

(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2006-500458

(P2006-500458A)

(43) 公表日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(51) Int.C1.

C08F 2/00 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

F 1

C08F 2/00
C08F 10/00Z
510

テーマコード(参考)

4 J O 1 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2004-539815 (P2004-539815)
 (86) (22) 出願日 平成15年7月28日 (2003.7.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年5月25日 (2005.5.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/023596
 (87) 國際公開番号 WO2004/029108
 (87) 國際公開日 平成16年4月8日 (2004.4.8)
 (31) 優先権主張番号 10/259,094
 (32) 優先日 平成14年9月27日 (2002.9.27)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

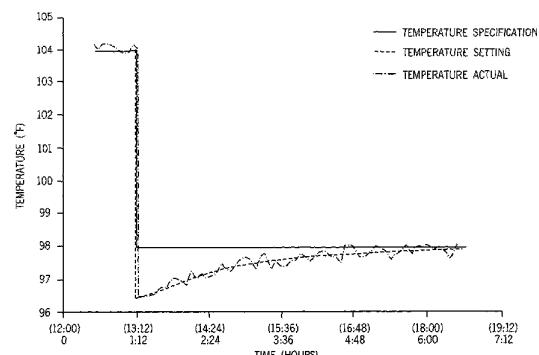
(71) 出願人 591123001
 ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アン
 ド・プラスティックス・テクノロジー・コ
 ーポレイション
 アメリカ合衆国06817コネティカット
 州ダンバリー、オールド・リッジバリー・
 ロード39
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100093676
 弁理士 小林 純子
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】樹脂特性の制御の向上

(57) 【要約】

ポリオレフィンの製造中に樹脂特性を制御する方法を提供する。本発明の方法は、或るポリマーグレードから別のポリマーグレードへ移行する際、又は定常状態の製造における障害の間に、製造不調又は規格変化に迅速に対応して格外又は転移ポリマー物質を最少にするように樹脂流動特性を制御するために、二次プロセス変数と組み合わせた反応温度の連携操作を用いる。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応器中の重合反応におけるポリマーの樹脂流動特性を調節する方法であって、前記反応器が該反応器中に初期反応温度及び気体組成を有し、前記ポリマーが規定された樹脂流量値を有し、前記反応器の初期反応温度とは異なる規定された反応温度下で生成される方法において、下記の段階、すなわち、

反応器の初期反応温度を、規定された高い反応温度を超える温度まで又は規定された低い反応温度未満の温度まで変化させ、そして同時に反応器中の気体組成を変化させて規定された樹脂流量値に向かってポリマーの平均樹脂流量値を移動させ、そして

反応器中のポリマーの平均樹脂流量値がポリマーの規定された樹脂流量値に近づくにつれて、ポリマーに対して規定された反応温度に向かって反応温度を移動させる

段階を含む、前記方法。

【請求項 2】

前記反応温度を移動させる段階が、規定された反応温度に向かって温度設定値を徐々に移動させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応温度を移動させる段階が、反応温度を迅速に移動させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記温度を段階的に移動させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記反応温度を変化させた後に、ポリマーの平均樹脂流量値がポリオレフィンの規定された樹脂流量値の許容範囲内に入るまで反応温度及び気体組成を維持する段階をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記規定された反応温度が反応器の初期反応温度より低く、そして該初期反応温度を変化させる段階がポリマーに対して規定された反応温度より最大で約 20 度低い温度まで前記反応温度を低下させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応器の初期反応温度を、ポリマーに対して規定された反応温度より約 1 ~ 3 度低い温度まで低下させる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記規定された反応温度が反応器の初期反応温度より高く、そして該初期反応温度を変化させる段階がポリマーに対して規定された反応温度より最大で約 20 度高い温度まで前記反応温度を上昇させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記反応器の初期反応温度を、ポリマーに対して規定された反応温度より約 1 ~ 3 度高い温度まで上昇させる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記規定された反応温度に向かって反応温度を移動させる段階の後に、反応器中の気体組成を変えてポリマーの規定された樹脂流量値に又は該流量値付近に平均樹脂流量値を維持する段階をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

反応器中の重合反応におけるポリマーの樹脂流動特性を調節する方法であって、前記ポリマーが規定された樹脂流量値を有し、規定された反応温度及び規定された気体組成下に生成される方法において、下記の段階、すなわち、

ポリマーに対して規定された反応温度の少なくとも約 -0.5 ~ 最大で約 -20 まで反応器の反応温度を低下させ、そして同時に反応器中の気体組成を変化させて規定された樹脂流量値を有するポリマーを生成し、そして

反応器中のポリマーの平均樹脂流量値がポリマーの規定された樹脂流量値に近づくにつ

10

20

30

40

50

れて、ポリマーに対して規定された反応温度に向かって反応温度を移動させる段階を含む、前記方法。

【請求項 12】

前記反応温度を低下させる段階が、ポリマーに対して規定された反応温度より約1～3低い温度まで反応器の反応温度を低下させることを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

前記反応温度を移動させる段階の後に、反応器中の気体組成を変化させてポリマーの規定された樹脂流量値に又は該流量値付近まで平均樹脂流量値を維持する段階をさらに含む、請求項11に記載の方法。

【請求項 14】

前記反応温度を移動させる段階の後に、規定された反応温度付近まで反応温度を移動させて規定された樹脂流量値付近に平均樹脂流量値を維持する段階をさらに含む、請求項11に記載の方法。

【請求項 15】

前記気体組成が水素及びオレフィン1種類以上からなる群より選ばれる気体を含み；そして前記気体組成を変化させる段階が反応器中への気体1種類以上の流量を低減させることを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項 16】

前記気体組成が水素を含み、そして前記気体組成を変化させる段階が反応器中への水素ガスの流量を低減させることを含む、請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

前記気体組成がオレフィンを含み、そして前記気体組成を変化させる段階が反応器中へのオレフィンガスの流量を増加させることを含む、請求項15に記載の方法。

【請求項 18】

前記重合反応が気相重合を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項 19】

前記反応器が流動床を含む、請求項18に記載の方法。

【請求項 20】

前記重合反応が溶液重合を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項 21】

前記重合反応がクロム基剤触媒系の使用及び反応器中への酸素の加減を含み、そして該酸素の流量を変化させてポリマーに対して規定された樹脂流量値付近に平均樹脂流量値を維持する、請求項11に記載の方法。

【請求項 22】

前記重合反応がチタン基剤触媒及び助触媒の使用、及び設定されたモル比での反応器中への水素及びオレフィンの流入を含み；そして反応器中への水素、オレフィン、又はその両方の流量を変化させてポリマーに対して規定された樹脂流量値付近に平均樹脂流量値を維持する、請求項11に記載の方法。

【請求項 23】

前記反応温度及び気体流量の少なくとも一方を、コンピューター制御システムにより変化させる、請求項11に記載の方法。

【請求項 24】

前記反応温度及び気体流量の少なくとも一方を、手動により変化させる、請求項11に記載の方法。

【請求項 25】

反応器中での重合反応におけるポリオレフィンの樹脂特性を制御する方法であって、前記ポリオレフィンが規定された樹脂流量値を有し、規定された反応温度及び規定された気体組成下に生成される方法において、下記の段階、すなわち、

ポリオレフィンに対して規定された反応温度より少なくとも約0.5～最大で約2.0高くなるまで反応器の反応温度を上昇させ、そして同時にポリオレフィンが規定された

10

20

30

40

50

樹脂流量値を有して生成されるように反応器中の気体組成を変化させ、そして

反応器中のポリマーの平均樹脂流量値がポリオレフィンの規定された樹脂流量値に近づくにつれて、ポリオレフィンに対して規定された反応温度に向かって反応温度を移動させる

段階を含む、前記方法。

【請求項 26】

前記反応温度を上昇させる段階が、ポリオレフィンに対して規定された反応温度より約1～3　高い温度まで反応器の反応温度を上昇させることを含む、請求項25に記載の方法。

【請求項 27】

目標とするポリオレフィンを生成しそして反応器中での重合反応における格外ポリオレフィンを低減する方法であって、前記目標ポリオレフィンが規定された樹脂流量値を有して規定された反応温度及び規定された気体組成下に生成される方法において、下記の段階、すなわち、

反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流量値をモニターしそして該平均樹脂流量値を目標ポリオレフィンの規定された樹脂流量値と比較し、

前記目標ポリオレフィンの規定された樹脂流量値の適切な範囲外にある平均樹脂流量値を検出後に、目標ポリオレフィンに対して規定された反応温度より少なくとも約0.5～最大で約20　低い温度まで反応温度を低下させ、そして同時に気体1種類以上の流量を変えて反応器中の気体組成を変化させて二次ポリオレフィンの規定された樹脂流量値を有するポリオレフィンを生成し、そして

反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流量値が目標ポリオレフィンの規定された樹脂流量値に近づくにつれて、目標ポリオレフィンに対して規定された反応温度に向かって反応温度を移動させる

段階を含む、前記方法。

【請求項 28】

前記反応温度を低下させる段階が、前記反応器の反応温度を、ポリオレフィンに対して規定された反応温度より約1～3　低い温度まで低下させることを含む、請求項27に記載の方法。

【請求項 29】

目標とするポリオレフィンを生成しそして反応器中での連続重合反応における格外ポリオレフィンを低減する方法であって、前記目標ポリオレフィンが規定された樹脂流量値を有して規定された反応温度及び規定された気体組成下に生成される方法において、下記の段階、すなわち、

反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流量値をモニターしそして該平均樹脂流量値を目標ポリオレフィンの規定された樹脂流量値と比較し、

前記目標ポリオレフィンの規定された樹脂流量値の適切な範囲外にある平均樹脂流量値を検出後に、目標ポリオレフィンに対して規定された高い反応温度より少なくとも約0.5～最大で約20　高くなるまで又は目標ポリオレフィンに対して規定された低い反応温度より少なくとも約0.5～最大で約20　低くなるまで反応温度を移動させ、そして同時に気体1種類以上の流量を変えて反応器中の気体組成を変化させて二次ポリオレフィンの規定された樹脂流量値を有するポリオレフィンを生成し、そして

反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流量値が目標ポリオレフィンの規定された樹脂流量値に向かって移動するにつれて、目標ポリオレフィンに対して規定された反応温度に向かって反応温度を移動させる

段階を含む、前記方法。

【請求項 30】

前記反応温度を移動させる段階が、ポリオレフィンに対して規定された反応温度より約1～3　高い温度又は約1～3　低い温度まで反応温度を移動させることを含む、請求項29に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 3 1】

一次ポリオレフィンから二次ポリオレフィンへの転移の間にわたる反応器中の重合反応における格外ポリオレフィンを低減する方法であって、前記一次及び二次ポリオレフィンがそれぞれ規定された樹脂流動特性値を有し、規定された反応温度及び気体組成下に生成され、前記二次ポリオレフィンに対して規定された樹脂流量値及び規定された反応温度が一次ポリオレフィンに対するものより低い方法において、下記の段階、すなわち、

二次ポリオレフィンの規定された反応温度より最大で約 20 低い温度まで反応温度を移動させ、そして同時に反応器中への気体 1 種類以上の流量を変えて気体組成を変化させて二次ポリオレフィンの規定された樹脂流量値を有するポリオレフィンを生成し、そして

反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流動特性値がポリオレフィンの規定された樹脂流動特性値に近づくにつれて、二次ポリオレフィンに対して規定された反応温度に向かって反応器の反応温度を移動させる

段階を含む、前記方法。

【請求項 3 2】

一次ポリオレフィンから二次ポリオレフィンへの転移の間にわたる反応器中の重合反応における格外ポリオレフィンを低減する方法であって、前記一次及び二次ポリオレフィンがそれぞれ規定された樹脂流動特性値を有し、規定された反応温度及び気体組成下に生成され、前記二次ポリオレフィンに対して規定された樹脂流量値及び規定された反応温度が一次ポリオレフィンに対するものより高い方法において、下記の段階、すなわち、

二次ポリオレフィンの規定された反応温度より最大で約 20 高い温度まで反応温度を移動させ、そして同時に反応器中への気体 1 種類以上の流量を変えて気体組成を変化させて二次ポリオレフィンの規定された樹脂流量値を有するポリオレフィンを生成し、そして

反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流動特性値がポリオレフィンの規定された樹脂流動特性値に近づくにつれて、二次ポリオレフィンに対して規定された反応温度に向かって反応器の反応温度を移動させる

段階を含む、前記方法。

【請求項 3 3】

一次設定の反応条件で生成される一次ポリオレフィンから二次設定の反応条件で生成される二次ポリオレフィンへ変化させる際に反応器中の連続重合反応を制御する方法であって、前記一次及び二次ポリオレフィンがそれぞれ規定された樹脂流量値を有し、前記反応条件がそれぞれ規定された反応温度及び気体組成を含む方法において、下記の段階、すなわち、

一次ポリオレフィンの規定された反応温度と二次ポリオレフィンの規定された反応温度とを比較し、

反応器の反応温度を調節しそして同時に反応器中への気体 1 種類以上の流量を変えて気体組成を変化させて二次ポリオレフィンの規定された樹脂流量値を有するポリオレフィンを生成し、それによって二次ポリオレフィンに対して規定された反応温度が、

a) 一次ポリオレフィンに対して規定された反応温度より低い場合には、二次ポリオレフィンに対して規定された反応温度より最大で約 20 低い温度まで反応温度を低下させ、又は、

b) 一次ポリオレフィンに対して規定された反応温度より高い場合には、二次ポリオレフィンに対して規定された反応温度より最大で約 20 高い温度まで反応温度を上昇させ、そして

反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流動特性値がポリオレフィンの規定された樹脂流動特性値に近づくにつれて、二次ポリオレフィンに対して規定された反応温度に向かって反応温度を移動させる

段階を含む、前記方法。

【請求項 3 4】

前記反応温度を調節する段階の後に、平均メルトイインデックスが二次ポリオレフィンの規定された樹脂流量値の適切な範囲内になるまで、調節された反応温度及び気体の流量を

10

20

30

40

50

維持する段階をさらに含む、請求項 3 3 に記載の方法。

【請求項 3 5】

目標とする反応温度及び気体組成を含む重合条件下における反応器中の目標ポリオレフィンの連続重合方法であって、前記目標ポリオレフィンが規定された樹脂流動特性値を有する方法において、下記の段階、すなわち、

反応器中のポリオレフィンの樹脂流動特性値をモニターしそして該値を目標ポリオレフィンの規定された樹脂流動特性値と比較し、

前記目標ポリオレフィンの規定された樹脂特性値の適切な範囲外にある平均樹脂流動特性値を検出後に、目標ポリオレフィンに対して規定された高い反応温度より高い温度まで又は目標ポリオレフィンに対して規定された低い反応温度より低い温度まで反応温度を変化させ、そして同時に気体 1 種類以上の流量を変えて反応器中の気体組成を変化させて二次ポリオレフィンの規定された樹脂流量値を有するポリオレフィンを生成し、そして

反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流動特性値が目標ポリオレフィンの規定された樹脂流動特性値に近づくにつれて、目標ポリオレフィンに対する目標反応温度に向かって反応温度を移動させる

段階を含む、前記方法。

【請求項 3 6】

前記反応温度を、目標反応温度より約 1 ~ 3 高い温度又は低い温度まで変化させる、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

前記反応器が流動床を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記重合条件がクロム基剤触媒系及び反応器中への酸素の加減を含み、そして該酸素の流量を調節する、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 9】

前記重合条件がチタン基剤触媒及び助触媒系、及び反応器中への設定されたモル比の水素及び オレフィンの流入を含み；そして前記反応器中への水素及び オレフィンの少なくとも一方の流量を調節する、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 0】

望ましい樹脂流動特性に対して必要とされる反応温度及び気体組成モル比を含む重合条件下における オレフィン 1 種類以上の連続重合方法であって、下記の段階、すなわち、

前記反応温度及び気体組成モル比に制限を設定し、

望ましい樹脂流動特性を設定し、

前記望ましい樹脂流動特性を生じさせるための望ましい反応温度及び気体組成を決定し、

重合が進行するにつれて実際の樹脂流動特性を測定し、

望ましい低い反応温度より低い温度まで反応温度を低下させ又は望ましい高い反応温度より高い温度まで反応温度を上昇させて平均樹脂流動特性値を望ましい値に向かって移動させるのに必要とされる反応温度の変化を決定し、

前記平均樹脂流動特性値を望ましい樹脂流動特性値に向かって動かすのに必要とされる気体組成モル比を決定し、

前記モル比に必要とされる気体成分の量を決定し、

先行する段階を満足させるのに必要な量で、反応器中の少なくとも 1 種類の気体の流入量及び反応温度を変化させ、

気体組成が望ましい値に向かって平均樹脂流量値を移動させる間に望ましい反応温度に向かって反応温度を移動させ、そして

気体組成を調節して望ましい樹脂特性を維持する

段階を含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、一般的に、オレフィン重合プロセスを制御するための重合系及び方法に関し、さらに詳細には、或るグレードのポリマーを別のグレードのポリマーに変化させる際の又は重合プロセス中の障害(disturbance)の間の格外ポリマーの量を低減する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

或るグレードのポリマーから別のグレードのポリマーに変化させるには、新しい樹脂規格(resin specification)及び対応するプロセス条件、例えば、反応温度、反応体及び反応体比率に重合反応器が切り替えるための転移時間を必要とする。或る生成物から別の生成物への転移の間、望ましい樹脂流動特性(例えば、メルトイインデックス)、密度、又は初期生成物又は所望の目標生成物の他の特性を有していない格外ポリマー物質が生成される。さらに、「定常状態」条件下での重合反応運転は、ばらつきが生じることがあり格外ポリマー物質の生成を招く場合があり、収益の損失及び反応器の運転停止に至ることがある。。格外ポリマー物質は経済的損失を与えるので、反応器が前記のような物質を生成する時間の長さ、及び生成される物質の量を最少にすることが望ましい。

【0003】

一時的な格外ポリマー物質を低減するための多くの方法が記載されてきた。これら的方法は、他の改善措置(remedial actions)の中でとりわけ、反応器中に重合抑制剤又は触媒毒(catalyst poison)(例えば、CO₂、O₂)を供給すること、新しい値に対し自動流量比制御器を調整すること、反応器から反応ガスを除去すること、触媒量を低減すること、及び/又は不活性ガス、例えば、窒素を添加することを含んでいる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

格外物質(off-grade material)を制限するための現行のアプローチにもかかわらず、新たな生成物への転移の間に生成され又は定常状態の製造の間のばらつきの結果として生成される格外ポリマー物質の量を低減するためのより効果的で有効な方法を提供するべき必要性及び要求が絶えず存在している。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、反応温度と少なくとも1つの二次プロセス制御要素、例えば、気相組成又は供給量との連携操作(coordinated manipulation)を用いてポリオレフィンの製造の間にわたり樹脂特性を制御する重合系及び方法を対象とする。精密な樹脂流動特性制御は、連携的方法で温度及び二次プロセス制御要素(複数を含む)を操作することにより達成される。二次プロセス制御要素としての気体組成と連携させて温度操作を行うことは、プロセス不調(process upset)に対する又は新たな生成物又はグレードへの転移における迅速な対応を可能にして、転移の間に又は定常状態の製造の間に生成される格外樹脂物質の量を低減する。さらに、温度の操作は、反応器をガス抜きする必要性を低減することにより高価な気体の損失を低減することができる。

【0006】

本発明の方法は、比較的速度で反応系が応答する「速い」プロセス変数又はパラメーターとしての反応温度を変化させ、同時に、一つには反応系内での拘束(constraint)のために反応系に比較的遅い影響を及ぼす二次的又は「遅い」プロセス変数、例えば、気体組成を変化させることを含む。反応温度を、ポリマー生成物に対する目標反応温度近くに操作して、生成中の樹脂の転移を望ましい樹脂流動特性まで強制し又は促進する。転移プロセスの態様において、二次プロセス変数(例えば、気体組成)を調節し、そして反応温度を、所望のポリマーの目標反応温度が反応温度より低い場合には該目標反応温度より最大で約20℃低くなるまで、より典型的には約1~3℃低くなるまで変化させ、又は反応温度より高い場合には目標温度より最大で約20℃高くなるまで、より典型的には約1~

10

20

30

40

50

3 高くなるまで変化させる。不調又は障害を含むプロセスの態様において、二次プロセス変数（例えば、気体組成）を調節しそして目標温度より高く又は低く温度を移動させ樹脂流動特性（例えば、M . I . ）を望ましい値まで移動させて障害を補填する。二次プロセス変数（例えば、変化させた気体組成）が生成中のポリマーの樹脂流動特性（例えば、M . I . ）に効果を示すとき、反応温度を目標反応温度に向かって戻すことができる。その点で、変化させた二次プロセス変数（例えば、気体組成）は、反応器中のポリマーの平均樹脂流量値を目標値に向かって移動させるのに充分に速い影響を与える。

【 0 0 0 7 】

本発明は、反応温度の影響と二次プロセス制御変数の影響とを組み合わせて、短時間に選択された値まで樹脂流動特性（例えば、M . I . ）を迅速に強制する。速い作用性の制御力を用いることにより、樹脂流動特性変動は低減される。反応温度及び二次プロセス変数（例えば、気体組成）の操作は、より高いレベルの制御系を用いた望ましい樹脂流動特性値と連携させることができる。プロセスモデルを用いて、反応温度及び二次プロセス変数（例えば、気体組成）を操作する方法を決定することができる。

【 0 0 0 8 】

本発明の方法は、重合反応におけるポリオレフィンの樹脂流動特性、例えば、メルトイソデックス（M . I . ）を制御するのに用いる。本発明の方法は、反応器の反応温度を変化させて、ポリオレフィンの製造に対して設定された又は規定された（目標）反応温度が低い場合に該目標温度より最大で約 20 低くなるまで下げ、又は高い場合に目標温度より最大で約 20 高くなるまで上げ、そして同時に反応器中への気体 1 種類以上の流量を調節して気体モル比を調節し望ましい樹脂流動特性値を有するポリオレフィンを製造することを含む。温度は、プロセス限界、例えば、どれくらい速く温度を物理的に上昇させ又は低下させることができるかについての反応器の限界、及び樹脂特性（例えば、粘着性など）への温度の影響の拘束内でできるだけ迅速に移動させる。例えば、温度制御における設定値を変えて反応器の加熱及び冷却を強制することによって、反応器内の実際の温度変化に対して付随する遅れ時間を伴って温度を移動させることができる。温度設定値は、段階的に上げ又は下げ、又は連続的経路に従って増加させ又は減少させることができる。

【 0 0 0 9 】

次いで、樹脂流動特性への気体組成の効果が増し、反応器内のポリオレフィンの平均樹脂流量値が所望のポリオレフィンの目標樹脂流量値に近づくにつれて、目標反応温度に向かって反応温度を移動させて樹脂流動性への反応温度の影響を低減させることができる。所望ならば、ポリオレフィンの平均樹脂流量値が目標樹脂流量値の許容範囲に近づくまで、変更したレベルに反応温度及び調節した気体組成を維持することができ、その後、平均樹脂流量値が目標値に近づくにつれて、目標温度に向かって反応温度を移動させることができる。次いで、気体組成及び / 又は反応温度を必要に応じて操作して、目標樹脂流量値の許容範囲内に反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流量値を維持することができる。

【 0 0 1 0 】

一つの実施態様において、本発明の方法は、反応器中のポリオレフィンの樹脂流動特性をモニターしそしてその値を所望のポリオレフィンの規定された又は目標とする樹脂流量値と比較することによって、連続重合反応における不調(upset)又は障害の間の格外ポリオレフィンを低減するのに用いられる。所望のポリオレフィンの目標樹脂流量値の適切な範囲外の値を検出した時に、反応温度を、ポリオレフィンに対する目標反応温度が高い場合には該目標反応温度より最大で約 20 低くなるまで、又は前記目標反応温度が高い場合には目標温度より最大で約 20 高くなるまで変化させ、そして同時に、ポリオレフィンに対して規定された樹脂流量値まで樹脂流量値を移動させるために気体 1 種類以上の流量を設定して反応器中の気体組成を調節する。ポリオレフィンの平均樹脂流量値が目標とする樹脂流量値に近づくにつれて、反応温度を目標温度に向かわせる。所望ならば、平均樹脂流量値がポリオレフィンの目標樹脂流量値の許容範囲に近づくまで、変化させた反応温度及び調節した気体流量を維持することができ、その後、反応温度をポリオレフィンに対する目標反応温度に向かわせることができる。必要に応じて反応温度及び / 又は気体流

10

20

20

30

40

50

量を調節して反応器中のポリオレフィンの平均樹脂流量値を目標値の許容範囲内に維持することができる。

【0011】

別の態様において、一次ポリオレフィンから、異なる反応温度下に生成される二次ポリオレフィンへの製造における転移の間の連続重合に本発明の方法を用いて、転移の間の格外ポリオレフィンを低減する。二次ポリオレフィンを生成するための目標反応温度を現下の(current)反応温度と比較することができ、次いで、必要に応じて反応器の反応温度を目標温度より高いか又は低い温度まで変化させることができ、そして反応ガスの流量を調節することができる。前記方法において、転移の開始時に、目標反応温度が低い場合に二次ポリオレフィンを生成するために、反応温度を前記目標反応温度より約20低い温度まで低下させ、又は高い場合には目標温度より約20高い温度まで上昇させ、そして同時に、気体1種類以上の流量を調節して反応器中の気体組成を変化させる。その後、平均樹脂流量値が目標値に近づくにつれて、目標温度に向かって反応温度を移動させる。所望ならば、反応器内のポリオレフィン全体の平均樹脂流量値が二次ポリオレフィンの目標樹脂流量値の許容範囲内に入るまで、変化させた反応温度及び気体組成をその変化させたレベルに維持することができ、その後、平均樹脂流量値が目標樹脂流量値に近づくにつれて、反応器の反応温度を目的反応温度に向かって移動させることができる。必要に応じて気体組成を調節して反応温度を目標温度近くに維持しそして定常状態の製造の間に所望の樹脂流動特性を有するポリオレフィンを提供することができる。反応温度を目標温度近くに変化させて望ましい流動特性を維持することもできる。

10

20

30

40

【0012】

流動床反応器中でクロム基剤触媒系を用いてポリオレフィンを製造するための典型的な気相重合法において、酸素の加減(add-back)流量を制御して酸素流量における大きな変動を避けながら、プロセス障害及び転移に対応させて反応器床温度を目標より高い又は低い温度に操作して流動特性値の目的値に向けての移動を促進させる。このような酸素の加減における大きな変動は、触媒の生産性及び生産速度に望ましくない変化を引き起こすことがある。平均樹脂流動特性値が目標値に向かって移動するにつれて反応温度は目標温度に向かって移動する。気体組成及び/又は温度を変化させて、ポリマーの望ましい流動特性を維持することができる。

【0013】

流動床反応器中でチタン基剤触媒系を用いてポリオレフィンを製造する典型的な気相重合法において、水素対オレフィン(例えば、エチレン)のモル比を同時に操作しながら、反応器床温度を目標より高い又は低い温度に適切に操作する。こうして、樹脂流動特性値が目標値に向かって移動するにつれて、反応温度は目標温度に向かって移動する。気体組成及び/又は温度を変化させて、ポリマーの望ましい流動特性を維持することができる。

【0014】

製品規格までプロセス出力(output)を動かすために遅い作用性の制御(例えば、気体組成)に全信頼をおくことは、転移時間の延長及び無規格製品の過剰発生又は多量の気体放出を招く。対照的に、本発明に従って遅い作用性の制御(例えば、気体組成)と連携させて速い作用性の制御力(温度)を用いることによって、樹脂特性変動の低減とより少ない無規格製品の製造をもたらす。有利には、本発明の方法は樹脂特性の精密な制御を提供し、グレード転移の間に又はプロセス運転の間の障害から生成される格外物質の量を望ましくは低減し、このようにして収益を増大させる。必要な場合に、気体流量の調節と組み合わせて、反応温度を目標温度より高いか又は低い温度まで移動させることによって、本発明の方法は、反応温度が所望のポリオレフィンに対する目標反応温度に向かって増加しながら(incrementally)移動する重合方法にわたって生成される格外ポリオレフィンの量の低減、好ましくは、少なくとも約25%の低減を達成する。

【0015】

気体組成の変化と組み合わせて反応温度を変化させる本発明の方法は、気体組成の調節

50

単独では設定値近くに樹脂特性（例えば、M.I.）を移動させるのに効果的でない状況において、又は気体流量、例えば、水素（H₂）又はヘキサン（C₆）の量の増加を制限するのが望ましい状況において、樹脂特性を目標に向かって動かすことにとりわけ有効である。。

【0016】

以下に添付図面を参照しながら本発明の実施態様を記載するが、これらは本発明の実施態様を示すことのみを目的とするものであって、これら実施態様に限定することを目的とするものではない。図面全体を通じて、図面に参照番号を用い、同じ参照番号をいくつかの図面にわたって及び本明細書の記載中に用いて同じ又は同様な部分を示すこととする。

【0017】

図1は、一次樹脂生成物から二次樹脂生成物への転移を制御する本発明の方法の一実施態様を示すフローチャートである。

【0018】

図2～6は、一次ポリエチレンから目標ポリエチレンへの生成における転移に対して種々のパラメーターを変化させた効果を示す転移のコンピューターシミュレーションの結果を表すグラフである。

【0019】

図2は、平均床メルトインデックス（M.I.）値を迅速に調節するための水素濃度の変化と連携させた反応温度の変化の効果を表すグラフである。

【0020】

図3は、床平均密度値に対する、水素濃度の変化と連携させた反応温度の変化の効果を表すグラフである。

【0021】

図4は、気相重合反応における水素濃度の変化の動態(dynamics)を表すグラフである。

【0022】

図5は、気相重合反応におけるヘキセン／エチレン比を変化させた際の動態を表すグラフである。

【0023】

図6は、目標値に向かって戻っていく気相重合反応における床反応温度の動態を表すグラフである。

【0024】

本発明は、或るポリマー生成物から別のポリマー生成物への転移の間、又は定常状態の製造運転の間に生じる障害の間、重合プロセスにおいて生成される格外樹脂の量を低減する方法を提供する。本発明の方法は、重合反応器のプロセスパラメーターを操作して樹脂規格及び対応するプロセス条件における変化又は変動に迅速に対応してポリオレフィンの生産の間にわたり樹脂特性を制御することを含む。とりわけ、本発明は、樹脂流動特性、例えば、樹脂のメルトインデックスに対して比較的速い効果を有する反応温度を、典型的にはプロセス拘束のため、樹脂流動特性に対して比較的遅い効果を有する二次プロセス変数（例えば、気体組成）と連携させて操作することによって、反応プロセス及び樹脂特性を制御することを指向している。

【0025】

本発明によれば、ポリマー生成物の樹脂流動特性を最も迅速にその目標値に動かす又は強制する一次プロセス制御変数として、反応温度の操作を用いる。温度調節は、反応温度によって与えられるよりは遅い速度であるが樹脂流動特性を目標値に強制するのに寄与する二次プロセス制御変数の調節と共に用いる。典型的な二次プロセス制御変数は、反応器中の気相組成（例えば、反応ガス供給）、例えば、水素／エチレン（H₂ / C₂）モル比、ヘキセン／エチレン（C₆ / C₂）モル比、又は他の蒸気組成、及びクロム基剤触媒系中の酸素（O₂）加減である。

【0026】

他のプロセス変数と比べて、反応温度は、樹脂流動特性（すなわち、メルトインデック

10

20

30

40

50

ス、フローインデックス、及びメルトフロー比)を調節することに対して比較的「速い」効果を与えることが見出された。反応温度の二次的効果は、例えば、コモノマー濃度、エチレン分圧、及び助触媒変化、例えば、トリエチルアルミニウム(TEAL)によっても影響を受ける樹脂密度に関係する。

【0027】

特定のプロセス変数が樹脂流動特性に対して与える遅い効果は、一般に、遅いプロセスパラメーターを如何に速く操作することができるかについての制限によるものであり、或る程度、プロセス動力学又は運転経済学に関連した拘束によるものである。例えば、気体は消費され又は反応器からガス抜きされて濃度を減少させるはずであるので反応器中の気体組成を迅速に変化させることは一般的に難しい。過剰のガス抜きは原料の損失を招くことがあり、運転コストに不利な影響を与える。結果として、反応器中での気体組成の変化は、比較的ゆっくり進行する傾向にある。これと比べて、反応器内の反応温度は、反応温度を変化させることによって比較的迅速に上昇させ又は低下させることができる。しかしながら、反応温度の低下又は上昇の量を制限する拘束があり、それは、例えば、反応器系自体、例えば、反応器が所定の時間内に冷却を与えることができる程度、温度の関数として用いられている触媒の効果的な生産性の範囲、及び樹脂の融点未満までの温度増加における制限を含んでいる。

【0028】

本発明の方法は、反応温度及び気相流量の調節を促進すべき制御を有する何れの反応器系においても用いることができる。一般に、反応器系は、反応温度、反応ガス分圧及び流量、及び触媒量及び助触媒量を含む種々のプロセス変数の設定値を調節して、例えば、ポリマー生成物間の転移において又はグレードの変動又は障害を受ける特定のポリマー生成物の製造の間に、一次温度において及び一次設定のプロセス条件下に生成される一次ポリマー生成物、又はグレードから二次温度において及び二次設定のプロセス条件下に生成される二次ポリマー生成物、又はグレードへの切り換えを可能にする機構を含んでいる。

【0029】

一つの実施態様において、本発明の方法は、或るポリマー生成物、又はグレードから別のポリマー生成物、又はグレードへの転移の間の格外ポリマーを最少にする気体組成と関連させた反応温度の操作を含む。

【0030】

重合プロセスにおいて、望ましい樹脂特性、例えば、とりわけ、樹脂流動特性(メルトイントインデックス、フローインデックス、及びメルトフロー比)及び密度が選択される。触媒系、反応体、気相組成及び濃度、反応器の型、プロセス温度、圧力、及び滞留時間を含むプロセス変数は、望ましい樹脂特性を達成するように選択される。一般に、所定の反応器系により製造されるポリマー生成物は、異なる比率及び異なる反応温度であるが同じ気相反応体を用いる。ポリマー生成物はそれぞれ、多数の異なる樹脂特性、又はグレードで製造することができる。ポリマー生成物のグレードはそれぞれ、その特性、例えば、密度及びメルトイントインデックスについて狭い範囲を有している。触媒及び反応体モノマー供給物は、目標とする樹脂特性及び時間当りポンドの望ましい樹脂生成速度を満たす量で反応器中に導入し、これはコンピューター制御又は手動制御によって達成することができる。時間当りポンドの望ましい生成速度は選択することができ、そして典型的には、商業的運転において時間当り約3,000ポンド～約250,000ポンドである。反応器に供給される触媒の量は生成速度の一次制御であり、触媒供給量の増加は生成速度を増加させるのに用いられる。

【0031】

転移は、一般に、一次樹脂流動特性値(例えば、メルトイントインデックス)を示す一次ポリマー生成物が反応温度を含む一次設定の反応条件で生成される初期運転条件から出発する。異なる樹脂流動特性値を有する二次又は目標ポリマー生成物は、より高いか又はより低い異なる反応温度を含む異なる設定の反応条件を必要とするであろう。

【0032】

10

20

30

40

50

本発明によれば、或るポリマー生成物又は樹脂のグレードから二次（目標）ポリマー生成物又はグレードへの変化において、転移の開始時に、現下の反応温度を、目標ポリマー又はグレードの反応温度より高い又は低い温度まで、典型的には、目標温度について少なくとも約-0.5～約+0.5から、最大で約-20～約+20まで移動させる。例えば、目標反応温度が現下の温度より低い場合には、反応温度を、目標反応温度より少なくとも約0.5から、最大で約20低い温度まで、より典型的には約1～3低い温度まで移動させる。反応温度の低下に関する拘束は、効果的な触媒活性及び生産性に対する温度限界を含む。目標反応温度が現下の温度より高い場合には、反応温度を、目標反応温度より少なくとも約0.5、最大で約20高い温度まで、より典型的には約1～3高い温度まで移動させる。反応温度の増加量を制限する因子は、例えば、樹脂の融点を含む。

10

【0033】

目標温度より高いか又は低い温度まで反応温度を変化させることと同時に、例えば、反応器中への1種類以上の気体、例えば、水素(H_2)の流量を増加させ又は減少させることによって、反応器中の気体組成も調節する。反応器中の気体組成の変化は、一般に、プロセス系又はプロセス運転拘束によって制限される。例えば、水素(H_2)流量は、水素供給から利用することができる最大流量並びに最小可能供給量(ゼロ)によって制限されることがある。ヘキセン(C_6)供給は、樹脂が粘着性にならないことを保証するべき上端で制限されることがある。同様に、ヘキセン供給は、反応器を凝縮(condensing)(ドライ(dry)に対して)モード運転で維持すべき下端で制限されることがある。前記のような気体流量に関する制限は、一般に、モデルによって決定されるが、直接の測定によって決めるこどもできる。

20

【0034】

転移の開始時に、反応器は一次ポリマー生成物の特性を有する多量の樹脂を含んでいる。生成中のポリマー物質のメルトインデックス(M.I.)又は他の樹脂流動特性を転移の間にわたり連続的にモニターしそして樹脂流動特性値と比較することができる。モニタリングは、当業者に公知の技術による直接測定により、又は気体組成、温度、触媒特性などに基づくモデルを使用することにより実施することができる。同様に、反応温度をモニターし目標温度と比較することができる。

30

【0035】

目標温度より高い温度／低い温度まで反応温度を上昇させ／低下させた後、そして気体組成が反応器中のポリマー全体の平均樹脂流動特性値(例えば、M.I.)を目標値に向かって移動させることに効果を示すにつれて、同様にして目標反応温度に向かって反応温度を移動させる。反応温度は、一般に、温度制御設定値を変化させることによって目標に向かって移動させる。反応温度は、所定のプロセス拘束及び格外樹脂を最少にしたいという要望に応じて適切に、徐々に又は迅速に目標温度に向かって移動させることができる。所望ならば、平均樹脂流動特性値が目標値の許容範囲内に入るまで、調節した気体組成及び反応温度を維持することができ、その後、目標反応温度に向かって反応温度を移動させることができる。次いで、必要に応じて、気体組成を調節して目標反応温度及び樹脂流量値の許容範囲に又はその近くに反応温度及び平均樹脂流動特性を維持することができる。反応温度を目標温度近くに調節して目標値又はその近くに平均樹脂流動特性値を維持することもできる。

40

【0036】

一次ポリマー生成物から、異なるメルトインデックス及び反応温度を有する二次（目標）ポリマー生成物への転移における重合プロセスのフローチャートを示す図1を参照しながら本発明の方法の一実施態様を記載する。

【0037】

反応器は、最初に、一次ポリマー生成物を生成する定常状態で運転する(10)。次いで、新しい式、例えば、反応ガス(水素／モノマー)比及び反応温度、を有する二次生成物への転移に対する決定を行う(12)。次いで、以下のプロセスを同時に実施すること

50

ができる。オペレーターは、触媒レベルを現下のレベルに維持し又は触媒供給量を増加させて(14)、望ましい生成速度を維持するか又は樹脂特性に影響を与えることができる。二次(目標)生成物を生成する反応温度を、一次生成物を生成する現下の反応温度と比較する(16)。

【0038】

一つの実施態様において、目標反応温度が低い場合には、目標温度より最大で約20低い温度まで、より典型的には、目標温度より約1~3低い温度まで反応温度を低下させる(18)。同時に、反応器中への1種類以上の気体の流量を変化させて気体組成を調節する。典型的なプロセスにおいて、水素の分圧を低下させて反応器中の水素濃度を減少させる。

10

【0039】

別の実施態様において、二次生成物の目標反応温度が一次生成物の反応温度より高い場合には、目標反応温度より最大で約20高い温度まで、より典型的には、目標温度より約1~3高い温度まで反応温度を上昇させる。同時に、反応器中への1種類以上の気体の流量を変化させて反応器中の気体組成を調節する。

【0040】

樹脂流動特性(例えば、M.I.)及び反応器条件の変化は転移の間にわたりモニターする。

【0041】

場合により、所望ならば、反応温度の上昇/低下後、しばらくの間反応温度を場合により(規定どおりに、目標反応温度より低く又は高く)維持して、望ましい樹脂流動特性を有するポリマーを生成しそして目標樹脂流動値の予定された許容範囲内まで平均樹脂流動特性値を移動させるように重合反応を強制することができる(20)。

20

【0042】

反応温度を目標温度近くに上昇させ又は低下させた後に、平均樹脂流量値が目標値に近づくにつれて、反応温度を目的又は目標反応温度まで移動させることができる(22)。その後、ポリマーを定常状態モード(24)で生成している間に、必要に応じて反応温度及びポリマーの樹脂流動特性を目標値に又はその近くに維持するように気体組成を調節しながら、必要に応じて目標温度近くに反応温度を移動させて樹脂特性を厳密に制御することができる。

30

【0043】

別の実施態様において、本発明の方法を用いて定常状態の製造の間にわたり格外樹脂を制御することができる。

【0044】

反応器中の不調は、1つ以上のプロセス変数及び/又は樹脂特性をモニターし、そしてプロセスのモデルに基づき推論上の計算を実施することができるコンピューター又は最新の(advanced)制御システムに信号を入力することにより検出することができる。典型的には、不調は、反応系における温度の有意な上昇を含んでいるが、異常な圧力値、反応体供給量における変動、不規則な触媒流、及び装置故障も含んでいることがある。不調又は障害は、樹脂が格外であることを示す、プロセス変数(例えば、床温度、気体組成)の値又は樹脂流動特性値(例えば、M.I.、密度)の望ましい中間設定値からの逸脱によって製造プロセスにおいて検出することができる。

40

【0045】

不調が生じた定常状態製造においては、本発明に従って目標反応温度より高いか又は低い温度まで反応温度を移動させ、そしてその変化を気体組成における変動と連携させることによって、樹脂を迅速に目標グレード規格に戻すことができる。本発明によれば、反応温度は、目標反応温度より少なくとも約0.5から最大で約20高いか又は低い温度まで、典型的には、約1~3高いか又は低い温度まで移動させる。調節した気体組成が目標樹脂流量値に向かって平均樹脂流動特性値を移動させることに効果を現すにつれて、目標反応温度に向かって反応温度を移動させる。所望ならば、長時間にわたり反応温度を

50

(規定どおりに、目標反応温度より低いか又は高い温度に)維持して目標樹脂流量値の許容範囲内まで平均樹脂流動特性値の移動を強制し、その後目標反応温度に向かって反応温度を移動させる。次いで、必要に応じて、気体組成を変化させて反応温度及び樹脂流動特性値を目標近くに維持することができる。温度を変化させて樹脂流量値を目標値に又はその近くに維持することもできる。

【0046】

本発明は、所望の樹脂特性に必要な反応温度及び気体組成を含む重合条件下におけるオレフィンの重合方法を提供する。本発明の方法において、以下の工程はコンピューター制御又は手動制御を用いて実施することができる。要素及び条件は、反応器運転、樹脂特性に不都合な影響を与えないように、又は反応器の物理的限界を破ることのないように選択する。10

【0047】

本発明方法は、下記の段階、すなわち、
 反応温度及び気体組成モル比について制限を設定し；
 望ましい樹脂流動特性を設定し；
 前記望ましい樹脂流動特性を生じるための望ましい反応温度及び気体組成を決定し；
 重合が進行するにつれての実際の樹脂流動特性を測定し；
 望ましい反応温度より低い(又は高い)温度まで反応温度を移動させて平均樹脂流動特性値を望ましい値に向かって動かすのに必要な反応温度の低下量(又は上昇量)を決定し；
 平均樹脂流動特性値を望ましい値に向かって動かすのに必要な気体組成モル比を決定し；
 前記モル比に必要な気体成分の量を決め；
 先行する段階を満たすのに必要な量で反応温度及び反応器中への気体流量を変化させ；
 気体組成が平均樹脂流量値を望ましい値に向かって動かしている間に反応温度を望ましい反応温度に向かって移動させ；そして
 生成されるポリマーの分析によって示されるように気体組成及び/又は反応温度を調節して望ましい樹脂特性を維持する
 段階を含んでいることができる。20

【0048】

望ましい反応温度より低い(又は高い)温度に反応温度を移動させて平均樹脂流動特性値を望ましい値に向かって動かすのに必要な反応温度の低下(又は上昇)の量は、流動床樹脂特性、格外物質の値、規格からの格外物質の程度などによって決定される。温度変化は、生成中のポリマーの樹脂流動特性に対して迅速な効果を与えるのに充分であることが好ましい。30

【0049】

実際の樹脂流動特性を移動させて平均樹脂流動特性値を望ましい値に向かって動かすのに必要な気体組成モル比の変化量は、反応器ガス抜き放出(reactor vent emission)の時間費用、格外生成に対する反応器動態(reactor dynamics)の応答性などによって決定される。気体のモル比は、時間当たりのモル数で表される或る気体の流量を時間当たりのモル数で表される第二の気体の流量で割ったものをいう。前記モル比の変化は、生成中のポリマーの樹脂流動特性に有力な効果をもたらすのに充分であることが好ましい。モル比に必要な気体成分の量は、望ましい樹脂特性によって決定される。気体の流量は、流動特性及び密度を含む望ましい樹脂特性に必要な適切な濃度を維持するように制御する。40

【0050】

コンピューターモデルを用いて、温度及び気体組成及びこれらパラメーター(変数)のそれぞれが平均樹脂流動特性値を移動させるのに必要な時間を予測し、そして前記パラメーターのそれぞれをどの程度移動させるのが好ましいかを決めることができる。

【0051】

転移又は連続製造のいずれにおいても、反応温度及び樹脂流動特性をモニターし、そし50

て温度制御設定値及び気体流量を変化させて重合反応が「格内(in grade)」物質を生成するように強制する、例えば、コンピューター制御系によって、監視及び修正を手動的に又は自動的に実施することができる。

【0052】

プロセス変数は、予測コンピューターモデル及び連携された制御方法を介して制御することができる。一方、反応温度及び気体流量に対する変化を制御するためにリアルタイムのプロセス測定値又はデータを用いて実行されるアルゴリズム1種類以上を含むデータベースとして反応器及びプロセスのコンピューターモデルを開発することができる。反応器の転移及び定常状態の運転特性のコンピューターモデルを形成する詳細は、技術及び数学的関係を含み、当業者の技術範囲内にある。

10

【0053】

生成中のポリマーのサンプルを取り出し、そして当技術分野で知られ用いられている技術に従ってメルトイインデックス(M.I.)値又は他の樹脂流動特性値について分析することができる。気体流量と連携させて反応温度を変化させることによって、モニターされる樹脂流動特性を調節することができるよう、アルゴリズムによって、モニターされた樹脂流動特性を反応温度と関係付けることができる。一次プロセス制御変数としての反応温度及び二次プロセス制御変数としての気体流量を操作する連携制御装置(coordinated controller)により本発明を実施することができる。市販のマイクロプロセッサーを用いてデータを処理しそして温度及び気体流量の制御に対して適切な信号を与えることができる。ポリマー組成物の分析された樹脂特性を反応温度と関連付けるように用いられる制御アルゴリズムは、マイクロプロセッサー・ベース制御装置内に配置することができる。多変数モジュラ制御装置及びシステム、例えば、参考までにその開示内容を本明細書中に引用する、U.S.P.5,191,521(ブロシロウ(Brosilow))に記載のものを用いて、相互接続制御装置を用いることによって複数のプロセス変数を制御することができる。

20

【0054】

本発明の方法は、攪拌又は流動床反応器中の連続気相重合反応用の反応器系、又は溶液重合プロセス用の反応器系に適用することができる。反応器系は、他の制御機構の中でも特に、反応温度及び反応器中への気体の流量を変化させる機構を含む。

【0055】

ポリマー樹脂を与えるための流動床プロセスは、典型的には、重合触媒の存在する反応条件下に、モノマー1種類以上を含有する気体流を連続的に流動床反応器に通すことによって実施する。流動床反応器系のパーツは、典型的には、容器、床、気体分配板(gas distribution plate)、入口管及び出口管、圧縮機(compressor)1つ以上、循環気体冷却器(cycle gas cooler)(熱交換器)1つ以上、及び生成物排出系を含む。典型的な流動床反応器及び手順は、例えば、参考までにその開示内容を本明細書中に引用する、U.S.P.6,384,157(ケイ(Cai)ら)、6,063,877(コシャン(Kocian)ら)、5,990,250(パリッシュ(Parrish)ら、床温度の制御)、5,844,054(サンプルズ(Samples)ら)、5,627,242(ヤコブソン(Jacobson)ら)、4,482,687(ノシャイ(Noshay)ら)及び4,302,565(ゴイク(Goeke)ら)に記載されている。

30

【0056】

流動床プロセスにおいて、オレフィンポリマーの生成物組成は、流動床に導入するモノマーのモル比を変化させることによって変えることができる。床レベルは重合と共に増加していくので、樹脂生成物を連続的に顆粒又は粒子状で反応器から排出する。未反応モノマーの気体流を連続的に反応器から回収し、そして再循環流に加えられる組成(make-up)モノマー、及び所望ならば、調節剤(modifier)及び/又は不活性キャリヤーガスと一緒に反応器中に再循環させる。重合の間にわたり、床は、生成されたポリマー粒子、成長中のポリマー粒子、及び重合によって流動化された触媒粒子、及び粒子を分離させそして流体として作用させるのに充分な流量又は速度で導入される調節気体成分を含む。触媒供給速度を調節することによって生成速度を或る程度制御することができる。水素/モノマーのモル比又は他の反応体濃度(例えば、コモノマー供給量、連鎖停止剤供給量、例えば、

40

50

水素又は毒(poison)、例えば、酸素)を調節して平均分子量を制御することができる。

【0057】

流動床中の気体状及び液状反応体を含む反応体、触媒、及び樹脂の混合物滞留時間は、通常、約1～約12時間であり、そして流動床反応器中の全圧は、通常、約100～約600psi(平方インチ当たりポンド)である。第一(primary)オレフィンの分圧は、望ましいポリマーの量に従って設定される。全圧の残りは、第一オレフィン以外のオレフィン及び/又は不活性ガス、例えば、窒素及び不活性炭化水素によって与えられる。反応器内の温度は、通常、約10～約130の範囲にある。

【0058】

攪拌槽反応は、典型的には、2相(気体/固体)攪拌床の、逆混合(back mixed)反応器を用いて実施する。典型的な攪拌槽反応器は、例えば、U.S.P.5,844,054(サンプルズ(Samples)ら)に記載されており、その開示内容は、参照として本明細書に組み込まれる。一般に、垂直円筒室内の中央軸上に水平に取り付けられた4つの「プラウ(plow)」のセットが回転して反応器内の粒子を機械的に流動化させ続ける。反応器上の垂直円筒頂部に脱着体(disengager)容器を取り付ける。気体組成が全体にわたって均質となるようにプロアーチ介して反応器及び脱着体の両方を通して気体を連続的に再循環させる。使用する反応器圧力は、典型的には、約300～約450psigの範囲内にある。モノマー及び水素(分子量制御用)の分圧は、典型的には、約150～300psigである。ガスクロマトグラフ分析器によって時間間隔をもって気体組成を測定することができる。典型的には、冷却グリコールの外部ジャケットによって反応器を冷却して約10～約110の反応器温度を維持する。触媒前駆物質は、ドライで又はスラリーで供給することができる。典型的には、重合が進行している間に顆粒ポリマーを回収する連続モードで反応器を運転する。

【0059】

流動床反応器又は攪拌槽反応器における典型的な運転は、反応器に充填されるモノマー及び望ましい気体組成が達成されるまで調節される供給をもって開始する。反応器中に存在する毒を全て掃去するために触媒供給を始める前に助触媒の初期充填量を添加する。触媒供給を開始した後、気体濃度及び比率を維持するのに充分なモノマーを反応器に添加する。助触媒の供給速度は、触媒の供給速度に比例して維持する。始動時の床を用いて、運転の初期部分の間に触媒の攪拌及び分散を促進することができる。望ましいバッチ重量が生成された後、反応器をガス抜きし、そして窒素により樹脂からモノマーをバージする。次いで、他の触媒失活測定が指定されていない限りは、大気に開放されたボックス内にバッチを排出する。

【0060】

溶液重合法を実施するための通常の系は、シングルループ反応器(single loop reactor)又はデュアルループ反応器(dual loop reactor)を含む。フローループ再循環反応器(flow loop recycling reactor)は、例えば、U.S.P.5,977,251及びWO97/36942(カオ(Kao)ら、ザ・ダウ・ケミカル社に対して)に記載されており、それらの開示内容は参照として本明細書に組み込まれる。フローループ反応器は、モノマー入口、触媒入口、溶媒入口、及び生成物出口、及び、例えば、追加の入口、スタティックミキサー(static mixer)、再循環ライン、及び精製床(purification bed)を含む他の機能を含む。ポンプは、反応体物質及びポリマーにフローループを動きまわらせる。

【0061】

前記系において、モノマー/コモノマー及び連鎖停止剤を、溶媒入口を通じて運ばれる溶媒中にフローさせ、次いで、モノマー入口でフローループ反応器中に導入することができる。触媒及び助触媒を混合して、触媒溶液、該溶液中に懸濁させた固体の活性化触媒との混合物、又は担体粒子(support particle)と溶媒媒体中に懸濁させた吸収触媒(absorbed catalyst)とのスラリーを形成し、これを触媒入口からフローループ中に注入し又はフローさせる。ポリマーはポリマー出口を通して反応器からフローさせる。連続系において、反応流フロー中の物質の一部は連続的に生成物出口を通過してループを通じて戻る。

【0062】

生成されるポリマーは、ポリオレフィン、例えば、エチレン系及び／又はアセチレン系不飽和モノマーのホモポリマー又はコポリマーであることができる。前記モノマーは、特に、限定的でなく、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-オクテン、1-ノネン、1-ウンドセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントラデセンを含む、C₂～C₂₀オレフィンモノマーを含んでいる。他のモノマーとして、スチレン、C₁～C₄アルキル置換スチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルベンゾシクロブテン、ジエン、例えば、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペニタジエン、エチリデンノルボルネン、1,7-オクタジエン及び1,9-デカジエン、及びシクロアルケン、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン及びシクロオクテンを挙げることができる。

10

【0063】

種々のオレフィン重合反応器を用いそして広範囲のポリマー生成物を生成するように調節することができる。本発明により生成することができる典型的なポリマーとして、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びC₃～C₁₂オレフィンのホモポリマー及びコポリマー；エチレンと、C₃～C₁₂オレフィン少なくとも1種類と、ジエン、例えば、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー(E P D M)とのターポリマー；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン；及び他のゴムを挙げができる。一般に、所定の反応器系によって製造されるポリマー生成物は、異なる比率及び異なる温度であるが同じ反応体を用いる。ポリマー生成物はそれぞれ、多くの異なる樹脂特性、又はグレードで製造することができる。ポリマー生成物の各グレードは、その特性、例えば、密度及びメルトイソデックスについて狭い範囲を有する。

20

【0064】

反応器を用いて、限定的でなく均質ポリマー(homogeneous polymer)、不均質ポリマー(heterogeneous polymer)、実質的線状(substantially linear)ポリマー、実質的ランダムエチレン／スチレン共重合体、及びオレフィンベースのエラストマーを含む種々のポリマー型を製造することができる。

20

【0065】

均質線状エチレンポリマーは、参照として本明細書に組み込まれるエルストン(Elston)に対するU S P 3,645,992に例示された、チーグラー型触媒、例えば、ジルコニアム及びバナジウム触媒系を用いて通常の重合法により製造することができる。それぞれ参照として本明細書に組み込まれる、イーウィン(Ewen)らに対するU S P 4,937,299、及びツツイ(Tsutsui)らに対するU S P 5,218,071は、均質線状エチレンポリマーの製造に対して、メタロセン触媒、例えば、ジルコニアム及びハフニウムに基づく触媒系の使用を開示している。均質線状エチレンポリマーは、典型的には、約2の分子量分布M_w/M_nを有することを特徴としている。均質線状エチレンポリマーの市販例として、タフマー(Tafmer)(商標)樹脂として三井石油化学工業(Mitsui Petrochemical Industries)によって及びイグザクト(Exact)(商標)樹脂としてエクソン・ケミカル社(Exxon Chemical Company)によって販売されているものを挙げることができる。

30

【0066】

不均質線状エチレンポリマーは、ダウレックス(Dowlex)(商標)L L D P E樹脂及びアッテン(Attane)(商標)U L D P E樹脂として、ザ・ダウ・ケミカル社から入手することができる。不均質エチレンポリマーは、典型的には、3.5～4.1の範囲の分子量分布M_w/M_nを有することを特徴としている。不均質枝分れエチレンポリマーは、種々のエチレン対コモノマーモル比、及び約30%未満の短鎖枝分れ分布インデックス(short chain branching distribution index)(S C B D I)、を有する共重合体分子の混合物として特徴付けられる。不均質ポリマーは複数の溶融(melting)ピークも有している(すなわち、少なくとも2つの別個の溶融ピークを示す)。全ての公知の不均質に枝分れしたエチレンポリマーは線状でありそして測定すること又は論証することができる長鎖の枝分れを有していない。不均質線状エチレンポリマーは、チーグラー・ナッタ触媒の存在下

40

50

にエチレンと任意の(optional) オレフィンコモノマー 1 種類以上との溶液重合、スラリー重合又は気相重合を介して、例えば、参照として本明細書に組み込まれる U S P 4 , 0 7 6 , 6 9 8 (アンダーソン(Anderson)ら) 及び 5 , 2 3 1 , 1 5 1 (スペンサー(Spencer)ら) に開示された方法によって製造することができる。チーグラー・ナッタ型重合法は、例えば、U S P 4 , 3 1 4 , 9 1 2 (ローリー, ジュニア(Lowery,Jr.)ら)、4 , 6 1 2 , 3 0 0 (コールマン, III(Coleman,III)ら)、5 , 8 6 9 , 5 7 5 及び 5 , 8 4 4 , 0 4 5 (カルタマー(Kolthammer)ら) 及び 5 , 2 3 1 , 1 5 1 (スペンサー(Spencer)ら) (全てザ・ダウ・ケミカル社に対するもの) にも記載されており、これらの開示内容は、参照として本明細書に組み込まれる。

【 0 0 6 7 】

実質的線状エチレンポリマー (S L E P) は、長鎖の枝分れを有する均質ポリマーであり、そして例えば、U S P 5 , 2 7 2 , 2 3 6 , 5 , 2 7 8 , 2 7 2 , 5 , 6 6 5 , 8 0 0 及び 5 , 7 8 3 , 6 3 8 (レイ(Lai)ら、ダウ・ケミカルに対して) に記載されており、これらの開示内容は参照として明細書に本明細書に組み込まれる。用語「実質的線状」は、均質なコモノマー導入(incorporation)に起因する短鎖枝に加えて、ポリマー主鎖が長鎖枝平均 0 . 0 1 ~ 3 個 / 炭素原子 1 0 0 0 個で置換されているように、エチレンポリマーが長鎖枝を有していることを意味する。S L E P に対するメルトイインデックスは、通常、少なくとも約 0 . 1 グラム / 1 0 分 (g / 1 0 分) ~ 約 1 0 0 g / 1 0 分までである。S L E P はインサイト(Insite) (商標) プロセス・アンド・キャタリスト・テクノロジー(Process and Catalyst Technology)によって製造されており、そしてザ・ダウ・ケミカル社からアフィニティ(Affinity) (商標) ポリオレフィンプラスチマーとして及びデュポン・ダウ・エラストマーズ(DuPont Dow Elastomers), L L C からエンゲージ(Engage) (商標) ポリオレフィンエラストマーとして入手することができる。S L E P は、例えば、参照として本明細書に組み込まれる、ヨーロッパ特許出願 4 1 6 , 8 1 5 - A、U S P 5 , 1 3 2 , 3 8 0 , 5 , 1 8 9 , 1 9 2 , 5 , 3 7 4 , 6 9 6 , 5 , 4 5 3 , 4 1 0 , 5 , 4 7 0 , 9 9 3 , 5 , 4 9 4 , 8 7 4 及び 5 , 5 3 2 , 3 9 4 に開示のように、拘束幾何触媒 (constrained geometry catalyst) の存在下に連続法によってエチレンと任意の オレフィンコモノマー 1 種類以上との溶液重合、スラリー重合、又は気相重合、好ましくは、溶液相(solution phase)重合を介して製造することができる。

【 0 0 6 8 】

実質的ランダム共重合体は、 オレフィン (複数種含む) をビニル又はビニリデン芳香族モノマー (複数種含む) 及び / 又はヒンダード(hindered)脂肪族又は脂環式ビニル又はビニリデンモノマー (複数種含む) と重合することによって製造することができる。実質的ランダム共重合体は、例えば、参照としてその開示内容が本明細書に組み込まれる、U S P 6 , 2 1 1 , 3 0 2 (ホ(Ho)ら)、6 , 1 9 0 , 7 6 8 (ターレイ(Turley)ら)、6 , 1 5 6 , 8 4 2 (ホエニー(Hoenig)ら)、及び 6 , 1 1 1 , 0 2 0 (オリアニ(Oriani)ら) に記載されている。実質的ランダム共重合体の製造は、種々の助触媒と組み合わせた 1 種類以上のメタロセン又は拘束幾何触媒の存在下に重合性モノマーの混合物を重合することを含む。稼動条件は、大気圧 ~ 3 0 0 0 気圧までの圧力及び - 3 0 ~ 2 0 0 までの温度を含む。共重合体を製造するために適切な触媒及び方法の例は、参照としてその開示内容が本明細書に組み込まれる、E P 0 , 4 1 6 , 8 1 5 (B 1) 及び U S P 5 , 7 0 3 , 1 8 7 (タイマーズ(Timmers)) に記載されている。

【 0 0 6 9 】

オレフィンベースのエラストマーの例は、エチレン - プロピレンジエンモノマー (E D P M) から製造されるター・ポリマーである。E P M ポリマーの製造方法は、参照としてその開示内容が本明細書に組み込まれる、U S P 3 , 3 4 1 , 5 0 3 (ペイジ(Paige)ら、ユニロイヤル社(Uniroyal, Inc.)) に記載されている。E D P M を製造するための典型的な触媒系は、バナジウム化合物、例えば、オキシ三塩化バナジウム又は四塩化バナジウム、典型的にはオルガノアルミニウム化合物である助触媒、及び活性剤、例えば、ニトロプロパン及びキノンを含む。

10

20

30

40

50

【0070】

前記ポリマーを製造するのに通常用いられる任意の触媒は、本発明の方法において重合に用いることができる。該触媒は、フィリップス触媒、チーグラー触媒、遷移金属、例えば、バナジウム、クロム、チタンを含有するチーグラー・ナッタ触媒、及びメタロセンを含んでいることができる。当業者に公知の有効なメタロセン触媒の例は、例えば、参照としてその開示内容が本明細書に組み込まれる、U.S.P. 5,455,366 (ロールマン(Rohrmann))、5,329,033 (スパレック(Spaleck)ら)、5,317,036 (ブライディ(Brady)ら)、5,145,819 (ウィンター(Winter)ら)及び5,106,806 (ジョブ(Job))に開示されている。

【0071】

均質エチレン共重合体の製造に用いられる均質触媒は、チタン錯体を含む、拘束幾何金属錯体 (CGC触媒)と当業界で呼ばれるモノシクロペンタジエニル遷移金属錯体を基剤としたメタロセン種を含んでいる。有用なメタロセン種は、参照としてその開示内容が本明細書に組み込まれる、何れもザ・ダウ・ケミカル社に対しての、U.S.P. 5,869,575 及び 5,844,045 (カルタマー(Kolthammer)ら)、5,783,638、5,665,800、5,278,272 及び 5,272,236 (レイ(Lai)ら)、5,703,187 (タイマーズ(Timmers))、及び 5,677,383 (チャム(Chum)ら)に開示されている拘束幾何金属錯体を含む。

【0072】

用いることができる不均質触媒は、典型的なチーグラー型触媒を含む。不均質触媒は、支持された(supported)遷移金属化合物 (例えば、チタン化合物又はチタン化合物とバナジウム化合物との組み合わせ) 及び助触媒 / 活性剤を含む。前記触媒の例は、参照としてその開示内容が本明細書に組み込まれる、何れもザ・ダウ・ケミカル社に対しての、U.S.P. 5,231,151 (スペンサー(Spencer)ら)、4,612,300 (コールマン(Coleman, III))、4,547,475 (グラス(Glass)ら)、4,314,912 (ローリー, ジュニア(Lowery,Jr.)ら) 及び 4,076,698 (アンダーソン(Anderson)ら) に記載されている。

【0073】

クロム基剤触媒の例は、例えば、参照としてその開示内容が本明細書に組み込まれる、U.S.P. 4,540,755 (メイヒュー(Mayhew)ら)、4,619,980 (マクダニエル(McDaniel))、4,668,838 (ブリッグス(Briggs))、4,735,931 (マクダニエル)、5,066,736 (デュメイン(Dumain)ら)、5,244,987 (バーナード(Bernard)ら)、5,115,068 (ベイリー(Bailey)ら)、5,137,994 (グード(Goode)ら)、5,473,027 (バチエラー(Batchelor)ら) 及び 4,804,714 (オリヴォ(Olivio)) に記載されている。クロム基剤触媒は、他のフルオリド及びチタン変性クロム触媒及びクロム酸シリルを含む。クロム基剤触媒系においては、酸素を用いて、設定した酸素対オレフィンモル比及び触媒供給速度で、生成速度及び樹脂特性、とりわけ、樹脂の流動特性、典型的には、メルトイインデックス又はフローインデックスを調節して望ましい樹脂特性及び望ましい生成速度を達成することができる。

【0074】

樹脂中に練込むことができる通常の添加剤として、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、光増感剤、顔料、染料、核剤、充填剤、スリップ剤、難燃剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、安定剤、煤煙防止剤(smoke inhibitor)、粘度制御剤(viscosity control agent)、及び架橋剤、触媒、及びブースター、粘着付与剤、及び粘着防止剤を挙げることができる。

【0075】

通常のオレフィン成形加工技術を用いてオレフィンポリマー生成物から種々の製品を製造することができる。射出成形物、吹込成形物、回転成形物、電線被覆、管及び管材料(piping and tubing)、及びフィルムに用いることができる幅広い種類の樹脂を製造することができる。有用な製品として、フィルム、例えば、キャスト型、インフレート(blown)

10

20

30

40

50

型及び押出被覆型のフィルム；纖維、例えば、ステープルファイバー、スパンボンド(spinbonded)ファイバー、又はメルトブローン(melt blown)ファイバー系(例えば、U.S.P.4,340,563(アペル(Appel)ら、キンバーリー・クラーク(Kimberly-Clark)に対して);4,663,220(ウィスネスキ(Wisneski)ら、キンバリー・クラークに対して);4,668,566(ブラウン(Braun)、キンバリー・クラークに対して);又は、4,322,027(レバ(Reba)、クラウン・ツェラーバッハ(Crown Zellerbach)に対して)に開示された系を用いて)；及びゲルスパンファイバー(gel spun fiber)系(例えば、U.S.P.4,413,110(カヴェシュ(Kavesh)ら、アライド社(Allied Corporation)に対して)に開示された系、織布及び不織布の両方、例えば、スパンレース(spunlace)布(U.S.P.3,485,706(エヴァンス(Evans))に開示)、又は例えば、これらの纖維と他の纖維、例えば、P.E.T又は綿とのブレンド、を含む前記纖維から製造される構造物；及び成形品、例えば、射出成形法、吹込成形法、又は回転成形法を用いて製造される製品を挙げることができる。本明細書に記載のポリマー生成物は、電線及びケーブル被覆作業、収縮フィルム用途に並びに真空成形運転のシート押出においても有用である。均質に枝分れした実質的に線状のエチレン／オレフィン共重合体少なくとも1種類及び不均質に枝分れしたエチレンポリマー少なくとも1種類を含むエチレンポリマーブレンドから製造される二次加工品は、シャム(Chum)らによってU.S.P.5,677,383に記載されている。オレフィンポリマーを含む組成物は、ポリオレフィン加工の当業者に周知である、通常のポリオレフィン加工技術を用いて前記のような二次加工品に成形することができる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0076】

下記の実施例は、本発明の方法及び系を例示するものである。

【0077】

実施例1 ポリエチレン生成

本例は、反応温度を目標値より低い温度まで変化させそして気相組成を変える本発明の方法を如何に用いて短縮された転移時間で或るポリマーの生成を別のポリマーの生成に迅速に移動させることができるかを示すものである。

【0078】

コンピューターモデルを実行して、気相ポリエチレン(P.E.)流動床反応器中でエチレンヒキセンとの間の気相重合反応により生成されるポリエチレンの床平均メルトイントインデックス(M.I.)の変化をシミュレートした。

【0079】

実際のプラント運転をシミュレートするために一組の反応条件を選定した。

【0080】

初期反応条件：

生成速度(平均)：60,000ポンド/時

生成物密度：0.926±0.001 g/cm³

メルトイントインデックス：37±2 g/10分

H₂ 分圧 = 55 psi

C₂ 分圧 = 120 psi

C₆ 分圧 = 16 psi

H₂ / C₂ モル気相比 = 0.46

C₆ / C₂ モル気相比 = 0.13

床温度 = 104 ± 1.5

触媒：チタン基剤触媒

【0081】

目標反応条件：

生成速度(平均)：60,000ポンド/時

生成物密度：0.926±0.001 g/cm³

メルトイントレックス : 20 ± 2 g / 10 分

H_2 分圧 = 47 psi

C_2 分圧 = 120 psi

C_6 分圧 = 19 psi

H_2 / C_2 モル気相比 = 0.39

C_6 / C_2 モル気相比 = 0.16

床温度 = 98 ± 1.5

触媒 : チタン基剤触媒

【0082】

シミュレートした転移は、初期生成物から目標生成物へ下記の変化、すなわち、10

メルトイントレックス : 17 ± 2 g / 10 分 (46%) の減少

密度 : 变化なし

反応温度 : 6 の低下

を伴って開始した。

【0083】

反応器中の触媒は、一定の床レベルに維持した。転移時間を通じて、35 ~ 22 g / 10 分の間のメルトイントレックスを有する樹脂は格外であるとみなした。

【0084】

転移の開始時に、反応温度を、最終目標温度値（すなわち、98 に設定）より 1.5 低い温度まで移動させた。 H_2 及び C_6 流量を調節して、 H_2 / C_2 モル気相比及び C_6 / C_2 モル気相比を目標樹脂条件まで移動させた。水素分圧を、55 psi から 47 psi まで低下させた。エチレン (C_2) 分圧は 120 psi に維持し、そしてヘキセン (C_6) 分圧は 16 psi から 19 psi に上げた。20

【0085】

2 : 24 時間後、床平均メルトイントレックスは 22 g / 10 分であり、これは目標グレードのメルトイントレックス（すなわち、20 g / 10 分）の許容範囲内（すなわち、2 g / 10 分以内）であった。この間、MI が目標値に向かって移動するにつれて床温度を徐々に目標反応温度 98 に移動させた。

【0086】

図 2 は、反応器中の樹脂全体の床平均メルトイントレックスに対して目標温度より低い温度まで反応器温度を下げるこの動態を示すコンピューターシミュレーションの結果を示している。目標生成物に対する初期メルトイントレックス 37 g / 10 分からメルトイントレックス 20 g / 10 分への樹脂の規格値の変化を、実線30

【数1】

(1)

により表示する。

【0087】

転移の開始時に、樹脂流動特性（メルトイントレックス）を迅速に目標値まで動かすために、最初に、目標樹脂の目標温度より 1.5 低い温度である 96.5 まで床温度を移動させた。平均樹脂メルトイントレックスが目標値に近づくにつれて、温度も目標温度に向かって上昇した。40

【0088】

破線 (---) は、床温度を 104 から 96.5 まで移動させ (98 の目標温度を - 1.5 だけ過ぎる) そして反応器中への水素流を止めたときに現下に生成された樹脂のメルトイントレックスを表している。比較として、点線 (· · ·) は、現下に生成された樹脂の平均メルトイントレックス値への、反応温度の対応する低下なしに水素流を止めるだけの効果を示している。50

【0089】

転移時間にわたる反応器中の樹脂の床平均メルトイントックスは、傾斜の点 / 破線 (- · · · -) によって表す。この線は、樹脂の平均メルトイントックスの 37 g / 10 分から、2 : 24 時間にわたる目標メルトイントックス（すなわち、20 g / 10 分）の範囲 2 g / 10 分内の許容範囲内にある 22 g / 10 分までの低下を示している。

【0090】

格外樹脂約 150,000 ポンドが、2 : 24 時間の転移時間の間に生成された。

【0091】

比較として、床温度を目標温度値まで徐々に低下させるが目標反応温度を過ぎるまでは低下させない常法のシミュレーションにおいては、格内（二次）ポリマーの生成への転移時間は長時間続き、そして格外樹脂約 200,000 ポンドを生じた。

10

【0092】

本発明による方法のシミュレーションは、常法に対して格外生成の 25 % 低減を示した。

【0093】

図 3 は、反応器中の樹脂の床平均密度に関する、目標温度より低い温度まで床温度を迅速に変化させた際の動態を示している。初期密度値 0.926 g / cm³ から目標生成物に対する 0.92 g / cm³ への樹脂の規格の変化を実線

【数2】

20

(1)

により表示する。

【0094】

転移時間にわたる反応器内の樹脂の床平均密度は、傾斜の点 / 破線 (- · · · -) によって表す。破線 (- - -) は、反応器中への水素流を止めると共に床温度を移動させて目標床温度を -1.5 だけ過ぎたときに現下に生成されている樹脂の密度に対応する。点線 (· · ·) は、反応器中への水素の流れだけを止めたときの現下の樹脂密度を示している。線の重なりは、最初に床温度を目標より低い温度まで低下させることができ、該床平均密度を目的値まで強制するために床平均密度に有意な影響を及ぼさなかったことを示している。

30

【0095】

上述した例は、反応ガス（水素）濃度の変化と連携させて、目標温度より低い温度まで反応温度を低下させる本発明の方法が、生成される格外樹脂を有意に低減することを示している。床平均樹脂メルトイントックス 35 g / 10 分から 22 g / 10 分までの移行時間の間に生成された格外樹脂の転移容量は、常法により生成された 200,000 ポンドから本発明の方法によって生成された 150,000 ポンドへの低減を示し、これは格外樹脂の容量の 25 % 低減であった。

40

【0096】

実施例 2 ポリエチレン生成：組成変化の動態

実施例 2 のシミュレーションは、実施例 1 と同様であるが、転移時間にわたり反応器中の反応ガスの流量を変化させた際の動態を詳述する。

【0097】

図 4 は、反応器中への水素 (H₂) の流量を変化させた際の動態を示している。実線 () は、水素 / エチレン (H₂ / C₂) モル比 0.46 から 0.36 への規格の変化を示している。点 / 破線 (- · · · -) は、反応器中の実際の H₂ / C₂ モル比を示している。結果は、目標の H₂ / C₂ モル比を達成するために反応器中の水素量を低減するのに遅れ時間が約 45 分間あることを示している。

50

【0098】

図5は、反応器中へのヘキセン(C_6)の流量を変化させた際の動態を示している。実線

【数3】

(7)

は、ヘキセン／エチレン(C_6/C_2)0.13から0.165への規格の変化を示している。点／破線(---)は、反応器中の実際の C_6/C_2 モル比を示している。結果は、目標の C_6/C_2 モル比を達成するために反応器中のヘキセン量を増加するのに遅れ時間が約1時間あることを示している。

10

【0099】

実施例3 ポリエチレン生成：温度変化の動態

実施例3のシミュレーションは、実施例1と同様であるが、転移時間にわたり反応温度を変化させた際の動態を詳述する。

【0100】

図6は、床温度を調節した際の動態及び実際の温度応答を示している。実線

【数4】

(7)

20

は、床温度104から98への設定値の変化を示している。転移の開始時に、樹脂流動特性(メルトインデックス)を目標値まで迅速に動かすために、破線(--)で示すように、最初に床温度を、二次樹脂の目標温度より1.5低い温度である96.5まで低下させた。平均樹脂メルトインデックスが目標値に近づくにつれて温度は徐々に目標温度である98に向かって上昇した(破線---)。点／破線(---)は、実際の反応器温度の読み取り値を示している。

30

【0101】

法令に則り、構造的及び方法的(methodical)特徴に関して多少なりとも具体的に言語で本発明を記載してきた。しかしながら、本明細書に開示の手段は本発明を実施するための好ましい形態を含むものであるので、示され及び記載された特定の特徴に本発明が限定されるものではないことを理解されたい。従って、本発明は、均等論に従って適切に解釈される適正な特許請求の範囲内で任意のその形態又は変形において権利主張するものである。本明細書を通して引用した特許及び他の文献の開示内容は参照として本明細書に組み込まれるものとする。

30

【図面の簡単な説明】

【0102】

【図1】一次樹脂生成物から二次樹脂生成物への転移を制御する本発明の方法の実施態様を示すフローチャートである。

40

【図2】平均床メルトインデックス(M.I.)値を迅速に調節するための水素濃度の変化と連携させた反応温度の変化の効果を表すグラフである。

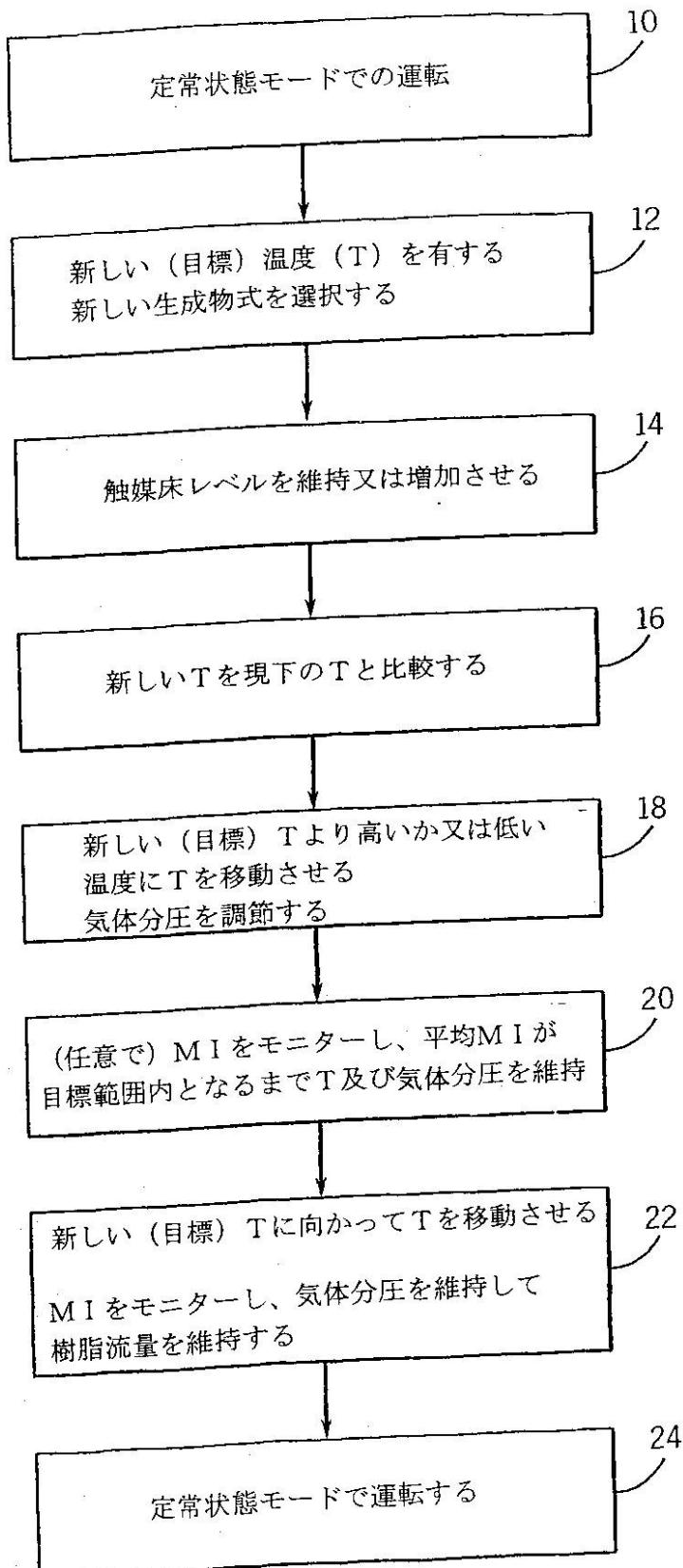
【図3】床平均密度値に対する、水素濃度の変化と連携させた反応温度の変化の効果を表すグラフである。

【図4】気相重合反応における水素濃度の変化の動態を表すグラフである。

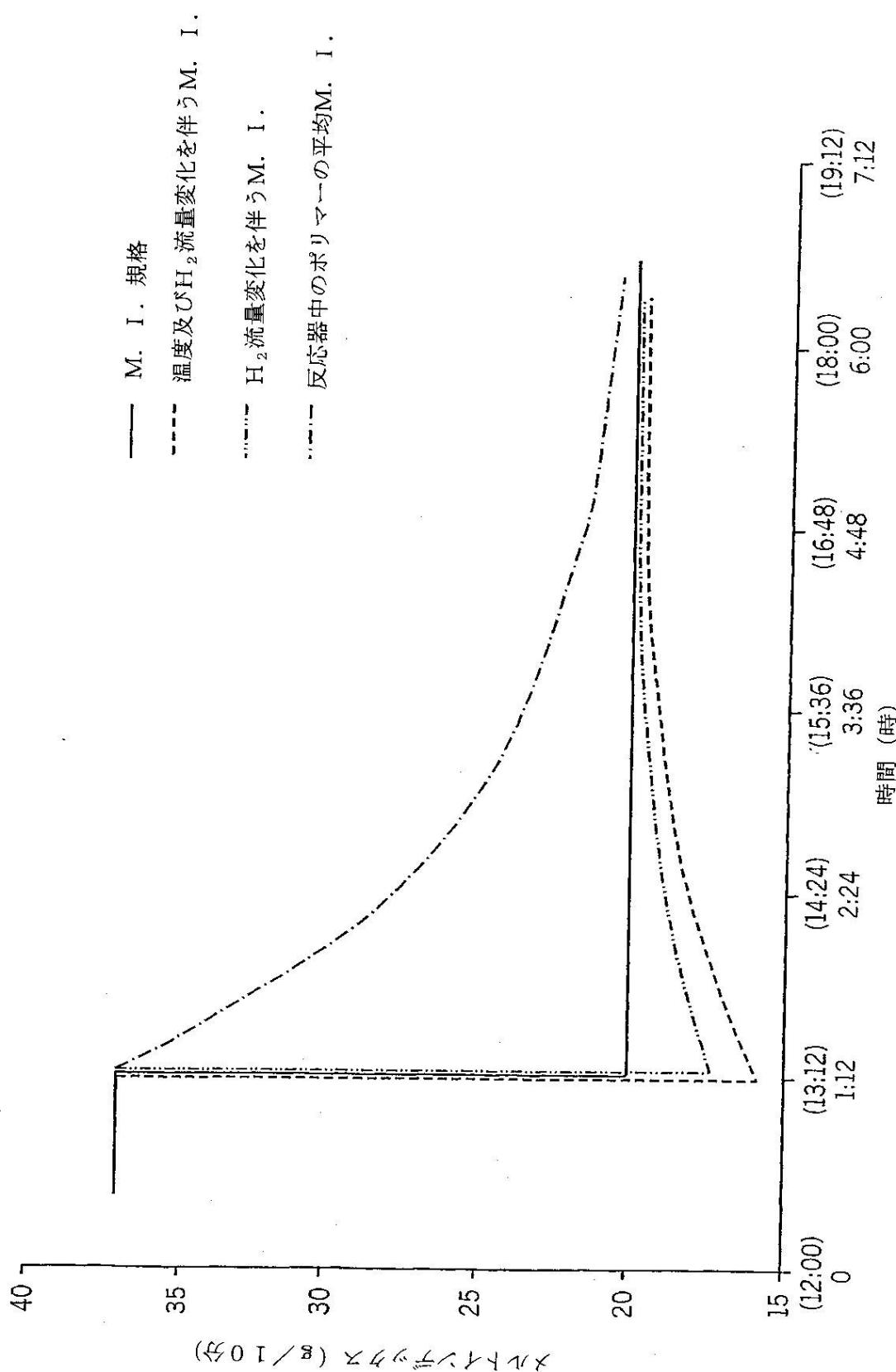
【図5】気相重合反応におけるヘキセン／エチレン比を変化させた際の動態を表すグラフである。

【図6】目標値に向かって戻っていく気相重合反応における床反応温度の動態を表すグラフである。

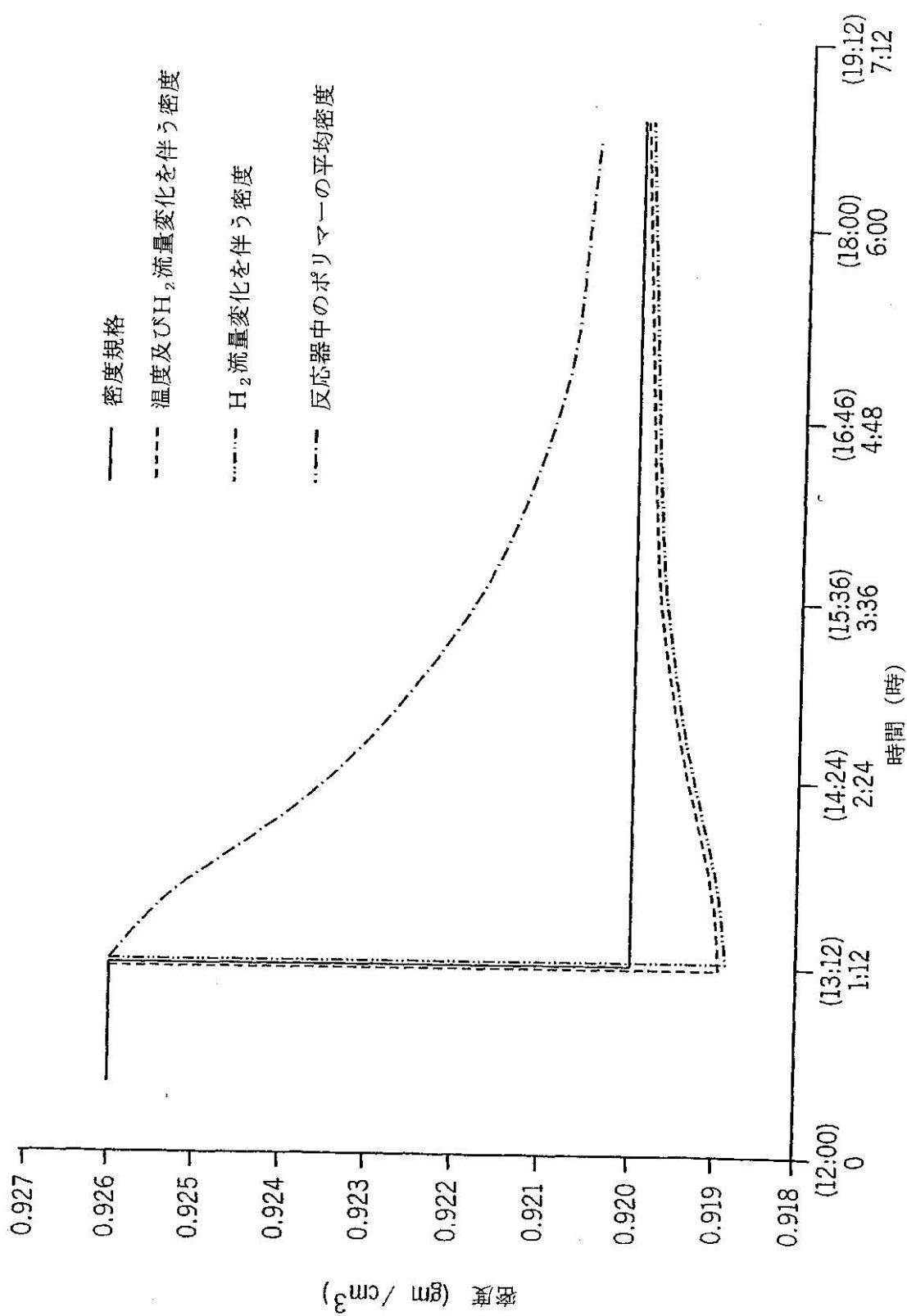
【図1】



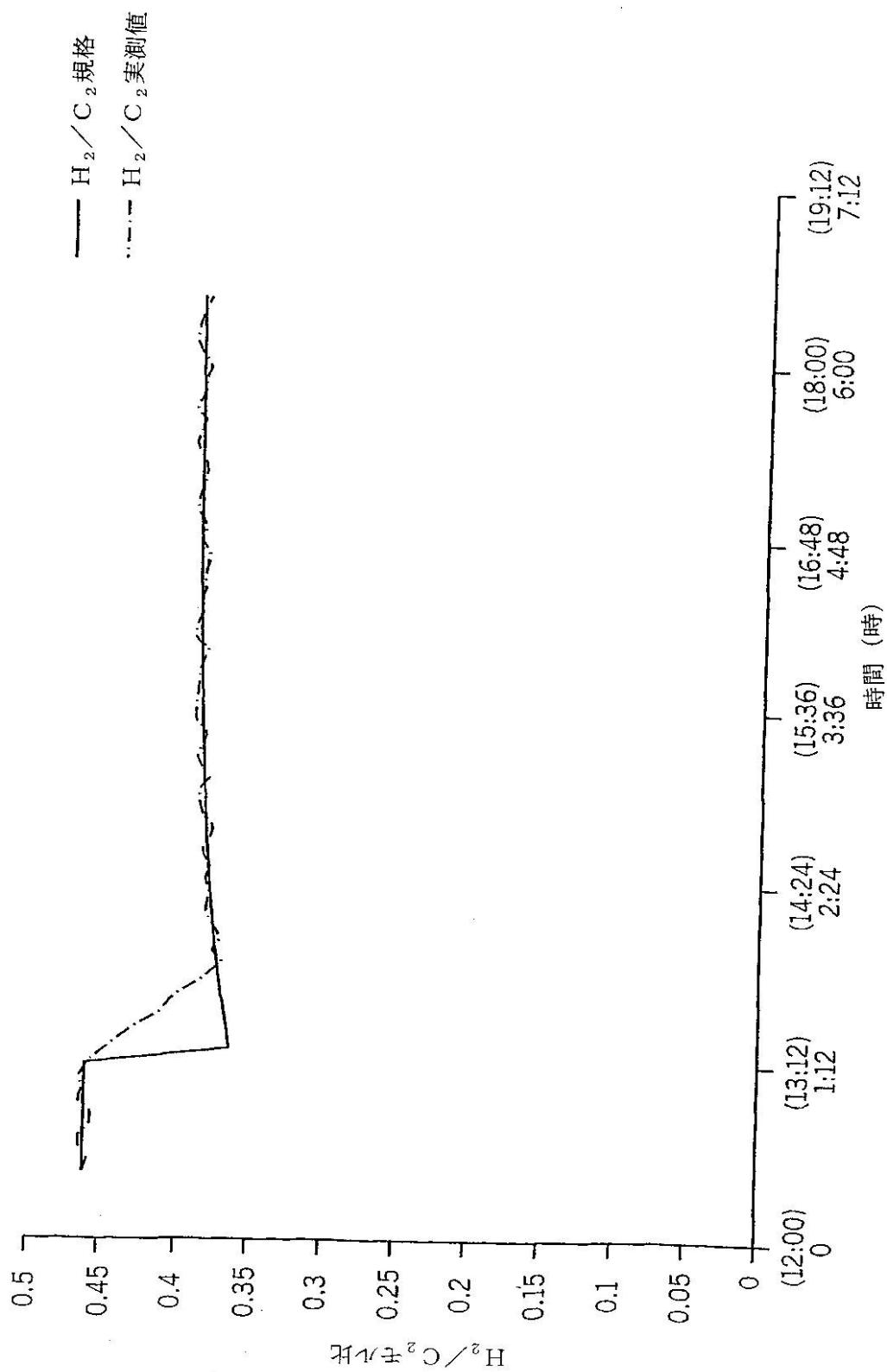
【図2】



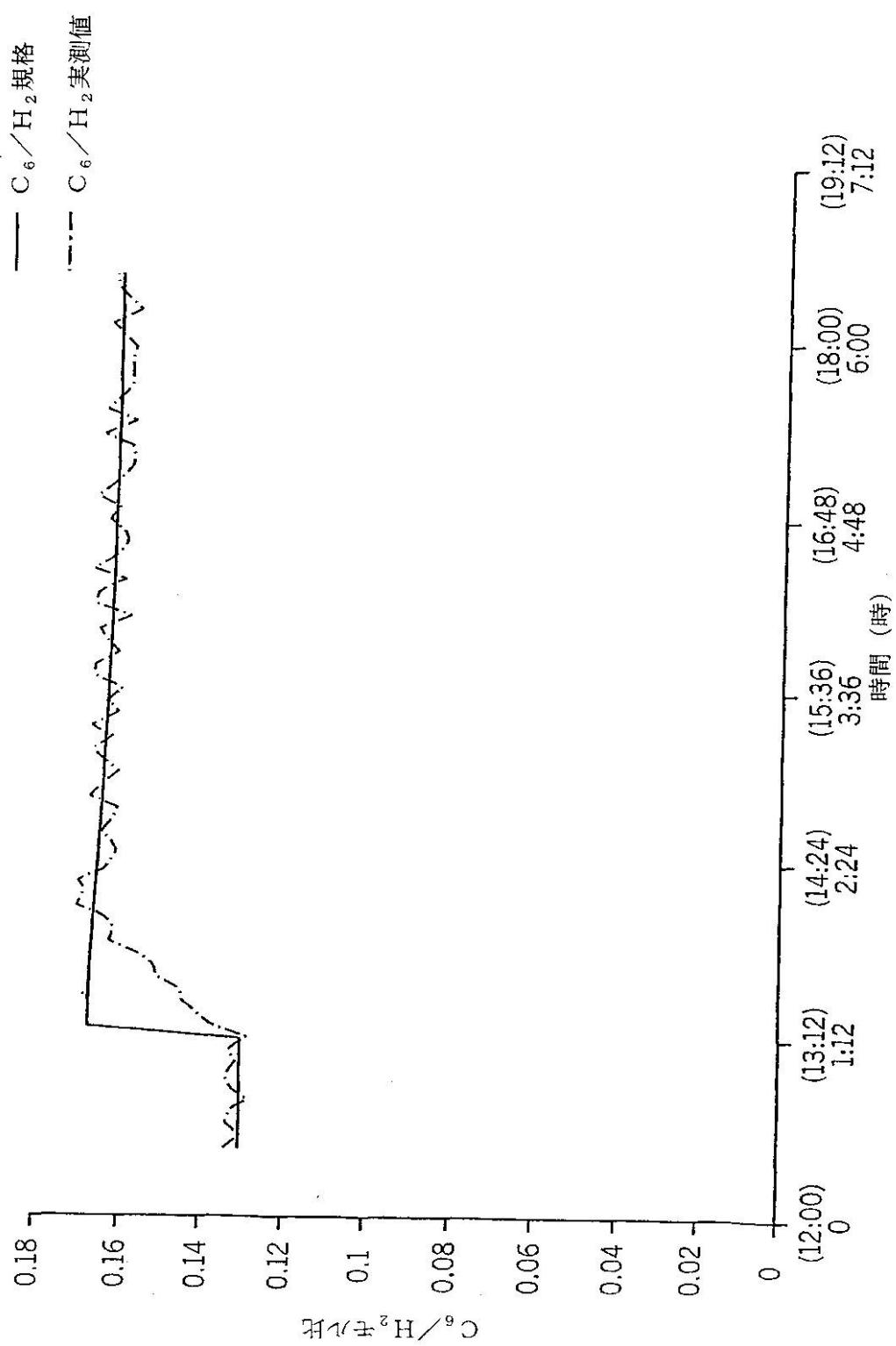
【図3】



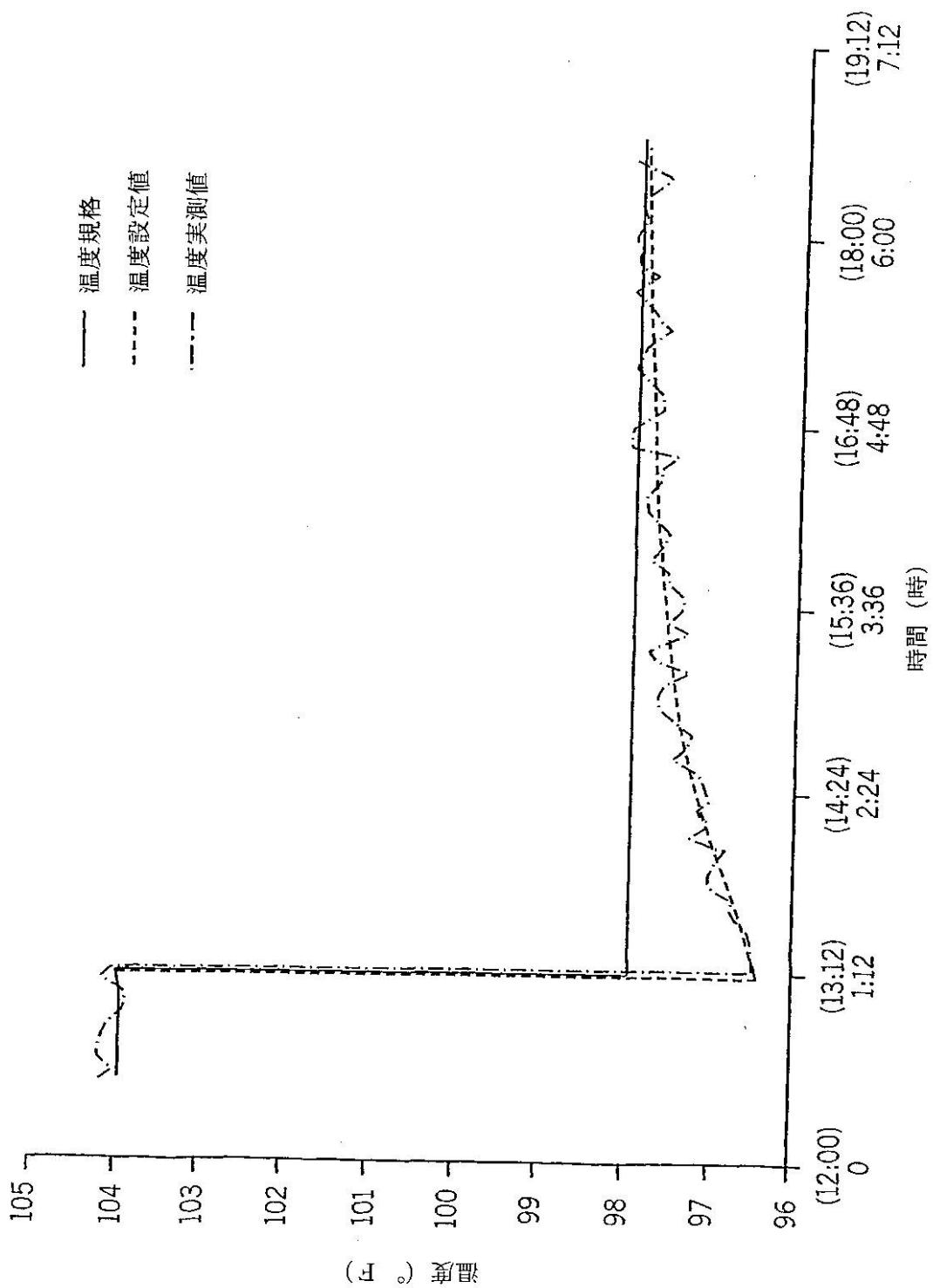
【図4】



【図5】



【図6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US 03/23596
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F10/00		
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 G05D		
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.
X	US 5 627 242 A (LEE KIU H ET AL) 6 May 1997 (1997-05-06) *whole document*	1-40
X	US 6 188 178 B1 (VAN GORKOM GERARDUS G P ET AL) 13 February 2001 (2001-02-13) *whole document*	1-40
X	WO 93 24533 A (AMOCO CORP) 9 December 1993 (1993-12-09) *whole document*	1-10, 35-40
X	WO 00 22489 A (DEMORO ESDRAS PIRAGUACY ;OLIVEIRA ARTUR TOLEDO MARTINS (BR); AXELR) 20 April 2000 (2000-04-20) *whole document*	1-10, 35-40
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>'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)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>'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</p> <p>'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</p> <p>'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</p> <p>'&' document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 20 November 2003		Date of mailing of the international search report 02/12/2003
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 Gold, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US 03/23596

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5627242	A	06-05-1997	AT 189236 T AU 702957 B2 AU 1661997 A BR 9701574 A CA 2201223 A1 CN 1163274 A ,B CZ 9700953 A3 DE 69701199 D1 DE 69701199 T2 EP 0798318 A2 ES 2143284 T3 HU 9700668 A2 JP 3177185 B2 JP 10036412 A PL 319195 A1 SK 41697 A3 TR 9700239 A1 ZA 9702572 A	15-02-2000 11-03-1999 02-10-1997 18-08-1998 28-09-1997 29-10-1997 15-10-1997 02-03-2000 28-09-2000 01-10-1997 01-05-2000 02-03-1998 18-06-2001 10-02-1998 29-09-1997 02-12-1998 21-10-1997 20-10-1997
US 6188178	B1	13-02-2001	NL 9002643 A US 5313136 A AT 137632 T BR 9105197 A CN 1062054 A ,B DE 69119206 D1 DE 69119206 T2 EP 0489457 A1 ES 2087235 T3 JP 3139800 B2 JP 4322046 A KR 247109 B1 RU 2045105 C1 US 5347199 A US 5557296 A US 5986627 A US 5386175 A US 5442253 A US 5621271 A US 5625253 A US 5525873 A US 5701134 A US 5721468 A US 5637954 A US 5966109 A US 5903094 A US 5489815 A	01-07-1992 17-05-1994 15-05-1996 18-08-1992 17-06-1992 05-06-1996 07-11-1996 10-06-1992 16-07-1996 05-03-2001 12-11-1992 15-03-2000 27-09-1995 13-09-1994 17-09-1996 16-11-1999 31-01-1995 15-08-1995 15-04-1997 29-04-1997 11-06-1996 23-12-1997 24-02-1998 10-06-1997 12-10-1999 11-05-1999 06-02-1996
WO 9324533	A	09-12-1993	CA 2136224 C CN 1081683 A ,B DE 69308209 D1 DE 69308209 T2 EP 0642534 A1 ES 2097520 T3 HU 70863 A2 JP 2675919 B2 JP 7504708 T KR 148257 B1 RU 2122005 C1	24-11-1998 09-02-1994 27-03-1997 12-06-1997 15-03-1995 01-04-1997 28-11-1995 12-11-1997 25-05-1995 17-08-1998 20-11-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US 03/23596

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9324533	A		TR 27889 A		11-10-1995
			WO 9324533 A1		09-12-1993
			US 5504166 A		02-04-1996
WO 0022489	A 20-04-2000	BR	9803848 A		31-10-2000
		AT	241159 T		15-06-2003
		WO	0022489 A1		20-04-2000
		BR	9914330 A		26-06-2001
		DE	69908163 D1		26-06-2003
		EP	1119800 A1		01-08-2001
		JP	2002527581 T		27-08-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,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,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

(72)発明者 パリッシュ,ジョン,アール.

アメリカ合衆国,ウェストバージニア州 25313,クロスレーンズ,デンプシー ドライブ 5002

(72)発明者 ハートレー,イヴァン,ジェイ.

アメリカ合衆国,テキサス州 77904,ヴィクトリア,アシュランド クリーク 607

(72)発明者 ピンソン,ロニー,エル.

アメリカ合衆国,テキサス州 77963,ゴリアド,ゴリアド ノーザー 537

F ターム(参考) 4J011 AA02 AA04 AB02 AB06 AB08 AB10