

(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2007-524742

(P2007-524742A)

(43) 公表日 平成19年8月30日(2007.8.30)

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

F I

C08F 10/00

テーマコード (参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-552491 (P2006-552491)	(71) 出願人	500289758
(86) (22) 出願日	平成17年1月25日 (2005.1.25)		バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベー
(85) 翻訳文提出日	平成18年10月10日 (2006.10.10)		ハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/000708		ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
(87) 国際公開番号	W02005/077992		9, プリューレル・シュトラッセ 60
(87) 国際公開日	平成17年8月25日 (2005.8.25)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	102004006817.8		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成16年2月11日 (2004.2.11)	(74) 代理人	100140109
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	60/550,189	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成16年3月4日 (2004.3.4)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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】 懸濁液中でポリオレフィンを調製する方法

(57) 【要約】

本発明は、直列に接続されていて、かつ異なる反応条件が設定されている少なくとも2つの反応器R1、R2、x、R3、yにおいて、懸濁液中でバイモーダルまたはマルチモーダルのモル質量分布を有するポリオレフィンを調製するための連続法に関する。この方法では、直列に接続されたすべての反応器から出てくるオフガスA1、A2、x、A3、y、A4およびA5を、まず最初に捕集し、次いで、その捕集したオフガスを圧縮段階10で圧縮し、続いて、その圧縮したオフガスを冷却し、そして、その冷却した材料を、ガス分画と液体分画とに分ける。次いで、その分離した分画を、異なるポイントで、重合プロセスに再循環させる。本発明の方法によって、使用したモノマーおよびコモノマーを基準として、重合の総転化率を驚くほど増加させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

直列に接続されていて、かつ異なる反応条件が設定されている少なくとも 2 つの反応器 R 1、R 2. x、R 3. y において、懸濁液中で、バイモダルまたはマルチモダルのモル質量分布を有するポリオレフィンを調製する連続法であって、直列に接続されているすべての反応器から出てくるオフガス A 1、A 2. x、A 3. y、A 4 および A 5 を捕集し、次いで、その捕集したオフガスを圧縮段階 10 で圧縮し、続いて、その圧縮したオフガスを冷却し、そしてその冷却した材料を、ガス分画と液体分画へと分離し、次いで、その分離した分画を異なるポイントで重合プロセスに再循環させることを特徴とする前記方法。

10

【請求項 2】

該捕集オフガス A 1、A 2. x、A 3. y、A 4 および A 5 を、0.5～2.5 MPa、好ましくは 0.9～2.0 MPa の圧力まで圧縮する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

該圧縮オフガスを 30～250℃の温度まで加熱する請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

該圧縮オフガスを、好ましくは 0～100℃、特に好ましくは 20～50℃の温度まで冷却する請求項 1～3 のうちの一つ以上に記載の方法。

【請求項 5】

該冷却した材料を、0.5～2.5 MPa の圧力で液相 L および気相 G 1 へと分離し、それらを、圧力容器 R 6 で捕集し、次いで、そこから別々に取り出す請求項 1～4 のうちの一つ以上に記載の方法。

20

【請求項 6】

チーグラー触媒の存在下で行い、様々な反応器 R 1、R 2. x、R 3. y および R 4 で調製される該ポリマー分画の各モル質量を、該反応混合物に対して水素を加えることによって設定する請求項 1～5 のうちの一つ以上に記載の方法。

【請求項 7】

モノマーの量を基準として、該最高水素濃度および最低コモノマー濃度を該第一反応器 R 1 で設定し、そして、下流にある更なる反応器 R 2. x、R 3. y および R 4 において、使用したモノマーの量を基準として、いずれの場合においても、該水素濃度を次第に減少させ、かつ、該モノマー濃度を次第に増加させる請求項 1～6 のうちの一つ以上に記載の方法。

30

【請求項 8】

得られるポリマーの総重量を基準として 0～10 重量%の量で、エチレンまたはプロピレンをモノマーとして使用し、そして 4～10 個の炭素原子を有する α -オレフィンをコモノマーとして使用する請求項 1～7 のうちの一つ以上に記載の方法。

【請求項 9】

4～12 個の炭素原子を有する飽和炭化水素またはそれらの混合物を、懸濁媒体として使用する請求項 1～8 のうちの一つ以上に記載の方法。

【請求項 10】

特に大きな割合で水素および不活性ガスを含み、特にモノマーおよびコモノマーの割合が低いオフガス流 A 1 を、反応器 R 1 における第一反応段階の他のオフガス流 A 2. x、A. y、A 4 および A 5 の回路から分離させて分岐させることによって、1 つのポイントにおいて目標とされる方法で重合プロセス全体から水素および不活性ガスを除去する請求項 1～9 のうちの一つ以上に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

本発明は、直列に接続されていて、かつ異なる反応条件が設定されている少なくとも 2 つの反応器において、懸濁液中でバイモダルまたはマルチモダルのモル質量分布を有

50

するポリオレフィンを調製するための連続法に関する。

【0002】

バイモーダルまたはマルチモーダルのモル質量分布を有するポリオレフィンを調製する公知の方法では、最初にモノマーおよび水素を、第一反応条件下で第一反応器において、懸濁媒体と適当な触媒、好ましくはチーグラ触媒との存在下で重合させ、次いで、その反応混合物を、第二反応器へと移動させ、そしてそこで、第二反応条件下で更に重合させる。その場合、所望ならば、更なる反応器へと移動させ、そこで、更なる反応条件下で更に重合させる。異なるモル質量を有するポリオレフィンが誘導されるように、第一反応条件は、第二反応条件および更なる反応条件とは異なる。

【0003】

使用したモノマーおよびコモノマーを基準として、公知の懸濁重合法における全収率は、最適な重合配合物の関数として、96～98%である。最後の重合段階の下流に設置されていて、かつ、個々の重合段階から得られる生成物を反応条件下でもう一度処理する後反応器によって、全収率を更に増加させて、98～99.5%の範囲の値に持って行くことが可能である。

10

【0004】

しかしながら、後反応器には、常に、多額の追加の資本コストが掛かり、そして特に、運転時に性能低下に陥り易く、それは工業的には深刻な欠点である。

而して、後反応器を使用しなくても、使用したオレフィンのモノマーおよびコモノマーを基準として、98%超、好ましくは99%超の総収率が重合で達成できるように、懸濁液におけるオレフィンの公知の重合法を改良することは本発明の目的である。

20

【0005】

この目的は、はじめに言及した一般的なタイプのプロセスによって、すなわち、直列に接続されたすべての反応器から出てくるオフガスを捕集し、次いで、その捕集されたオフガスを圧縮機で圧縮し、続いて、その圧縮されたオフガスを冷却し、そしてその冷却された材料を、ガス分画と液体分画へと分離し、次いで、その分離された分画を異なるポイントで重合プロセスに再循環させることによって達成される。

【0006】

捕集されたオフガスを、0.5～2.5 MPa、好ましくは0.9～2.0 MPaの圧力まで圧縮し、そして、そのプロセスでは、30～250℃の温度まで加熱する。オフガスの圧縮は、一段圧縮または多段圧縮によって行うことができる。多段圧縮では、オフガスの冷却は、個々の段階後に行うことができる。

30

【0007】

次いで、圧縮オフガスを、好ましくは0～100℃、特に好ましくは20～50℃に冷却する。そのとき、0.5～2.5 MPaの圧力において、液相および気相が形成され、そしてそれらは、容器中に捕集され、その後で別々に取り出すことができる。圧縮されたオフガスの冷却は、ガスクラバーにおいて、先に冷却された液相を散布することによって達成できる。

【0008】

本発明の重合法は、好ましくは、チーグラ触媒の存在下で行う。様々な反応器で調製されるポリマー分画の適当なモル質量は、好ましくは、反応混合物に対して水素を添加することによって設定する。モノマーの量を基準として最高水素濃度および最低コモノマー濃度が第一反応器で設定されるように、重合法を好ましく行う。下流に存在する更なる反応器では、水素濃度は次第に減少するので、モノマーの量を基準として、その都度、もう一度コモノマーの濃度を変える。好ましくは、モノマーとしてエチレンまたはプロピレンを使用し、コモノマーとして4～10個の炭素原子を有する α -オレフィンを使用する。

40

【0009】

好適な懸濁媒体は、4～12個の炭素原子を有する飽和炭化水素であり、また、ディーゼル油としても公知であるそれらの混合物である。

チーグラ触媒は、水素濃度が上がると、一般的にその重合活性が低下し、また、懸濁

50

液は、総転化率が増加すると、必然的に次第に希釈されるので、第一反応器における反応ポリマー粒子は最も長い平均滞留時間を有する。このために、添加されたモノマーからホモポリマーへの最高転化率または添加されたモノマーおよびコモノマーからコポリマーへの最高転化率は、下流の反応器に比べ、第一反応器で達成される。

【0010】

添付の図において、本発明を、実施例として例示する。

図1には、連続反応器R1、R2、x、R3、yおよびR4（式中、 $x = 0, 1, 2, \dots$ であり、 $y = 0, 1, 2, \dots$ である）が参照番号付きで示してある。本発明にしたがって、前記反応器は、重合が、0.01～1.6 MPaの圧力および60～120℃の温度で、攪拌機による良好な混合によって、懸濁媒体中で行われる充填レベル調整反応器であることができる。反応器の内容物は、ジャケット（概略図では省略してある）によって冷却または加熱することができる。別法として、反応器は、1つ以上の外部冷却回路（概略図では省略してある）に接続でき、その領域では、ポンプによって循環されている反応器内容物が、加熱または冷却される。

【0011】

各反応器間の差圧または製品仕上処理Pがこれを許すとき、反応器の内容物は、次の下流にある反応器の中にまたは製品仕上処理Pの中に、調整可能なバルブを介して連続的にまたは不連続的に直接放出できる。しかしながら、反応混合物は、加圧側から調整可能なバルブを介して、上記外部冷却回路のうちの1つ以上から放出することもできる。

【0012】

参照番号F1およびF2、x（式中、 $x = 0, 1, 2, \dots$ である）は、規定圧力および規定温度となっている充填レベル調整された中間容器を示している。これらの中間容器F1およびF2、xは、反応混合物から部分的に脱気するのに役立つ。例えば、懸濁媒体またはコモノマー用の貯蔵容器の不活性ガスブランケットングから溶液中に入るか、またはモノマーと一緒に第二成分として供給されるか、または反応器R1およびR2、xにおける第二反応によって形成される水素および不活性ガスは、中間容器F1およびF2、xにおいて除去して、下流反応器R2、xおよびR3、yにおける重合も反応条件を正確に制御できる。中間容器F1およびF2、xは、攪拌機を使用してまたは使用せずに運転することができる。中間容器F1およびF2、xは、冷却するためのまたは温度を設定するためのジャケットを有することができるが、外部冷却回路に接続することもできる。

【0013】

各中間容器F1およびF2、xと、各反応器R2、xおよびR3、yとの間の差圧がこれを許すとき、中間容器F1およびF2、xの内容物は、次の下流にある反応器R2、xおよびR3、yの中に、連続的にまたは非連続的に、調整可能なバルブを介して直接放出できる。しかしながら、反応混合物は、加圧側から、調整可能なバルブを介して、上記のポンプで運転される外部冷却回路のうちの1つ以上から放出することもできる。

【0014】

参照番号E1、E2、xおよびE3、y（式中、 $x = 0, 1, 2, \dots$ 、そして $y = 1, 2, 3, \dots$ である）は、反応器R1、R2、xおよびR3、y中への流れを示している。反応器R1、R2、xおよびR3、y中への流れE1、E2、xおよびE3、yは、異なる割合の懸濁媒体、触媒、助触媒、モノマー、コモノマー、水素および不活性ガスから構成されており、各成分のうちの1つ以上の割合は0であることもできる。流れE1、E2、xおよびE3、yの各成分は、調整可能なバルブを介して、1つ以上のポイントで、反応器R1、R2、xおよびR3、y中に連続的にまたは非連続的に、単独でまたは混合物として供給できる。

【0015】

図1では、参照番号A1、A2、x、A3、yおよびA4（式中、 $x = 0, 1, 2, \dots$ および $y = 0, 1, 2, \dots$ である）は、調整可能なバルブ（図示されていない）を介して、反応器R1、R2、x、R3、yおよびR4の気相から連続的にまたは非連続

的に分岐されるオフガス流を示している。図示されていないオフガスのラインは、反応器 R 1、R 2、x、R 3、y および R 4 と調整可能なバルブとの間に冷却装置を更に含むことができる。オフガス流 A 2、x、A 3、y および A 4 の構成成分は、様々な量の水素、不活性ガス、未反応のモノマーもしくはコモノマー、または気化した懸濁媒体であり、1 つ以上の構成成分は、極めて少ない量でのみ存在するかまたは完全に 0 であることもできる。

【0016】

図 2 A、2 B、2 C および 2 D は、オフガス流 A 1、A 2、x、A 3、y、A 4 および A 5 が本発明にしたがってどのように処理されるかを概略示している。オフガス流 A 1、A 2、x、A 3、y および A 4 は、図 1 で使用した同じ参照番号で示してある。参照番号 A 5 は、詳細に図示されていない生成物仕上処理 P で得られる全オフガスを示している。参照番号 R 5 によって示される容器において、すべてのオフガス流 A 1、A 2、x、A 3、y、A 4 および A 5 は、まず最初に組み合わせられ、混合される。容器 R 5 は、所望ならば、上流にある加圧段階からの可能な圧縮機バイパスからのガス状モノマーまたは気化モノマー M または不活性ガス I の追加のガス流を受け入れることができる。

10

【0017】

容器 R 5 から、捕集されたオフガスを、ライン Q を介して、圧縮段階 10 へと通し、次いで、冷却段階 11、そしてそこから、圧力容器 R 6 へと通す。図では、圧力容器 R 6 には外部冷却ジャケット 12 が取り付けられている。冷却段階 11 は、段階的冷却が可能な 1 つ以上の冷却装置を含むことができる。本発明にしたがって、オフガス流 A 2、x、A 3、y、A 4 および A 5 中に存在する各構成成分コモノマーおよび気化した懸濁媒体が実質的に完全に液化されるように、圧力容器 R 6 の条件を設定することが可能である。而して、本発明にしたがって、圧力容器 R 6 でオフガスを分別して、ほとんどの不活性ガス、水素およびモノマーを含む気相 G 1 と、主にコモノマーおよび懸濁媒体を含む液相 L とを生成させる。

20

【0018】

図 2 C に示してある本発明方法の変法では、圧縮されたオフガスの冷却は、既に冷却された液相を散布することによって、ガスクラバー Wで行うことができる。この場合、液相は、ポンプ 13 によって循環され、そして冷却段階 11 で冷却される。そのとき、圧力容器 R 6 は、第一充填のためのライン S と共に、液相のための均圧器として役立つ。

30

【0019】

気相 G 1 は、調整可能なバルブ（図示されていない）を介して第一反応段階の反応器 R 1 へと連続的にまたは非連続的に再循環され、その一方で、液相 L は、第一反応器 R 1 の下流にある反応器 R 2、x または R 3、y のうちの 1 つへとトータルな流れとして供給される。本発明の更なる変法では、液相 L は、副流 L 2、x および L 3、y に分けることができ、そして連続的にまたは非連続的に、複数の反応器 R 2、x および R 3、y に供給できる。

【0020】

図 2 B に示してある本発明方法の更なる好ましい変法では、オフガス流 A 1 は、反応器 R 1 における第一反応段階の回路から分離させて分岐させることができる。オフガス流 A 1 は、特に大きな割合で水素および不活性ガスを含み、特に、モノマーおよびコモノマーの割合は低い。而して、この変法では、1 つのポイントにおいて目標とされる方法で、重合プロセス全体から水素および不活性ガスを除去できる。

40

【0021】

もう一度図 2 D を参照すると、図 2 D は、第一反応器 R 1 からオフガス流 A 1 を使用せずに、ガスクラバー W を使用している本発明方法の好ましい変法を示している。

オフガスを循環させる本発明の方法は、使用するモノマーおよびコモノマーをより良好に利用することができ、そして、使用するモノマーおよびコモノマーを基準として、ポリマーの総収率を 98 % 超、好ましくは 99.75 % まで増加させることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 2 】

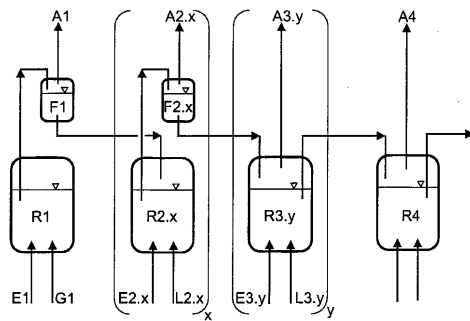
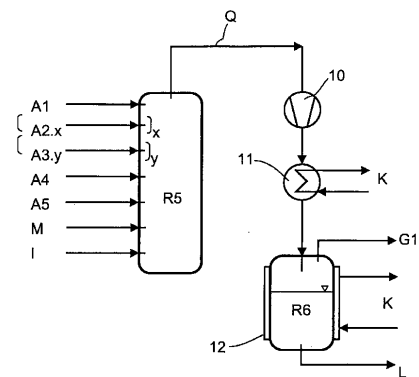
【図 1】 直列に接続された複数の反応器における多段重合の流れ図である。

【図 2 A】 本発明によるオフガス分画に関する個々の流れ図である。

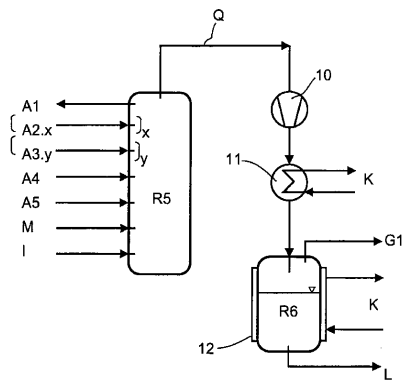
【図 2 B】 本発明によるオフガス分画に関する個々の流れ図である。

【図 2 C】 本発明によるオフガス分画に関する個々の流れ図である。

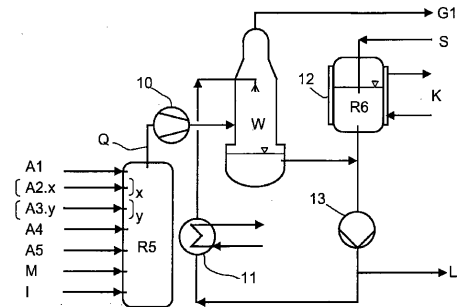
【図 2 D】 本発明によるオフガス分画に関する個々の流れ図である。

【図 1】
FIG.1【図 2 A】
FIG.2A

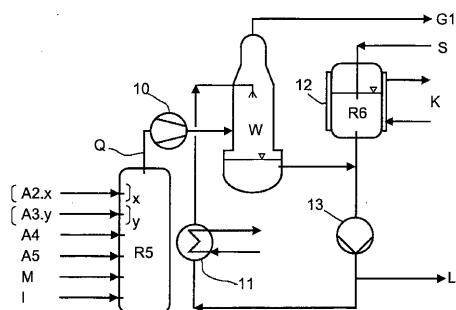
【図 2 B】
FIG.2B



【図 2 C】
FIG.2C



【図 2 D】
FIG.2D



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2005/000708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C08F10/00 C08L23/08 C08L23/14		
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 C08L		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/191251 A1 (MCGRATH PATRICK J) 9 October 2003 (2003-10-09) the whole document	1-10
X	US 2002/128401 A1 (JOB ROBERT CHARLES ET AL) 12 September 2002 (2002-09-12) the whole document	1-10
X	US 6 225 421 B1 (PROMEL MICHEL ET AL) 1 May 2001 (2001-05-01) the whole document	1-10
☐ 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 April 2005		02/05/2005
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) 340-3018		Authorized officer Gold, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/000708

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003191251 A1	09-10-2003	NONE	
US 2002128401 A1	12-09-2002	AU 2598501 A JP 2003518528 T MX PA02006565 A WO 0148036 A1	09-07-2001 10-06-2003 12-02-2003 05-07-2001
US 6225421 B1	01-05-2001	BE 1011333 A3 AU 747084 B2 AU 7996298 A BR 9803186 A CA 2243614 A1 CN 1208744 A ,C CZ 9802661 A3 EP 1405875 A2 EP 0897934 A1 HU 9801897 A2 JP 11147919 A NO 983790 A PL 328048 A1 RU 2207347 C2 US 2001014724 A1 ZA 9807330 A	06-07-1999 09-05-2002 04-03-1999 14-12-1999 20-02-1999 24-02-1999 17-03-1999 07-04-2004 24-02-1999 28-05-1999 02-06-1999 22-02-1999 01-03-1999 27-06-2003 16-08-2001 14-02-2000

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, IS, IT, LT, 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 100094008

弁理士 沖本 一暁

(72)発明者 ベルトルト, ヨアヒム

ドイツ国65779 ケルクハイム, アム・フラックスラント 54

(72)発明者 アルト, フランク・ペーター

ドイツ国65929 フランクフルト・アム・マイン, アムツガッセ 3

(72)発明者 エヴェルツ, カスパー

ドイツ国65843 ザルツバッハ, ハオプトシュトラッセ 35エフ

(72)発明者 ケッレ, ペーター

ドイツ国50996 ケルン, キルシュブリュッテンヴェーク 7

Fターム(参考) 4J100 AA02P AA03P FA09 FA19 FA41 FA47 GB02 GB12 GB18