ブチルペロキシ）ブタン等がある。アゾアルカン（ジアゼン）、アゾジカルボン酸エステル、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾジカルボン酸ジニトリル及び遊離基に分解する炭化水素（そして C - C 開始剤と呼ばれている）も、例えば、1 , 2 - ジフェニル - 1 , 2 - ジメチルエタン誘導体及び 1 , 1 , 2 , 2 - テトラメチルエタンも適切であ

る。個々の開始剤、及び、好ましくは種々の開始剤の混合物の双方を使用できる。広範囲の開始剤、特に、過酸化物が商業的に入手でき、例えば、Akzo Nobelにより商標名Trigonox（登録商標）やPerkadox（登録商標）で販売されている製品がある。

【0016】

重合反応は、好ましくは、複数の反応領域、より好ましくは、2～6反応領域、特に好ましくは、3～5反応領域を備えた管状反応器中で行う。重合反応は、各反応領域中で、分解して遊離基を形成する開始剤の添加により開始する。管状反応器は、好ましくは、長さとの径の比が>1000である。

【0017】

本発明のプロセスでは、製造したポリマーのモル質量を、分子量調節剤を添加することによる慣用方法で制御できる。適切な調節剤の例は、水素、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ペンテン、1-ヘキセン若しくは1-オクテンのような脂肪族及びオレフィン性炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン（2-ブタノン）、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、ジエチルケトン若しくはジアミルケトンのようなケトン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド若しくはプロピオンアルデヒドのようなアルデヒド並びにメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール若しくはブタノールのような飽和脂肪族アルコール等である。飽和脂肪族アルデヒド、特に、プロピオンアルデヒド、プロパンのようなアルカン又はプロペン若しくは1-ヘキセンのような - オレフィンの使用に特に好適性が得られる。モル質量調節剤は、好ましくは、管状反応器の反応混合物上流に導入する。管状反応器に沿って1以上の点で重合開始剤も一緒に導入できる。本発明の利点は、イソパラフィン系溶媒を部分的にモル質量調節剤と置換できる点にもある。

【0018】

本発明のプロセスは、通常、1000～4000バールの圧力で行い、1800～3500バールの圧力が好ましく、2000～3300バールの圧力が特に好ましい。温度は、一般に、100～350、好ましくは、140～340、そして特に好ましくは150～330であり、エチレンと、高感度又は強度に調節性のコモノマー、特に、ビニルエステルのようなラジカル重合性カルボン酸エステルとの共重合反応は、好ましくは、230未満で行う。一般に、重合反応温度が330よりも高くないプロセスに好適性が得られる。

【0019】

流動する反応混合物は、一般に、反応器に供給されるモノマーの総重量を基準に、0～45重量%、普通、40重量%までの量のポリエチレンを含有する。

本発明は、本発明のプロセスを実施するのに適しておりしかも好適な、エチレン及び、所望の場合、コモノマーの高圧重合用の装置もさらに提供する。当該装置は、

- a) モノマーのための少なくとも1供給点及び重合開始剤溶液のための少なくとも1供給点を備える高圧管状反応器、
- b) 前記供給点に連結されている、160以下の沸点を有するイソパラフィン溶媒に重合開始剤を溶解させるための少なくとも1混合容器、
- c) ポリマー生成物から未重合反応成分を分離するための高圧ステージ及び少なくとも1低圧ステージ
- d) 管状反応器の入口に高圧ステージ中で分離されるモノマーを循環させるための高圧循環路、
- e) 低圧ステージ中で分離されるモノマーを循環させるための低圧循環路、ここで、循環路はモノマー及び溶媒からその他の反応成分を分離するための少なくとも一つの最初の分離器とモノマーから溶媒を分離させるための一つの最後の分離器とを含み、熱交換器が分離器間に備えられており、そして
- f) 最後の分離器から混合容器に再循環させるための戻り配管を含む。

10

20

30

40

50

【0020】

回収される溶媒を一時的に貯蔵する回収容器を戻り配管と混合容器との間に備えるのが好ましい。

本発明を図面を参照してより詳細に記載するが、記載する実施態様に制限されない。

【0021】

図はエチレンホモポリマー又はコポリマーを製造するための連続重合プラントを図式的に示す。エチレンを、通常、17バールの圧力下であるが、プレコンプレッサー3aにより約300バールに加圧し、次いで、後コンプレッサー3bを使用して約3000バールの反応圧力に加圧する。適当なモル質量調節剤（この場合プロピオンアルデヒド）と混合後、約150 から175 に反応開始温度に予備加熱し、反応混合物を管状反応器1

10

【0022】

管状反応器1は、大体、長さ600mで直径15mmの長管（この場合、3反応領域に分けられている）を含む。冷却循環路（図示せず）により発生する反応熱を反応混合物から除く。各反応領域の始点で、116～134 の沸点でしかも300 を超える自然発火温度のイソパラフィン留分に溶解する種々の有機過酸化物からなる個々の混合物を反応器に供給する。各混合物は、最適温度プロファイルが反応器中で確立されるような組成を有し、反応領域の最大許容温度は超えない。

【0023】

管状反応器1の第1開始剤供給点12aで導入する開始剤は、低温で分解する過酸化物、例えば、tert-ブチルペロキシピバレート(TBPP)、tert-アミルペロキシピバレート(TAPP)、tert-ブチルペロキシネオデカノエート(TBPND)又はtert-アミルペロキシネオデカノエート(TAPND)、中間温度で分解する一種以上の過酸化物、例えば、tert-ブチルペロキシ-2-エチルヘキサノエート(TBPEH)、tert-ブチルペロキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート(TBPIN)、2,2-ジ(tert-ブチルペロキシ)ブタン(BU-50)、1,1-ジ(tert-ブチルペロキシ)シクロヘキサン(CH-50)であり、高温で分解する一種以上の過酸化物、例えば、ditertert-ブチル過酸化物(DTBP)、tert-ブチルヒドロ過酸化物(TBHP)、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリペロキシソナン(TETMPN)である。

20

30

【0024】

反応温度を第1最大温度後250 に下げる、第2開始剤供給点12bで、中間温度で分解する一種以上の酸化物、例えば、tert-ブチルペロキシ-2-エチルヘキサノエート(TBPEH)、tert-ブチルペロキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート(TBPIN)、2,2-ジ(tert-ブチルペロキシ)ブタン(BU-50)、1,1-ジ(tert-ブチルペロキシ)シクロヘキサン(CH-50)の混合物、及び高温で分解する一種以上の過酸化物、例えば、ditertert-ブチル過酸化物(DTBP)、tert-ブチルヒドロ過酸化物(TBHP)、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリペロキシソナン(TETMPN)を加える。

【0025】

反応温度を第2最大温度後250 未満に再び下げる、第3開始剤供給点12cで、中間温度で分解する一種以上の酸化物、例えば、tert-ブチルペロキシ-2-エチルヘキサノエート(TBPEH)、tert-ブチルペロキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート(TBPIN)、2,2-ジ(tert-ブチルペロキシ)ブタン(BU-50)、1,1-ジ(tert-ブチルペロキシ)シクロヘキサン(CH-50)の混合物、及び高温で分解する一種以上の過酸化物、例えば、ditertert-ブチル過酸化物(DTBP)、tert-ブチルヒドロ過酸化物(TBHP)、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリペロキシソナン(TETMPN)を加える。

40

【0026】

管状反応器1を去った後、得られたポリマーを、未反応エチレン及びその他の低分子量

50

化合物（モノマー、オリゴマー、ポリマー、添加剤、溶媒等）を慣用方法で高压分離器 4 a 及び低压分離器 4 b により分離し、排出し、押出機 1 1 及び顆粒機によりペレット化する。押出機中で、バックベントを慣用的に行い残留溶媒含量をさらに減少させるが、沸点 1 6 0 以下のイソパラフィン溶媒を使用するとき、溶媒含量がさらにバックベントをしなくても十分に溶媒含量が低いのでこれを省略できる。

【0027】

高压分離器 4 a で分離したエチレンを、300 バールの高压循環路 9 中の、少なくとも 1 の精製ステージの、好ましくは、複数の精製ステージ中でその他の構成成分から自由に、プレコンプレッサー 3 a 及び後 - コンプレッサー 3 b 間の管状反応器 1 の入口末端に戻す。

10

【0028】

とりわけ、重合反応の低分子量生成物（オリゴマー）の主要部分及び溶媒をさらに含む、低压分離器 4 b で分離したエチレンを、約 1 . 1 ~ 4 バールの圧力で複数の分離器 5 a、5 b、5 c、5 d 中で精製し、各分離器間に熱交換器を配備し、コンプレッサー 3 c を分離 5 c と分離器 5 d との間に配備される。熱交換器 8 c、8 d、8 e は分離器から分離器に反応混合物を冷却する役割を果たし、その結果、沸点に従う構成成分の分留を達成する。最初の分離器 5 a ~ 5 c では、エチレンと溶媒の主要部分とが一緒にその他の構成成分から分離され、最初の分離器 5 a 中でオリゴマーとポリマーの実質部分が得られ、分離器 5 b および 5 c 中でさらにその他の構成成分が分離される。最後に、エチレン / 溶媒混合物をコンプレッサー 3 c により圧縮し、分離器 5 d 中で約 4 0 5 バールでエチレンから溶媒を除くようにする。別の圧縮ステージ 3 d 後に、エチレンをプレコンプレッサー 3 a の吸入側に供給する。

20

【0029】

分離器 5 d で回収される溶媒は、別の開始剤を溶解させるための新しい溶媒と一緒に使用できるのに足る精製度である。戻り配管 1 4 により溶媒が貯蔵容器に運ばれ、そこから新しい溶媒と一緒に混合容器 1 3 a、1 3 b、1 3 c に供給され、対応する開始剤混合物を溶解させるために再利用される。

【実施例】

【0030】

（実施例 1）

図を参照して記載した重合反応プラントを使用して、異なる密度及び MFR を有するエチレンポリマーをモル質量調節剤、としてプロピオンアルデヒドを使用して製造した。過酸化物開始剤混合物用の溶媒として、116 ~ 134 の範囲の沸点を有するイソパラフィン留分（IP）から製造したものを使用した。回収した溶媒を、過酸化物開始剤混合物の溶解用の新たな溶媒と 1 : 1 混合物として使用した。溶媒は不純物として少量の低分子量重合生成物を含有了が、これらは再利用に悪影響を及ぼさなかった。

30

【0031】

（比較例 A）

実施例 1 と同一の条件下で比較例 A を行ったが、しかし、過酸化物用の溶媒として低沸点イソパラフィン混合物の代わりにイソドデカン（IDD）を使用した。

40

【0032】

得られたポリマーの溶融流量 (melt flow rate: MFR) を ISO 1133 にしたがって 2 . 16 kg の荷重下で 190 で測定した。ISO 1183 にしたがって密度を決定した。

【0033】

実施例 1 及び比較例 A において分離器 5 b、5 c 及び 5 d にわたる溶媒の分配を表 2 により分かる。実施例 1 において分離器 5 d で実質的にほとんどイソオクタンが得られるが、5 b、5 c 及び 5 d の 3 分離器にわたってイソドデカンが分配され、付加的にモル質量調節剤とワックス類と混合される。モル質量調節剤の割合は非常に高いので溶媒は前精製なしで開始剤の溶解に適していない。さらに、溶媒中に存在するワックス類は圧縮中流動

50

性が非常に減少する。

【 0 0 3 4 】

【 表 1 】

例	ポリマ ー密度 g/cm ³	MFR g/10 分	変換率 %	使用溶媒			モル質量調節剤	
				タイプ	新しい溶 媒の量 kg/t (PE)	回収溶媒 の量 kg/t (PE)	タイプ	量 kg/t (PE)
1	0.9240	0.8	25.9	IP	8.2	8.2	PA	0.8
A	重合不可能*			IDD	7.5	7.5	PA	

10

*開始剤溶液はポンプ送りできない

【 0 0 3 5 】

【 表 2 】

		比較例 A	実施例 1
分離器 5 b	分離量 (l/24h)	101.6	1.3
	溶媒 (重量%)	97.5	67.0
	改質剤 (重量%)	2.5	33.0
分離器 5 c	分離量 (l/24h)	133.4	4.1
	溶媒 (重量%)	98.8	87.0
	改質剤 (重量%)	1.2	13.0
分離器 5 d	分離量 (l/24h)	65.0	292.4
	溶媒 (重量%)	99.3	97.3
	改質剤 (重量%)	0.7	2.7

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 6 】

【 図 1 】 図 1 は、エチレンホモポリマー又はコポリマーを製造するための連続重合プラントを示す。

30

【 符号の説明 】

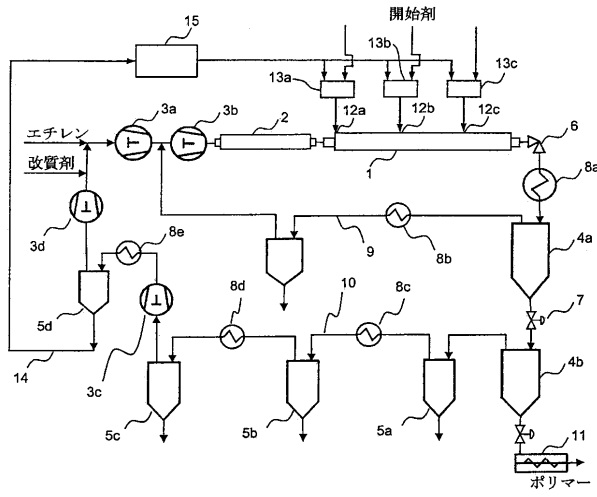
【 0 0 3 7 】

- 1 管状反応器
- 2 プレヒーター
- 3 a プレコンプレッサー
- 3 b 後 - コンプレッサー
- 3 c、3 d コンプレッサー
- 4 a 高圧分離器
- 4 b 低圧分離器
- 5 a - 5 d 分離器
- 6 圧力維持バルブ (圧力作動バルブ)
- 7 生成物バルブ
- 8 a - 8 f 熱交換器
- 9 高圧循環路
- 10 低圧循環路
- 11 押出機
- 12 a - 12 c 供給点
- 13 a - 13 c 混合容器
- 14 戻り配管
- 15 貯蔵容器

40

50

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012108A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F10/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/008982 A1 (MAHLING FRANK-OLAF ET AL) 9 January 2003 (2003-01-09) the whole document	1-9
Y	EP 0 567 818 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 3 November 1993 (1993-11-03) cited in the application the whole document	1-9
Y	GB 823 932 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 18 November 1959 (1959-11-18) the whole document	1-9
A	US 3 275 615 A (KRULISCH ROBERT R) 27 September 1966 (1966-09-27) cited in the application the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2005

Date of mailing of the international search report

07/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Droghetti, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012108

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003008982	A1	09-01-2003	DE 10006900 A1 23-08-2001
			AU 4237501 A 27-08-2001
			CN 1400980 T 05-03-2003
			WO 0160875 A1 23-08-2001
			EP 1255784 A1 13-11-2002
			JP 2003524034 T 12-08-2003
EP 0567818	A1	03-11-1993	DE 4214173 A1 04-11-1993
			AT 154940 T 15-07-1997
			DE 59306828 D1 07-08-1997
GB 823932	A	18-11-1959	BE 550228 A
			FR 1155744 A 07-05-1958
US 3275615	A	27-09-1966	NONE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 ゴーニオーク, アンドレイ

ドイツ国 5 0 3 7 4 エルフトシュタット - リブラール, アム・カペレンブッシュ 1 5

(72)発明者 ケーラー, ゲルノット

ドイツ国 5 3 3 4 0 メケンハイム, ヨハン - セバスチャン - バッハ・ヴェーク 3

(72)発明者 トイベール, テオ

ドイツ国 5 0 3 7 4 エルフシュタット, マールヴェーク 4 6

(72)発明者 ドレーク, トーマス

ドイツ国 6 7 4 3 4 ノイシュタット アー・デー・ヴェー, マコンリング 9 8 アー

F ターム(参考) 4J011 AA04 AB04 AC01 BA01 DA04 DB13 DB17 DB28 DB32 HA05

HB04 HB12