

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-62017
(P2022-62017A)

(43)公開日 令和4年4月19日(2022.4.19)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 2/00 (2006.01)

C 0 8 F 2/00 A

C 0 8 F 10/02 (2006.01)

C 0 8 F 10/02

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全41頁)

(21)出願番号	特願2022-1563(P2022-1563)	(71)出願人	502141050
(22)出願日	令和4年1月7日(2022.1.7)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(62)分割の表示	特願2018-522625(P2018-522625)		エルシー
	)の分割		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
原出願日	平成28年11月10日(2016.11.10)		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
(31)優先権主張番号	15382555.9		ウェイ 2 2 1 1
(32)優先日	平成27年11月10日(2015.11.10)	(74)代理人	100092783
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 小林 浩
		(74)代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74)代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(72)発明者	オットー・ジェイ・パービー
			オランダ王国 テルネーゼン 4 5 3 0 エ
			イエイ ポストバス 4 8
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高圧フリーラジカル重合により形成されるエチレン系ポリマー

(57)【要約】 (修正有)

【課題】一定かつ／または高長鎖分岐（LCB）レベルを有するが、狭いレベルから広いレベルまで変動するMWDを有するエチレン系ポリマーを調製するために用いることができる重合プロセスを提供する。

【解決手段】少なくとも1つのフリーラジカルが存在下でエチレン系ポリマーを形成するプロセスであって、前記プロセスは、少なくとも4つの反応部、及び少なくとも3つのエチレン供給流を備える反応器構成においてエチレンを含む混合物の重合を少なくとも含み、形成された総ポリマーの最初の40重量%のLCB含量対最終ポリマー中の総LCB含量の比率（RLCBf40%）は、29%であり、第1の反応部に供給されるエチレン、及び任意に1つ以上のモノマー、及び任意に1つ以上のCTAの量は、重合に供給されるエチレン、及び任意に1つ以上のモノマー、及び任意に1つ以上のCTAの総モルに基づいて、20モル%～70モル%である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのフリーラジカルの存在下で、エチレン系ポリマーを形成するプロセスであって、

少なくとも 4 つの反応部、及び少なくとも 3 つのエチレン供給流を備える反応器構成においてエチレンを含む混合物を重合すること、を少なくとも含み、

「形成された総ポリマーの最初の 40 重量%」の LCB 含量対「最終ポリマー中の総 LCB 含量」の比率 ($R_{LCBf40\%}$) は、パーセントで 29% であり、

第 1 の反応部に供給されるエチレン、及び任意に 1 つ以上のモノマー、及び任意に 1 つ以上の CTA の量は、重合に供給されるエチレン、及び任意に 1 つ以上のモノマー、及び任意に 1 つ以上の CTA の総モルに基づいて、20 モル% ~ 70 モル% である、プロセス。 10

【請求項 2】

前記反応器構成が、3 つのエチレン供給流のみを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

「形成された総ポリマーの最後の 60 重量%」対「形成された総ポリマーの最初の 40 重量%」の LCB 比 ($R_{LCBf60\%} / R_{LCBf40\%}$) が、5.0 以上である、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記第 1 の反応部に供給されるモノマー及び CTA (複数可) の合計量が、前記重合に供給されるモノマー及び CTA (複数可) の総モルに基づいて、20 ~ 60 モル% である、いずれの他の先行請求項に記載のプロセス。 20

【請求項 5】

前記エチレン転化が、28% 以上である、先行請求項のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記エチレンが、第 1 の反応部 (1)、ならびに 2 つ以上の後続反応部である区域 n 及び区域 n + 1 または区域 n + 2 に供給され (式中、 $n > 1$ である)、前記エチレンが、新しいエチレン及び再循環されたエチレンを含み、

次の比率：

a) 反応部 n に関して、「前記第 1 の反応部 (R_{Z1}) に供給される新しいエチレンのモル分率」対「前記反応部 (R_{Zn}) に供給される新しいエチレンのモル分率」の比率 R_n が、0 ~ 1 の ($R_n = R_{Z1} / R_{Zn}$) である、 30

b) 反応部 n + 1 に関して、「前記第 1 の反応部 (R_{Z1}) に供給される新しいエチレンのモル分率」対「前記反応部 (R_{Zn+1}) に供給される新しいエチレンのモル分率」の比率 R_{n+1} が、0 ~ 1 の ($R_{n+1} = R_{Z1} / R_{Zn+1}$) である、

c) 反応部 n + 2 に関して、「前記第 1 の反応部 (R_{Z1}) に供給される新しいエチレンのモル分率」対「前記反応部 (R_{Zn+2}) に供給される新しいエチレンのモル分率」の比率 R_{n+2} が、0 ~ 1 の ($R_{n+2} = R_{Z1} / R_{Zn+2}$) である、のうちの少なくとも 2 つを満たし、 40

「前記重合プロセスに供給されるエチレンの総量」が、少なくとも 1 つの新しいエチレン流及び少なくとも 1 つの再循環されたエチレン流から得られる、先行請求項のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記第 1 のエチレン供給流が、前記重合に添加される新しい総 CTA の 20 ~ 100 モル% を含み、前記第 1 のエチレン供給物における前記 CTA 系の活性が、各後続のエチレン供給物における前記 CTA 系の活性以上である、先行請求項のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 8】

エチレン系ポリマーが、0.10 ~ 20.0 g / 10 分のメルトインデックス (I_2) 50

を有する、先行請求項のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記混合物が、アルデヒド、アルカン、ケトン、アルコール、アセテート、エステル、アルファ - オレフィン、またはこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの C T A を更に含む、先行請求項のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記エチレン系ポリマーが、L D P E である、先行請求項のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

10

【0001】

関連出願の参照

本出願は、2015 年 11 月 10 日に提出された欧州特許出願第 15382555 . 9 号に対する優先権を主張する。

【0002】

低密度ポリエチレン (L D P E) は、高圧及び高温のオートクレーブ及び / または管状反応器中で生成される。高圧のフリーラジカル重合は、米国特許第 8,445,606 号、同第 4,135,044 号、同第 7,582,709 号、及び J P 050534422 (要約) の参考文献に開示される。異なる特性、例えば、異なるレベルの長鎖分岐、異なる分子量分布、及び異なる密度を有する L D P E 生成物は、複数のエチレン系供給流量注入及び複数の反応部などの異なる反応器構成を適用することによって生成することができる。押出コーティング樹脂は、典型的に、高レベルの長鎖分岐及び広い分子量分布 (M W D) を必要とし、かかる樹脂は、典型的に、高ピークまたは制御温度を使用して重合される。一方、膜用途に必要とされる狭い M W D 樹脂 (低レベルの長鎖分岐を有する) は、典型的に、低温で重合される。高いまたは低いピーク温度での操作は、管状 L D P E 工場の従来のレベル及びポリマー生成量に強く影響を及ぼす。典型的に、広い M W D 樹脂の重合はコストが低い、狭い M W D 樹脂の重合はコストが高い。

20

【0003】

一定かつ / または高長鎖分岐 (L C B) レベルを有するが、狭いレベルから広いレベルまで変動する M W D を有するエチレン系ポリマーを調製するために使用することができる新しい重合プロセスが必要である。高い転化レベルをもたらすかかるプロセスが更に必要である。これらの必要性が、以下の発明により満たされた。

30

【発明の概要】

【0004】

少なくとも 1 つのフリーラジカルの存在下で、エチレン系ポリマーを形成するプロセスであって、該プロセスは、

少なくとも 4 つの反応部、及び少なくとも 3 つのエチレン供給流を備える反応器構成においてエチレンを含む混合物を重合することを少なくとも含み、

「形成された総ポリマーの最初の 40 重量 %」の L C B 含量対「最終ポリマー中の総 L C B 含量」の比率 (R L C B f 40 %) は、パーセントで 29 % であり、

40

第 1 の反応部に供給されるエチレン、及び任意に 1 つ以上のモノマー、及び任意に 1 つ以上の連鎖移動剤 (C T A) の量は、重合に供給されるエチレン、及び任意に 1 つ以上のモノマー、及び任意に 1 つ以上の C T A の総モルに基づいて、20 モル % ~ 70 モル % である。

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図 1】管状反応器を含み、比較重合 C P 1、C P 1 . 1、C P 2、及び C P 3 に使用されたプロセスフロー図を描写する。

【図 2】管状反応器を含み、比較重合 C P 4 ~ C P 8、ならびに本発明の重合 I P 4 . 1、I P 5 . 1、I P 6 . 1、I P 6 . 2、I P 6 . 4、I P 7 . 1 及び I P 8 . 1 に使用

50

されたプロセスフロー図を描写する。

【図 3】管状反応器を含み、本発明の重合 I P 4 . 2、I P 4 . 3、I P 5 . 2、I P 6 . 3、I P 7 . 2、及び I P 8 . 2 に使用されたプロセスフロー図を描写する。

【図 4】重合 C P 1 及び C P 1 . 1 の「局所 L C B レベル対形成されたポリマー重量 %」を描写する。

【図 5】重合 C P 6 及び I P 6 . 2 の「局所長鎖分岐レベル対形成されたポリマー重量 %」を描写する。

【図 6】比較重合 C P 1 及び C P 1 . 1 の温度プロファイル対正規化された反応器長さを描写する。

【図 7】比較重合 C P 6 及び本発明の重合 I P 6 . 2 の「温度プロファイル対正規化された反応器長さ」を描写する。 10

【図 8】前方ガスパーセンテージ（総供給物のモルパーセント）の関数としての「正規化された分子量分布（ M_w / M_n ）」を描写する。各ひし形記号は、高いピーク温度を使用する重合実行を表し、各丸記号は、低い前方ピーク温度を使用する重合実行を表し、各三角形記号は、低い前方ピーク温度を使用する重合実行、ならびに反応器の前方への新しい（補給）C T A 分配、及び反応器の側方への新しい（補給）エチレン分配を表す。

【発明を実施するための形態】

【0006】

一定の転化レベルで顕著なレベルの L C B f 及びより狭い M W D を有するエチレン系ポリマーを提供する新しい重合プロセスが開発されてきた。新しいエチレン及び / または補給 C T A 分配が反応器供給流（複数可）にわたって導入されて、上記発明の操作の製品及びプロセス機能を更に増強することができることも発見された。 20

【0007】

上述のように、少なくとも 1 つのフリーラジカルの存在下で、エチレン系ポリマーを形成するプロセスが提供され、該プロセスは、

少なくとも 4 つの反応部、及び少なくとも 3 つのエチレン供給流を備える反応器構成においてエチレンを含む混合物を重合することを少なくとも含み、

「形成された総ポリマーの最初の 40 重量 %」の L C B 含量対「最終ポリマー中の総 L C B 含量」の比率（ $R_{LCBf40\%}$ ）は、パーセントで 29 % であり、

第 1 の反応部に供給されるエチレン、及び任意に 1 つ以上のモノマー、及び任意に 1 つ以上の C T A の量は、重合に供給されるエチレン、及び任意に 1 つ以上のモノマー、及び任意に 1 つ以上の C T A の総モルに基づいて、20 モル % ~ 70 モル % である。 30

【0008】

本発明のプロセスは、本明細書に記載される 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0009】

一実施形態では、反応器構成は 3 つのエチレン供給流のみを含む。

【0010】

一実施形態では、形成された総ポリマーの最初の 40 重量 % は、総ポリマーの総 L C B 含量の L C B 含量、または 28.5 %、28.0 %、または 27.5 %、または 27.0 %、または 26.5 %、または 26.0 % を有する。 40

【0011】

一実施形態では、「形成された最後の 60 重量 % 総ポリマー」対「形成された総ポリマーの最初の 40 重量 %」の L C B 含量の比率は、4.8、または 5.0、または 5.2、または 5.4、または 5.6 である。

【0012】

一実施形態では、第 1 の反応部に供給されるモノマー及び C T A（複数可）の合計量は、重合に供給されるモノマー及び C T A（複数可）の合計量の 20 ~ 60 モル %、または 20 ~ 50 モル %、または 20 ~ 40 モル % である。

【0013】

一実施形態では、エチレン転化は、28%以上、29%以上、または30%以上、または31%以上である。

【0014】

一実施形態では、エチレンは、第1の反応部(1)、ならびに2つ以上の後続反応部である区域n及び区域n+1または区域n+2に供給され(式中、 $n > 1$ である)、エチレンは、新しいエチレン及び再循環されたエチレンを含み、

次の比率：

a) 反応部nに関して、「第1の反応部(RZ1)に供給される新しいエチレンのモル分率」対「反応部n(RZn)に供給される新しいエチレンのモル分率」の比率 R_n が、0~1の($R_n = RZ1 / RZn$)である、

10

b) 反応部n+1に関して、「第1の反応部(RZ1)に供給される新しいエチレンのモル分率」対「反応部(RZn+1)に供給される新しいエチレンのモル分率」の比率 R_{n+1} が、0~1の($R_{n+1} = RZ1 / RZn+1$)である、

c) 反応部n+2に関して、「第1の反応部(RZ1)に供給される新しいエチレンのモル分率」対「反応部(RZn+2)に供給される新しいエチレンのモル分率」の比率 R_{n+2} が、0~1の($R_{n+2} = RZ1 / RZn+2$)である、のうちの少なくとも2つを満たし、

「重合プロセスに供給されるエチレンの総量」が、少なくとも1つの新しいエチレン流及び少なくとも1つの再循環されたエチレン流から得られる。

【0015】

20

一実施形態では、エチレンは、第1の反応部(1)に供給され、次の条件：

a) 第1の反応部は新しいエチレンを受容しない、

b) 反応器への第2のエチレン系供給物は新しいエチレンを含まない、

c) 反応器への第3のエチレン系供給物は新しいエチレンを含む、

d) 反応器への第4の任意のエチレン系供給物は新しいエチレンを含む、を満たす。

【0016】

一実施形態では、エチレンは、第1の反応部(1)及び2つの後続の反応部に供給され、

次の条件：

30

a) 第1の反応部は新しいエチレンを受容しない、

b) 反応器への第2のエチレン系供給物は新しいエチレンを含む、

c) 反応器への第3のエチレン系供給物は新しいエチレンを含む、を満たす。

【0017】

一実施形態では、エチレンは、第1の反応部(1)及び1つの後続の反応部に供給され、

次の条件：

a) 第1の反応部は新しいエチレンを受容しない、

b) 反応器への第2のエチレン系供給物は新しいエチレンを含む、を満たす。

【0018】

40

一実施形態では、第1のエチレン供給流は、重合に添加される新しいCTAの総量の0~100モル%を含み、第1のエチレン供給物におけるCTA系の活性は、各後続のエチレン供給物におけるCTA系の活性以上である。

【0019】

一実施形態では、第1のエチレン供給流は、重合に供給されるCTAの総量の20~100モル%を含み、第1のエチレン供給物におけるCTA系の活性は、各後続のエチレン供給物におけるCTA系の活性以上である。

【0020】

一実施形態では、第1のエチレン供給流は、重合に添加される新しいCTAの総量の20~100モル%を含み、第1のエチレン供給物におけるCTA系の活性は、第2のエチ

50

レン供給物におけるC T A系の活性と等しい。

【0021】

一実施形態では、第1のエチレン供給流は、重合に添加される新しいC T Aの総量の20～100モル%を含み、第1のエチレン供給物におけるC T A系の活性は、第2のエチレン供給物におけるC T A系の活性よりも大きい。一実施形態では、第1のエチレン供給流は、重合に添加されるC T Aの総量の20～100モル%を含み、第1のエチレン供給物におけるC T A系の活性は、第3のエチレン供給物におけるC T A系の活性と等しい。一実施形態では、第1のエチレン供給流は、重合に添加されるC T Aの総量の20～100モル%を含み、第1のエチレン供給物におけるC T A系の活性は、第3のエチレン供給物におけるC T A系の活性よりも大きい。

10

【0022】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、0.10～20.0g/10分のメルトインデックス(I2)を有する。

【0023】

一実施形態では、混合物は、アルデヒド、アルカン、ケトン、アルコール、アセテート、エステル、メルカプタン、ホスフィン、ホスゲン、アルファ-オレフィン、またはこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのC T Aを更に含む。一実施形態では、混合物は、アルデヒド、アルカン、ケトン、アルコール、エステル、メルカプタン、ホスフィン、ホスゲン、アルファ-オレフィン、またはこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのC T Aを更に含む。一実施形態では、混合物は、アルデヒド、アルカン、ケトン、アルコール、アセテート、エステル、アルファ-オレフィン、またはこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのC T Aを更に含む。一実施形態では、混合物は、アルデヒド、アルカン、ケトン、アセテート、エステル、アルファ-オレフィン、またはこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのC T Aを更に含む。一実施形態では、混合物は、アルデヒド、アルカン、ケトン、エステル、アルファ-オレフィン、またはこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのC T Aを更に含む。

20

【0024】

一実施形態では、反応器構成への総エチレン系供給流量は、1時間当たり30～400トン、または1時間当たり50～400トン、または1時間当たり75～400トン、または1時間当たり100～400トンである。一実施形態では、反応器構成への総エチレン系供給流量は、1時間当たり40～350トン、または1時間当たり50～300トンである。

30

【0025】

本発明のプロセスは、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0026】

一実施形態では、反応器構成における唯一の反応器は管状反応器である。

【0027】

一実施形態では、第1の反応部は、管状反応部である。

40

【0028】

一実施形態では、各反応部は、管状反応部である。

【0029】

一実施形態では、反応部の総数は、iに等しく、iは、4以上、または5、または6、または7、または8、または9、または10、または20である。

【0030】

一実施形態では、反応器構成は、少なくとも1つの一次圧縮器と、少なくとも1つのブースタ圧縮器とを備える。

【0031】

50

一実施形態では、プロセスは、1つの一次圧縮器のみを備える。

【0032】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、ポリエチレンホモポリマーであり、更にLDPEである。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、LDPEである。

【0033】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、少なくとも1つのモノマーを含むエチレン系インターポリマーである。

【0034】

一実施形態では、プロセスは、4、または5、または6以上のエチレン供給流を含む。

【0035】

一実施形態では、第1及び第2のエチレン供給流は各々、プロセス重合に供給される総エチレンの20～95molパーセント(mol%)、または20～85mol%、または20～75mol%、または20～70mol%、または20～65mol%、または20～60mol%、または20～55mol%、または20～50mol%を含む。

【0036】

一実施形態では、第1の反応部に供給されるエチレンは、重合に供給される総エチレンの少なくとも20molパーセントである。一実施形態では、第1の反応部に供給されるエチレンは、重合に供給される総エチレンの20～100molパーセント、または20～80molパーセント、または20～75molパーセント、または20～70molパーセント、または20～60molパーセント、または20～50molパーセントである。

【0037】

一実施形態では、第1、第2、及び第3のエチレン供給流は各々、プロセス重合に供給される総エチレンの20～50molパーセント(mol%)、または25～45mol%、または30～40mol%、または30～35mol%を含む。

【0038】

一実施形態では、新しいエチレンは、エチレン生成/分画プロセス起源の1つ以上の残留化合物以外の連鎖移動剤を含まない。

【0039】

一実施形態では、新しい(補給)エチレンの総量は、全反応部に分配される。一実施形態では、新しい(補給)エチレンは、反応部 n ($n > 1$)にのみ分配される。一実施形態では、新しい(補給)エチレンは、反応部 n 及び $n+1$ ($n > 1$)にのみ分配される。一実施形態では、新しい(補給)エチレンは、反応部 $n+1$ ($n > 1$)にのみ分配される。

【0040】

一実施形態では、新しい(補給)CTAの総量は、第1の反応部にのみ分配される。一実施形態では、新しい(補給)CTAの総量は、エチレン系供給流を受容する全ての反応部に分配される。一実施形態では、新しい(補給)CTAの総量は、最初の2つの反応部にのみ分配される。一実施形態では、新しい(補給)CTAの総量は、第2及び第3の反応部にのみ分配される。

【0041】

一実施形態では、各反応部への各供給物は、同じCTA系を含む。一実施形態では、各反応部への各供給物は、組成及び/またはレベルが異なるCTA系を含む。

【0042】

更なる実施形態では、各供給物のCTA系は、単一のCTAを含む。一実施形態では、新しいCTAは、第1の反応部に分配されない。

【0043】

一実施形態では、重合は、少なくとも1000バール(100MPa)の高圧(注入口圧力)で実施される。

【0044】

一実施形態では、各反応部は独立して、400 未満の最高温度、及び1000MPa

10

20

30

40

50

未満、または 500 MPa 未満、または 400 MPa 未満で実行される。

【0045】

一実施形態では、反応部 1 の最高重合温度は、260 以下、好ましくは 255 以下、より好ましくは 250 以下、及び最も好ましくは 245 未満である。

【0046】

一実施形態では、反応部 1 及び反応部 2 の最高重合温度は、260 以下、好ましくは 255 以下、より好ましくは 250 以下、及び最も好ましくは 245 未満である。

【0047】

一実施形態では、形成された最終ポリマーの最後の 60 重量%と、形成された最終ポリマーの最初の 40 重量%との間の長鎖分岐の比率は、4.5 よりも大きい、好ましくは 5 よりも大きい、より好ましくは 5.5 よりも大きい、及び最も好ましくは 6 よりも大きい。

【0048】

一実施形態では、形成された最終ポリマーの最初の 40 重量%と、生成された最終累積ポリマーとの間の長鎖分岐の比率は、30%以下、好ましくは 29%以下、より好ましくは 28%以下、及び最も好ましくは 27.0%以下である。

【0049】

一実施形態では、正規化された分子量分布は、240%未満、好ましくは 170%未満、より好ましくは 130%未満、及び最も好ましくは 70%未満である。

【0050】

一実施形態では、反応器構成は、少なくとも 1 つの管状反応器を備え、各管状反応器は、1 つ以上の冷却部を有する。一実施形態では、反応器構成は、少なくとも 1 つの管状反応器を備え、各管状反応器は、複数の熱伝達部を装備し、熱はプロセス側と熱伝達媒体との間で交換される。一実施形態では、反応器構成は、少なくとも 1 つの管状反応器を備え、各反応器に対する冷却及び/または加熱は、反応器を囲む複数の冷却部において、並流モード及び/または向流モードで操作する加圧型液体水により提供される。

【0051】

一実施形態では、反応器構成は、少なくとも 1 つの管状反応器を備え、各反応器に対する冷却及び/または加熱は、反応器を囲む複数の冷却部において、並流モード及び/または向流モードで操作する液体熱伝達流体（例えば、シリコン油及び/またはポリグリコール（例えば、DOWTHERM 流体））により提供される。

【0052】

一実施形態では、高圧反応器管は、典型的に、ジャケットを装備し、このジャケットを流れる熱伝達媒体の助けを借りて熱伝達を可能にする。

【0053】

一実施形態では、反応器構成は、少なくとも 1 つの管状反応器を備え、各管状反応器は、複数のジャケットを装備し、各ジャケットは、1 つの注入口と、1 つの出口とを有し、ジャケットの全てのそれぞれの注入口及び出口は、互いに直列に接続されて、1 つの熱伝達部を形成する。更なる実施形態では、熱伝達部の注入口の温度は均一であり、各注入口の温度は、20 ~ 240 である。別の実施形態では、熱伝達部の少なくとも 2 つの注入口の温度は均一であり、各注入口の温度は、20 ~ 240 である。別の実施形態では、熱伝達部の各注入口の温度は、他の熱伝達部の注入口の温度とは異なり、各注入口の温度は、20 ~ 240 である。

【0054】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、エチレン及び 1 つ以上のモノマー、及び好ましくは 1 つのモノマーを含む。モノマーには、 α -オレフィン、アクリレート、アセテート、メタクリレート、及び無水物（それぞれが、典型的に 20 個以下の炭素原子を有する）が挙げられるが、これらに限定されない。合わせたモノマーと CTA 官能基を有する α -オレフィンモノマーは、3 ~ 10 個の炭素原子を有し得るか、または代替例において、 α -オレフィンモノマーは、3 ~ 8 個の炭素原子を有し得る。例となる α

- オレフィンモノマーには、プロピレン、1ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、及び4メチル-1-ペンテン、ならびにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、 α -オレフィンモノマーは、プロピレン、1-ブテン、及びこれらの組み合わせから選択される。

【0055】

開始剤

フリーラジカル開始剤が一般に、本発明のエチレン系ポリマーを生成するために使用される。フリーラジカル開始剤は、本明細書において使用する場合、化学的手法及び/または放射手法によって発生したフリーラジカルを指す。例となるフリーラジカル開始剤には、これらに限定されないが、環状ペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ペルオキシカーボネート、ペルオキシジカーボネート、ペルオキシエステル、及びペルオキシケタールを含む有機ペルオキシドを含む。好ましい開始剤は、*t*-ブチルペルオキシピバレート、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシアセテート、及び*t*-ブチルペルオキシ-2-ヘキサノエート、またはこれらの混合物である。更に、酸素は、開始剤として使用することができる。一実施形態において、これらの有機ペルオキシド開始剤は、重合可能なモノマーの重量に基づいて、0.001~0.2重量%の量で使用される。

10

【0056】

ペルオキシド開始剤は、ある特定の時間間隔におけるそれらの半減期温度によって、特徴付けし、分類することができる。例えば、0.1時間半減期温度は、0.1時間または6分間に開始剤が50%のラジカルに解離される温度を示す。AkzoNobelは、それらの小冊子「Initiators for High Polymers」において、それらの市販の有機ペルオキシド開始剤の0.1、1.0、及び10時間半減期温度を示す。高圧反応器システムにおける5分未満の、及び個別の反応器部における2分未満の典型的な滞留時間により、0.1時間半減期温度が、有機ペルオキシド開始剤の分類及び選択に関連している。有機ペルオキシドは、以下のクラスに分類することができる：クラス1：70~120の0.1時間半減期温度を有する低温開始剤。これらのペルオキシドは典型的に、開始のために使用される。クラス2：120~150の0.1時間半減期温度を有する中温開始剤。クラス3：150を上回る0.1時間半減期温度を有する高温開始剤。酸素は、中間有機ヒドロペルオキシドの形成の間ずっと働くと考えられ、典型的に180から始まる温度で分解し、したがって酸素は、高温開始剤（クラス3）と見なすことができる。有機ペルオキシドは、多くの場合、最低温度の開始剤クラスによって温度発達を始める、及び/または速めるために、より低い及びより高い温度の開始剤の混合物に適用されるが、それぞれ、オートクレーブ反応部の最大区域温度及び管状反応部の最大ピーク温度である制御温度は、最高温度の開始剤クラスによって制御及び決定される。

20

30

【0057】

したがって、反応部の温度制御は、各区域に供給される最高温度クラスの開始剤のモル合計の関数であり、更に、適用されるより高温のペルオキシドが重合ラジカルに解離する、または重合ラジカルを発生する効率の影響を受ける場合がある。溶媒で希釈される可能性があり、反応部iに注入される開始剤の混合物は、反応部iに対する開始系と称される。

40

【0058】

一実施形態では、酸素は、単独で、または高温開始剤として他の開始剤と組み合わせて使用される。

【0059】

一実施形態では、開始剤の使用及び効率は、有効な重合ラジカルを形成するための、いわゆるかご効果または可能性の影響を受ける。

【0060】

50

一実施形態では、開始剤は、少なくとも1つの反応部に添加され、開始剤は、255を超える、好ましくは260を超える1秒間半減期温度を有する。更なる実施形態では、かかる開始剤は、320～350のピーク重合温度で使用される。更なる実施形態では、開始剤は、環構造に組み込まれた少なくとも1つのペルオキシド基を含む。かかる開始剤の例には、TRIGONOX 301 (3, 6, 9 - トリエチル - 3, 6, 9 - トリメチル - 1, 4, 7 - トリペルオキシソナン) 及び TRIGONOX 311 (3, 3, 5, 7, 7 - ペンタメチル - 1, 2, 4 - トリオキセパン) (共に Akzo Nobel から入手可能)、ならびに HMCH - 4 - AL (3, 3, 6, 6, 9, 9 - ヘキサメチル - 1, 2, 4, 5 - テトロキシソナン) (United Initiators から入手可能) が挙げられるが、これらに限定されない。国際公開第 WO 02 / 14379 号及び同第 WO 01 / 68723 号も参照されたい。

【0061】

一実施形態では、反応器の第1の注入口で測定される重合圧力は、1000バール～4000バール、または1400～3600バール、または1800～3200バールである。

【0062】

最終物品加工ステップ及び最終用途に応じて、異なる製品品質目標が、各製品等級に対して設定される。メルトインデックス、密度、及び溶融強度は、製品の品質及び生成される製品の一貫性を記載する、及び測定するための主要パラメータである。メルトインデックスは平均分子量を反映し、CTA系のレベル及び組成を変動させることによって調整 / 制御することができる。

【0063】

短鎖分岐 (SCB) レベルは、製品密度に対する指標であり、この密度は典型的に、ある特定の範囲、例えば、 $924 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ で変動してもよい。長鎖分岐 (LCB) レベルは、分子量分布、またその結果として粘弾特性、例えば溶融強度に強く影響を与え、これは、吹込及び流延膜、発泡体、押出コーティングなどの用途に重要である。SCB 及び LCB レベルのような特性は、適用される重合温度及び圧力レベルの影響を強く受ける。更に、LCB レベルは、反応器システムにおけるポリマーレベルプロファイルの影響も受ける。

【0064】

添加剤

本発明の組成物は、1つ以上の添加剤を含み得る。添加剤には、安定剤、可塑剤、帯電防止剤、顔料、染料、核形成剤、充填剤、スリップ剤、難燃剤、加工助剤、煙抑制剤、粘度調整剤、及び粘着防止剤が挙げられるが、これらに限定されない。ポリマー組成物は、例えば、本発明のポリマーの重量に基づいて10%未満の合わせた重量の1つ以上の添加剤を含み得る。一実施形態において、本発明のポリマーは、1つ以上の安定剤、例えば、IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、及び IRGAFOS 168 などの酸化防止剤で処理される。一般に、ポリマーは、押出または他の溶融プロセスの前に、1つ以上の安定剤で処理される。

【0065】

本発明の組成物は、本発明のエチレン系ポリマーに加えて、少なくとも1つの他のポリマーを更に含み得る。本発明のポリマーと他のポリマーとのブレンド及び混合物が、調製され得る。本発明のポリマーとブレンドするのに好適なポリマーには、天然及び合成ポリマーが挙げられる。ブレンドのための例となるポリマーには、プロピレン系ポリマー (共に、衝撃変性ポリプロピレン、イソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、及びランダムプロピレン/エチレンコポリマー)、複数の反応器の PE (米国特許第 6, 545, 088 号 (Kohlthammer ら)、同第 6, 538, 070 号 (Cardwell ら)、同第 6, 566, 446 号 (Parikh ら)、同第 5, 844, 045 号 (Kohlthammer ら)、同第 5, 869, 575 号 (Kohlthammer ら)、及び同第 6, 448, 341 号 (Kohlthammer ら) に開示される生成物な

どの、不均質に分岐したPE及び均質に分岐したPEの「反応器中」組成物を含む、高圧フリーラジカルLDPE、不均質に分岐したLLDPE（典型的にチーグラナッタ触媒作用を介する）、均質に分岐した線状または実質的に線状のPE（典型的にメタロセン触媒作用を含むシングルサイトを介する）を含む様々な種類のエチレン系ポリマー、エチレン-酢酸ビニル(EVA)、エチレン/ビニルアルコールコポリマー、ポリスチレン、衝撃変性ポリスチレン、ABS、スチレン/ブタジエンブロックコポリマー及びそれらの水素化誘導体(SBS及びSEBS)、ならびに熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。他のエチレン系ポリマーには、オレフィンプラストマーと、エラストマー（例えば、AFFINITYプラストマー及びENGAGEエラストマー(The Dow Chemical Company)、ならびにEXACT(ExxonMobil Chemical Co.)の商標名称の下で入手可能なポリマー)などの、均質のポリマーが挙げられる。プロピレン系コポリマー（例えば、VERSIFYプラストマー及びエラストマー(The Dow Chemical Company)、ならびにVISTAMAXX(ExxonMobil Chemical Co.)の商標名称の下で入手可能なポリマーもまた、本発明のポリマーを含むブレンド中の構成成分として有用であり得る。

【0066】

用途

本発明のポリマー、ポリマーブレンド、及び組成物は、様々な基材上への押出コーティング；単層膜及び多層膜；吹込成形、射出成形、またはロト成形物品などの成形物品；コーティング；繊維；ならびに織物または不織布を含む有用な物品を生成するための、種々の従来の熱可塑性成形加工プロセスで使用され得る。

【0067】

本発明のポリマーは、限定されないが、透明収縮性膜、照合収縮膜、流延伸縮性膜、サイレージ膜、伸縮性覆い、密閉剤、及びおむつの裏面シートを含む種々の膜に使用される。他の好適な用途には、ワイヤ及びケーブル、ガスカート及び歯形、接着剤、履物の構成要素、ならびに自動車内装部品が挙げられるが、これらに限定されない。

【0068】

本発明は、本発明のプロセスにより作製されたエチレン系ポリマーも提供する。

【0069】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、ポリエチレンホモポリマーである。一実施形態において、エチレン系ポリマーは、エチレン系インターポリマーである。

【0070】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、LDPEである。

【0071】

一実施形態では、エチレン系ポリマーは、 $0.910 \sim 0.940 \text{ g} / 10 \text{ cm}^3$ の密度を有する。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、 $0.1 \sim 1000 \text{ g} / 10$ 分のメルトインデックスを有する。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、 $0.1 \sim 100 \text{ g} / 10$ 分、または $0.1 \sim 50 \text{ g} / 10$ 分、または $0.1 \sim 20 \text{ g} / 10$ 分のメルトインデックスを有する。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、 $0.15 \sim 50 \text{ g} / 10$ 分、または $0.15 \sim 20 \text{ g} / 10$ 分、または $0.15 \sim 15 \text{ g} / 10$ 分のメルトインデックスを有する。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、 $0.2 \sim 20 \text{ g} / 10$ 分、または $0.20 \sim 15 \text{ g} / 10$ 分、または $0.2 \sim 10 \text{ g} / 10$ 分のメルトインデックスを有する。一実施形態では、エチレン系ポリマーは、 $0.910 \sim 0.940 \text{ g} / \text{cc}$ ($1 \text{ cc} = 1 \text{ cm}^3$)の密度、及び $0.1 \sim 1000 \text{ g} / 10$ 分のメルトインデックスを有する。

【0072】

本発明のポリマーは、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。本発明は、本発明のエチレン系ポリマーを含む組成物も提供する。一実施形態では、組成物は、別のエチレン系ポリマーを更に含む。

【0073】

本発明は、本発明の組成物を形成した少なくとも１つの構成成分を含む物品を提供する。一実施形態では、物品は押出コーティング樹脂である。一実施形態では、物品は膜である。一実施形態では、物品は、金属ワイヤの周りの絶縁材料及び／または保護層である。一実施形態では、物品は発泡体である。本発明の物品は、本明細書に記載される２つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【００７４】

定義

それに反して述べられないか、文脈から含意されるか、または当該技術分野において慣例ではない限り、全ての部及びパーセントは、重量に基づき、全ての試験方法は、本出願の出願日付けで最新である。

【００７５】

「エチレン供給流」または「エチレン系供給」または「エチレン系供給流」または「エチレン供給」という用語は、本明細書において使用する場合、反応部への供給流を指し、供給流の構成成分の全てのモル量に基づいて過半量のエチレンを含む。任意に、更なる連鎖移動剤、コモノマー、他のプロセス構成成分（潤滑油、溶媒などのようなもの）及び／または不純物（例えば、開始剤分解生成物である）のうちの１つが、供給流中に存在し得る。

【００７６】

本明細書において使用する場合、「エチレン系供給物構成成分」という用語は、反応部への注入口において反応部に添加される、エチレン（新しい及び／または再循環された）、及び任意にＣＴＡ（新しい及び／または再循環された）、溶媒（新しい及び／または再循環された）、コモノマー（複数可）（新しい及び／または再循環された）、ならびに／または他の構成成分（例えば、新しい及び／もしくは再循環された潤滑油（複数可）、酸化防止剤（複数可）、エタン、メタン、ならびに／または開始剤解離生成物を含むが、これらに限定されない）を指す。一実施形態において、エチレン系供給物構成成分は、エチレン（新しい及び／または再循環された）、及び任意にＣＴＡ（新しい及び／または再循環された）、溶媒（新しい及び／または再循環された）、コモノマー（複数可）（新しい及び／または再循環された）、ならびに／または、新しい及び／もしくは再循環された潤滑油（複数可）、酸化防止剤（複数可）、エタン、メタン、ならびに／または開始剤解離生成物から選択される他の構成成分を含む。別の実施形態において、エチレン系供給物構成成分は、エチレン（新しい及び／または再循環された）、及び任意にＣＴＡ（新しい及び／または再循環された）、溶媒（新しい及び／または再循環された）、コモノマー（複数可）（新しい及び／または再循環された）、ならびに／または、新しい及び／もしくは再循環された潤滑油（複数可）、酸化防止剤（複数可）、エタン、メタン、開始剤（例えば、酸素）、ならびに／または開始剤解離生成物から選択される他の構成成分を含む。

【００７７】

「ＬＣＢ含量」という用語は、１０００個の炭素（総炭素）当たりの長鎖分岐のレベルを指す。ＬＣＢ含量は、エチレン及び任意に存在するコモノマーの「ポリマーへの移動」、ならびに「成長」の速度の助けを借りて計算される。Ｃ＝Ｃ二重結合を含むコモノマーは、それらの二重結合基におけるそれらの２個の炭素による１０００Ｃ当たりのＬＣＢレベルの計算で表される。ＬＣＢ含量は、最終ポリマー（最終生成物ＬＣＢ_f）、反応器に沿って進行しているポリマー形成（累積ＬＣＢ_f）、または反応器の局所重合条件の関数としての局所的に形成されたポリマー（局所ＬＣＢ_f）のレベルとして得ることができる。

【００７８】

「エチレン転化」という用語は、生成された最終ポリマーに組み込まれる、反応器に供給されるエチレンの重量分率を指す。

【００７９】

「組成物」という用語は、本明細書において使用する場合、組成物ならびに組成物の材料から形成される反応生成物及び分解生成物を含む材料の混合物を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

「ポリマー」という用語は、同じまたは異なる種類のモノマーに関わらず、モノマーを重合することによって調製される化合物を指す。ポリマーという一般名称は、したがって、以下に定義される通り、（微量の不純物が、ポリマー構造内に組み込まれ得るという理解のもとで、１種類のみモノマーから調製されるポリマーを指す）ホモポリマーという用語、及び「インターポリマー」という用語を、包含する。微量の不純物が、ポリマー内に、及び／またはポリマー内部に組み込まれてもよい。微量の不純物は、連鎖移動活性を示す、開始剤残渣及び他の構成成分、例えば、潤滑油、溶媒などを含み得る。「インターポリマー」という用語は、少なくとも２つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。「インターポリマー」という一般名称には、（２つの異なるモノマーから調製されるポリマーを指す）コポリマー、及び２つを超える異なる種類のモノマーから調製されるポリマーが含まれる。

【 0 0 8 1 】

「エチレン系ポリマー」という用語は、ポリマーの重量に基づいて過半量の重合エチレン、及び任意に、少なくとも１つのコモノマーを含むポリマーを指す。

【 0 0 8 2 】

「エチレン系インターポリマー」という用語は、インターポリマーの重量に基づいて、過半量の重合エチレンを含み、少なくとも１つのコモノマーを含むインターポリマーを指す。「エチレン系コポリマー」という用語は、インターポリマーの重量に基づいて過半量の重合エチレン、及び唯一のモノマーの種類としてのコモノマーを含むコポリマーを指す。

【 0 0 8 3 】

「高圧重合プロセス」という用語は、本明細書において使用する場合、少なくとも１０００バール（１００ＭＰa）の高圧（注入口圧力）で実施されるフリーラジカル重合プロセスを指す。

【 0 0 8 4 】

「注入口流」または「反応部注入口流」という用語は、本明細書において使用する場合、反応部の注入口での総質量流量または総モル流量を指し、前の反応部から移動した質量流量またはモル流量＋任意のエチレン豊富供給流＋任意にＣＴＡ供給流＋任意に単独で、または別の供給流と一緒に供給される任意に開始剤供給流からなる。

【 0 0 8 5 】

「支流」または「側部供給流」という用語は、本明細書において使用する場合、連続反応部への、エチレン系供給流、ＣＴＡ系供給流、及び／または開始剤系を指す。

【 0 0 8 6 】

本明細書において使用する場合、「反応器システム」という用語は、ポリマーを重合及び単離するために使用される装置を指す。かかる装置には、１つ以上の反応器、反応器予熱器（複数可）、エチレン系供給物－反応器冷却装置（複数可）、ハイパー圧縮器（複数可）、一次圧縮器（複数可）、及び／またはブースタ圧縮器（複数可）が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 8 7 】

「反応器構成」という用語は、本明細書において使用する場合、ポリマーを重合するために使用される１つ以上の反応器、及び任意に１つ以上の反応器予熱器を指す。そのような反応器には、オートクレーブ反応器（複数可）、管状反応器（複数可）、ならびにオートクレーブ反応器及び管状反応器の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 8 8 】

「注入口圧力」または「反応器注入口圧力」という用語は、本明細書において使用する場合、第１の反応部の注入口における圧力レベルを指す。

【 0 0 8 9 】

「反応部」という用語は、本明細書において使用する場合、重合反応が、フリーラジカル、またはフリーラジカルに解離するか、及び／もしくはフリーラジカルを発生する構成

成分の添加によって開始または再開される反応器部を指す。一般的に、反応媒体は、反応器の周りのジャケットを通して流れる熱伝達媒体によって加熱及び／または冷却される。反応部は、新しい及び／もしくは再循環されたエチレン、ならびに／またはフリーラジカルもしくはフリーラジカルに解離する、及び／もしくはフリーラジカルを発生する構成成分の添加から始まることもある。

【 0 0 9 0 】

「第 1 の反応部」という用語は、本明細書において使用する場合、重合が、ラジカル及び／またはラジカルに解離する、及び／もしくはラジカルを発生する構成成分の添加によって開始される第 1 の反応器部を指す。第 1 の反応部は、ラジカル、ならびに／またはラジカルに解離する、及び／もしくはラジカルを発生する構成成分、更に任意に、新しい再循環エチレン及び／またはモノマー（複数可）の新たな供給が存在する点で終了する。

10

【 0 0 9 1 】

「反応部の最高温度」または「ピーク温度」という語句は、本明細書において使用する場合、反応部において、例えば、オートクレーブ反応部（典型的に最大区域温度と述べられる）及び管状反応部（典型的にピーク温度と述べられる）において測定される最高温度を指す。

【 0 0 9 2 】

ハイパー圧縮器（ハイパー）または二次圧縮器は、a) H P R（高圧再循環）から流入するエチレン系構成成分、及び／または b) 一次から流入するエチレン系構成成分を、各々、その注入口圧力で反応器への供給に必要とされる圧力レベルに圧縮する装置である。この圧縮は、1 つまたは複数の圧縮段階で行うことができ、中間冷却と組み合わせることができる。ハイパーは、往復プランジャー圧縮器を備え、単一または複数の圧縮器フレーム（複数可）で構成され得る。

20

【 0 0 9 3 】

「ハイパー圧縮器処理量」または「二次圧縮器処理量」という用語は、本明細書において使用する場合、圧縮され、反応器構成に供給されたエチレン系供給物構成成分の正味量を指す。ハイパー処理量は、吸引側におけるエチレン系構成成分の圧縮体積及び密度の関数である。ハイパー圧縮器の吸引側における圧力及び温度条件は、圧縮されるべきエチレン系構成成分の密度を画定する。

【 0 0 9 4 】

「新しい」という用語は、エチレン系供給物構成成分（すなわち、「新しいエチレン」、「新しい C T A」）を参照して本明細書で使用する時、外部の供給源（複数可）から提供され、再循環源（複数可）から内部で提供されない反応物質を指す。例えば、ある実施形態では、新しいエチレンは、プロセス及びポリマー中の残留エチレンから、重合によって消費された、及び／または例えば、エチレンパーズを通じて失ったエチレンを補うのに必要な「補給エチレン」として使用される。

30

【 0 0 9 5 】

「再循環された」という用語は、反応物質を参照して本明細書で使用する時（すなわち、「再循環エチレン」、「再循環 C T A」）、高圧分離器（複数可）及び／または低圧分離器（複数可）でポリマーから分離され、反応器に戻される／圧縮される未反応反応物質を指す。

40

【 0 0 9 6 】

「供給」、「供給流量」、または「供給流」という用語は、本明細書において使用する場合、注入口において反応部に添加される新しい及び／または再循環された構成成分（例えば、エチレン、開始剤、C T A、及び／または溶媒）を指す。

【 0 0 9 7 】

「モル分率」という用語は、本明細書において使用する場合、混合物中の 1 つの構成成分対混合物の構成成分の総モルのモル比を指す。モル分率は、モル量またはモル流量の比率を計算することによって決定することができる。

【 0 0 9 8 】

50

「第 1 の反応部 (R Z 1) に供給される新しいエチレンのモル分率」という語句は、本明細書において使用する場合、第 1 の反応部に供給される (前方流を介して) 新しいエチレンのモル量を、第 1 の反応部に供給される (前方流を介して) エチレン + 任意のコモノマー (複数可) + 任意の C T A (複数可) のモル量で除したものを指す。

【 0 0 9 9 】

「第 n の反応部 (R Z n) に供給される新しいエチレンのモル分率」という語句は、本明細書において使用する場合、第 n の反応部に供給される (支流を介して) 新しいエチレンのモル量を、第 n の反応部に供給される (支流を介して) エチレン + 任意のコモノマー (複数可) + 任意の C T A (複数可) のモル量で除したものを指す。

【 0 1 0 0 】

「 C T A 系」という用語は、一般的にメルトインデックスを制御するために重合プロセスに添加される単一の C T A、または C T A の混合物を含む。 C T A 系は、水素原子を、ラジカルを含む成長ポリマー分子に移動することができ、それにより C T A 分子にラジカルが形成される構成成分を含み、それは次いで、新たなポリマー鎖を開始することができる。 C T A は、テロゲンまたはテロマーとしても既知である。

【 0 1 0 1 】

「 C T A 活性」または「連鎖移動活性係数 (C s 値) 」という用語は、本明細書において使用する場合、「連鎖移動の速度」と「エチレン伝搬の速度」との比率を指す。以下の実験セクションに提供される M o r t i m e r の参考文献を参照されたい。

【 0 1 0 2 】

「 Z 1 」及び「 Z i 」という用語は、本明細書において使用する場合、以下のように決定される。「反応器部 i 中の C T A の反応器部モル濃度 ([C T A]_{j i}) は、「反応器部 k = 1 から k = i に供給されたその C T A (前の反応部からの移動を除く) の総モル量」を、反応器部 1 から i に供給されたエチレン (前の反応部からの移動を除く) の総モル量で除したものと定義される (i = 1 であることに留意する) 。この関係は、下の方程式 A C に示される。

【 0 1 0 3 】

【 数 1 】

$$[CTA]_{ji} = \frac{\sum_{k=1}^i n_{CTA,jk}}{\sum_{k=1}^i n_{eth,k}} \quad (\text{方程式 A C})。$$

【 0 1 0 4 】

方程式 A C において、 j = 1 であり、

【 0 1 0 5 】

【 数 2 】

$$n_{CTA,jk}$$

【 0 1 0 6 】

は、「第 k の反応器部 (式中、 k = 1 ~ i) に新しく注入された第 j の C T A のモル量」であり、

【 0 1 0 7 】

【 数 3 】

$$n_{eth,k}$$

10

20

30

40

50

【 0 1 0 8 】

は、第 k の反応器部（式中、 $k = 1 \sim i$ ）に新しく注入されたエチレンのモル量」である。

【 0 1 0 9 】

「反応器部 I （ Z_i ）における CTA （系）の移動活性」は、「反応器部中の各 CTA の反応器部モル濃度の合計」を、その連鎖移動活性定数（ C_s ）で乗じたものと定義される。方程式 BC を参照されたい。連鎖移動活性定数（ C_s ）は、参照圧力（ 1360 atm ）及び参照温度（ 130 ）での反応速度の比率 K_s / K_p である。この関係は下の方程式 BC に示され、式中、 $n_{comp i}$ は、反応器部 i 中の CTA の総数である。 $i = 1$ 及び $n_{comp i} = 1$ であることに留意する。

10

【 0 1 1 0 】

【数 4】

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp i}} [CTA]_{ji} \cdot C_{s,j} \quad (\text{方程式 } BC)。$$

【 0 1 1 1 】

いくつかの連鎖移動剤の連鎖移動定数（ C_s ）が下の表 A に示され、これは、示される連鎖移動剤の 130 及び 200 、ならびに 1360 atm で $Mortimer$ により得られた連鎖移動定数（ C_s ）を示す。

20

【 0 1 1 2 】

【表 A】

表 A：参照 1～3 及び得られた活性エネルギーにおける 130°C または 200°C 及び 1360 atm で $Mortimer$ により測定された C_s 値

構成成分	130℃、1360 atm mでの C_s		200℃、1360 atm mでの C_s		ΔE_a	
	値	偏差	値	偏差	cal / モル	偏差
メタン	0	± 0.0002				
エタン	0.0006	± 0.0005				
プロパン	0.00302	± 0.0003	0.00652	± 0.00002	4200	± 300
イソブタン	0.0072	± 0.0003	0.0136	± 0.0005	3500	± 600
n-デカン	0.012	± 0.001				
プロピレン	0.0122	± 0.0008	0.02	± 0.0006	2700	± 800
ブテン-1	0.047	± 0.002	0.057	± 0.004	1100	± 1000
PA	0.33	± 0.01	0.283	± 0.004	-800	nd

30

40

【 0 1 1 3 】

「 $R_n = R_{Z1} / R_{Zn}$ 」という用語は、本明細書において使用する場合、反応部 n に関して、「第 1 の反応部（ R_{Z1} ）に供給された新しいエチレンのモル分率」対「反応部 n （ R_{Zn} ）に供給された新しいエチレンのモル分率」の比率を指す。エチレンホモポリマーの重合に関して、 R_{Z1} 及び R_{Zn} 値は、次のように決定される。方程式 AE 及び BE を参照されたい。

50

【 0 1 1 4 】

【 数 5 】

$$RZ1 = \frac{n_{fresh, eth, 1}}{n_{fresh, eth, 1} + n_{eth, 1}} \quad (\text{方程式AE}), \quad RZn = \frac{n_{fresh, eth, n}}{n_{fresh, eth, n} + n_{eth, n}} \quad (n \geq 2) \quad (\text{方程式BE}),$$

【 0 1 1 5 】

式中、 $n_{fresh, eth, 1}$ は、反応部1に供給された新しいエチレン（一次から）のモル流量[mol/時間]であり、 $n_{fresh, eth, n}$ は、反応部nに供給された新しいエチレン（一次から）のモル流量[mol/時間]であり、 $n_{eth, 1}$ は、
10 反応部1に供給されたHPR再循環からのエチレンのモル流量[mol/時間]であり、 $n_{eth, n}$ は、反応nに供給されたHPRからのエチレンのモル流量である。

【 0 1 1 6 】

「開始剤系」という用語は、各々一般的に、重合プロセスに添加される溶媒（例えば、炭化水素溶媒）中に溶解される、単一の開始剤、または開始剤の混合物を含む。

【 0 1 1 7 】

「注入位置」という用語は、本明細書において使用する場合、（重合プロセスで使用する）装置の注入口の場所を指し、そこで供給流が装置に追加される。

【 0 1 1 8 】

「供給条件」という用語は、本明細書において使用する場合、反応器に供給される構成成分、例えば、エチレン、CTA、開始剤、及び/またはモノマー（複数可）のモルの流量を指す。
20

【 0 1 1 9 】

「反応iにおけるプロセス速度」という用語は、本明細書において使用する場合、プロセスまたはエチレン系構成成分の体積流量を、反応部で使用される反応器管の横断面積で除したものであり、次のように計算される：

【 0 1 2 0 】

【 数 6 】

$$v_i = \frac{4 \times \phi_i}{\pi d_i^2} \quad [\text{m/s}] \quad (\text{方程式VA}), \quad 30$$

【 0 1 2 1 】

式中、 ϕ_i [m³/秒]は、反応部iに供給された総構成成分（モノマー、モノマー、CTA、不純物などを含む）の体積流量であり、反応iに供給された総質量流量を流量の密度で除することにより計算され、 d_i [m]は、反応部iの内部管の直径である。

【 0 1 2 2 】

「反応部iにおける平均プロセス速度」という用語は、反応部iの長さで平均化したプロセス速度を指す。

【 0 1 2 3 】

試験方法
40

メルトインデックス - メルトインデックス、またはI2をASTM D1238 (190 / 2.16 kgの条件)に従って測定し、10分間当たりのグラムでの溶出量を報告する。ASTM D1238 (190 / 10 kgの条件)に従ってI10を測定し、g / 10分間での溶出量を報告する。

【 0 1 2 4 】

分岐の13C NMR

試料調製：弛緩剤として0.025M Cr(AcAc)₃を含むおよそ2.7gのテトラクロロエタン-d₂/オルトジクロロベンゼンの50/50混合物を、Norrell 1001-7 10mm NMR管中の0.25gの試料に添加することにより、各ポ
50

リマー試料を ^{13}C NMRのために調製する。加熱ブロック及びヒートガンを使用して、管及びその内容物を 150°C に加熱することにより、試料を溶解及び均質化する。Bruker Dual DUL高温CryoProbeを装備したBruker 400 MHzスペクトロメーターを使用して、データを収集する。データファイル当たり1280～2560のトランジェント、6秒パルス繰返し遅延、 90° のフリップ角、及び120の試料温度でのインバースゲートデカップリングを使用して、データを取得する。全ての測定は、ロックモードで、非回転試料で行われる。データを取得する前に7分間、試料を熱的に平衡化する。 ^{13}C NMR化学シフトは、 30.0 ppm のEEEトリアドを内部基準にする。

【0125】

LDPEは、多くの種類の分岐、例えば、1,3-ジエチル、第四級炭素（gemジエチル）上のエチル分岐、C4、C5以上を含み、ブテンまたはプロピレンが使用される場合、単離されたC2分岐（ブテンから）またはC1（メチル、プロピレンから）分岐が観察される。全ての分岐レベルは、下の表A1に示されるように、約 40 ppm ～ 5 ppm のスペクトルを積分し、整数値を1000に設定し、その後、各分岐の種類に関連するピークを積分することにより決定される。次に、ピーク積分は、ポリマー中の1000C当たりの各分岐の種類の数を表す。表A1の最後の列は、各積分範囲に関連する炭素を記載する。LDPEにおけるC6+分岐の直接測定を表示し、長い分岐は「鎖端部」と区別されない。この値は、LLDPE、HDPE、及び他の線状ポリマーとは異なって定義される分岐レベルを表す。全ての鎖または6個以上の炭素の分岐の端部から3番目の炭素を表す 32.2 ppm ピークが使用される。長鎖分岐機構によりC6+分岐の数を得るために、測定されたC6+の数は、LDPE分子における主骨格の両端基の存在、及び炭素数が8のアルファ-オレフィンの使用の可能性について補正されなければならない。

【0126】

【表A1】

表A1：定量に使用された分岐の種類及び ^{13}C NMR積分範囲

分岐の種類	積分されたピーク（複数可）	積分された炭素ピーク（複数可）の特定
1, 3ジエチル	約 $10.5 \sim 11.5\text{ ppm}$	1, 3ジエチル分岐メチル
第四級炭素上のC2	約 $7.5 \sim 8.5\text{ ppm}$	第四級炭素上の2エチル分岐、メチル
C1	約 $19.75 \sim 20.50\text{ ppm}$	C1、メチル
C4	約 $23.3 \sim 23.5\text{ ppm}$	4-炭素分岐における2番目の CH_2 、メチルを最初のCとして数える
C5	約 $32.60 \sim 32.80\text{ ppm}$	5-炭素分岐における3番目の CH_2 、メチルを最初のCとして数える
C6以上（またC6+）	約 $32.1 \sim 32.3\text{ ppm}$	長さが6個以上の炭素の任意の分岐における3番目の CH_2

【0127】

実験

CP1、CP1.1、CP2、及びCP3に使用されたフロースキーム

図 1 は、管状反応器を備えるシミュレーション高圧重合反応器システムの一般化したフロースキームを示し、ハイパー圧縮器からの全ての構成成分は、「全前方ガス」反応器構成を表す反応器の第 1（前方）の反応部に送られる。流れ（1）は、一次圧縮器によって、ブースタ圧縮器の出口と一緒に流れ（2）へと圧縮される新しいエチレン補給である。流れ（2）は、高圧再循環流（18）と組み合わせられ、流れ（3）を形成し、二次圧縮器システム（ハイパー）の吸引注入口に分配される。ハイパーは、エチレン供給流を、高圧管状反応器（反応器）に供給するのに十分なレベルに加圧する。この反応器構成において C T A 系補給（新しい）供給を描写する流れ（4）は、ハイパーの注入口（複数可）、段間、または出口に供給され得る。C T A 系は、単一または複数のいずれかの構成成分からなってもよく、異なる組成物を含み得る。流れ（6）は、ハイパーの注入口（複数可）、段間（複数可）、出口（複数可）に供給され得る任意のコモノマー供給物を表す。ハイパーの吐出し温度は、典型的に、60～100 である。第 1 の反応部へのエチレン供給物は、典型的に、130～180 の温度に余熱される。

10

【0128】

反応器内で、各反応部の注入口で注入及び／または活性化されるフリーラジカル開始系（複数可）の助けを借りて、重合が開始される。各反応部内の最高温度は、各反応部の開始時に、開始系の濃度及び／または供給量を調整することによって設定点で制御される。反応の終了及び複数の冷却ステップを適用させた後、反応混合物を（10）で減圧及び／または冷却し、高圧分離器（H P S）内で分離する。H P S は、少量のワックス及び／または同伴ポリマーを含むエチレンが豊富な流れ（15）と、ポリマーが豊富な流れ（11）とに分離し、さらなる分離のために L P S に送られる。エチレン流（15）を冷却し、流れ（17）中で洗浄する。流れ（16）は、不純物及び／または不活性成分を除去するためのパージ流である。

20

【0129】

L P S で分離されるポリマーは、（12）で更に処理される。L P S で除去されたエチレンは、ブースタに供給され（流れ（13）を参照されたい）、ここで圧縮中に、溶媒、潤滑油、及び他の構成成分などの凝縮物質が、流れ（14）を通して回収及び除去される。ブースタの出口を、補給エチレン流（1）と合わせ、一次圧縮器によって更に圧縮する。

【0130】

C P 4 ～ C P 8、I P 4 . 1、I P 5 . 1、I P 6 . 1、I P 6 . 2、I P 6 . 4、I P 7 . 1、I P 8 . 1 のフロースキーム

30

図 2 は、管状反応器を備えるシミュレーション高圧重合反応器システムの一般化したフロースキームを示す。H P R（流れ 17）は、一次流量（流れ 2）と組み合わせられ、これは後にライン（18）及び（19）を通して流れ（4）及び（5）に分割され、ハイパーの吸引側に供給される。これらの操作において、ハイパーからの吐出し流量の一部は、反応器の第 1（前方）の反応部（流れ 9）に送られ、残りの流量（流れ 8）は、第 1 の反応部から下流に位置する反応部（支流）に送られる。エラー！参照源は見出されずに示されるように、反応器の側方に 2 つのエチレン系供給流（流れ 20 及び 21）がある。

【0131】

流れ（6）及び／または（7）は、C T A 系補給（新しい）供給を描写する。C T A 補給は、原則として、支流（8）及び前方流れ（9）に供給及び／または分配される主要圧縮流に自由に分配され得る。C T A 補給流（6）及び／または（7）は、ハイパーの注入口（複数可）、段間（複数可）、出口（複数可）、及び／または反応部の注入口（複数可）に供給され得る。コモノマー流量は、流れ（6）及び／または（7）を介してハイパーの吸引側に供給され得る。反応器システムの全ての他の残りの部分は、図 1 に関して上述される。

40

【0132】

I P 4 . 2、I P 4 . 3、I P 5 . 2、I P 6 . 3、I P 7 . 2、及び I P 8 . 2 のフロースキーム

50

図 3 は、管状反応器を備えるシミュレーション高圧重合反応器システムの一般化したフロースキームを示し、ハイパー圧縮器からの全ての構成成分は、反応器への 3 つのエチレン系供給流に分割される。流れ (1) は、一次圧縮器によって、ブースタ圧縮器の出口と一緒に流れ (2) へと圧縮される新しいエチレン補給である。流れ (2) は (19) に送られる。流れ (19) は、流れ (19a) に送られ、(19) からの残りのエチレンは、ライン (3a) を通って (19b) に送られる。代替的に、流れ (3b) からのエチレンは、流れ (19c) に送られてもよい。高圧再循環流 (18) は、流れ (19c) に向けられ、(18) からの残りのエチレンは、ライン (3b) を通ってライン (19b) に送られる。流れ (19c、19b、及び 19a) は、ハイパーによって、反応器の注入口圧力に圧縮され、それぞれ、9、20、及び 21 を通って第 1、第 2、及び第 3 の反応部の注入口に送られる。この反応器構成において CTA 系補給 (新しい) 供給を描写する流れ (4) は、ハイパー圧縮流 (19c) の注入口 (複数可)、段間、または出口に供給され得る。CTA 系は、単一または複数のいずれかの構成成分からなってもよく、異なる組成物を含み得る。

10

【0133】

流れ (6) は、ハイパーの注入口 (複数可)、段間 (複数可)、出口 (複数可) に供給され得る任意のコモノマー供給物を表す。任意に、(4) 及び (6) も、(19b) 及び / または (19a) に向けられてもよい。ハイパーの吐出し温度は、典型的に、60 ~ 100 である。第 1 の反応部へのエチレン供給物は、典型的に、130 ~ 180 の温度に予熱されるが、反応器への側部供給に供給されるエチレンは、ハイパーの吐出し温度で反応器に供給されるか、または反応器への供給前に冷却される。反応器システムの全ての他の残りの部分は、図 1 に関して上述される。

20

【0134】

重合シミュレーション

適用される反応スキーム及び速度での重合シミュレーションモデルは、Gotoらによって記載されている (Goto et al; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21 - 40, 1981 (Title: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally)。他の反応器及び製品のモデル化フレームワークは、Aspen Technology, Inc. Burlington, Massachusetts, USA の ASPEN PLUS、及び Dr. Wulko Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Germany の PREDICI を通じて入手可能である。これらのモデルフレームワークによって予期されるプロセス及び製品の応答は、反応器パラメータ、適用される反応スキーム、及び速度パラメータによって決定される。適用する反応スキーム及び速度パラメータは、以下に記載される。

30

【0135】

重合シミュレーションは、上述の Goto, LDPE シミュレーションモデルにより達成された。Gotoらによって使用された速度データは、次の参考文献: K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene; J. Macromol. Science - Chem., A13 (8), pp. 1067 - 1080 (1979) に記載されるように、様々な温度、圧力、及びポリマー濃度で行われた、高圧フリーラジカルポリエチレン重合実験から得られた。素反応ステップは、Gotoらによって次のように記載されている: i) エチレンの伝搬、ii) ラジカルの停止、iii) バックバイティングまたは SCB 形成、iv) ポリマーの移動または LCB 形成、v) ビニル形成をもたらす第二級ラジカルのベータ脱離、及び vi) ビニリデン形成をもたらす第三級ラジ

40

50

カルのベータ脱離。

【 0 1 3 6 】

主反応に対する速度データは、表 1 に示され、表中、 k_o は、前指数または頻度因子であり、 E_a は、温度依存を反映する活性化エネルギーであり、 ΔV は、圧力依存を反映する活性化体積である。全ての速度定数は、 k_o 、 E_a 、及び ΔV 値がバックバイティングの値であり、これらが、圧力及び温度条件の関数として、高圧ポリエチレン中のメチル分岐（ $C13$ NMR 技法によって分析される）をより反映するために最適化されたことを除いて、Goto らからである。

【 0 1 3 7 】

【表 1】

表 1：主反応の速度定数

反応	k_o	E_a	ΔV
単位	$m^3/時間/kmol$	cal/mol	cc/mol
伝搬	5.63E+11	10520	-19.7
停止	3E+11	3000	13
バックバイティング	2.6E+12	12130	-14
ポリマーへの移動	1.75E+12	14080	4.4
第二級ラジカルのベータ脱離	5.82E+11	15760	-22.6
第三級ラジカルのベータ脱離	8.51E+10	14530	-19.7

10

20

【 0 1 3 8 】

高圧（注入口圧力 100 MPa）のフリーラジカル重合において、分岐は、次の主反応により形成することができる：a）エチル及びブチル分岐をもたらす分子内反応であるバックバイティング反応、b）アルファ - オレフィン（ α -olefin）をポリマー分子内に組み込む反応（かかるアルファ - オレフィンは連鎖移動剤として使用される（例えば、プロピレン、1 - ブテンなど））、c）ポリマー分岐が停止される前のエチレン挿入の数に依存する炭素長を有するポリマー分岐をもたらすポリマーへの移動を伴う反応。例えば、分子間水素移動は、成長ポリマー分子の停止、及び「死」または不活性ポリマー分子の再活性化をもたらす。ポリマーへの移動を伴う反応に関して（上記の「c」）、理論的には、この反応は、最大 1000 個及びそれ以上の炭素のエチル及びブチル分岐に変化する分岐長をもたらす。この反応によるエチル及びブチル分岐の形成は、非常に低く小さなレベル、典型的に、1000 個の炭素当たり 0.1 未満で生じるのみである。長鎖分岐は、分子間水素移動から形成され（上記の「c」）、最終ポリマーの分子量分布の拡大をもたらす。上記の「b」の反応に関して、アルファ - オレフィンの組み込みは、最終ポリマーの分子量分布の拡大をもたらさない。 $C13$ NMR は、 $C6$ 以上と定義される長鎖分岐（LCB）のレベルを測定するために使用することができるが、NMR スペクトルに対する補正は、より高いアルファ - オレフィンの存在を伴って、または伴わずに作製されたポリマー試料のスペクトルを比較することによって、8 個以上の炭素数を有する任意のアルファ - オレフィン（CTA）の存在に関して行われ得る。Goto ら及び Yamamoto らによって開発された速度は、温度、圧力、及び重合濃度（組み込まれたエチレン単位として表される）などのプロセス条件の関係、分子間水素移動（「ポリマーへの移動」）の速度パラメータ、及び最終ポリマーの分子量分布に対する分子間水素移動のレベルの影響に焦点を当てている。

30

40

【 0 1 3 9 】

選択された CTA の速度データが、表 2 に示される。速度定数は、Mortimer により決定された C_s 値（ k_s/k_p ）上の速度定数（以下の参考文献を参照されたい）、及び Goto らによって示されている通りのエチレン伝搬速度（表 1 を参照されたい）の助けを借りて計算された。

50

【 0 1 4 0 】

【 表 2 】

表 2 : 選択された C T A の速度定数

構成成分	改質剤への連鎖移動			反応性比	
	k_{ao} m ³ /時間/ kgmol	E_a cal/m ol	ΔV_{cc} /m ol	$r_1 (k_{11}/k_{12})$	$r_2 (k_{22}/k_{21})$
プロピレン (C T A)	2.20E+11	13220	-16.7	3.10	0.77
プロピオンアルデヒド (C T A)	1.07E+11	9720	-8.4	0.00	0.00
イソブタン (C T A)	3.51E+11	14020	-16.7	0.00	0.00

10

【 0 1 4 1 】

その C T A 官能基のそばのプロピレンはコモノマーとしても作用し、追加のメチル分岐をもたらす。これらの追加のメチル分岐は、典型的に、ポリマーの密度を 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 0 4 g / c c 低下させる。更に、コモノマー活性は、反応器周期当たりの消費レベルを増加させ、これにより、より多くのプロピレンが C T A ならびにコモノマーとしての消費を補うために添加されなければならない。

20

【 0 1 4 2 】

参考文献：

一般：G . L u f t , C h e m . - I n g . - T e c h . , H o c h d r u c k - P o l y a e t h y l e n , V o l . 5 1 (1 9 7 9) N r . 1 0 , p a g e s 9 6 0 - 9 6 9 . P e r o x i d e e f f i c i e n c y : T . v a n d e r M o l e n e t a l , I n g . C h i m . I t a l , " L i g h t - o f f " t e m p e r a t u r e a n d c o n s u m p t i o n o f 1 6 i n i t i a t o r s i n L D P E p r o d u c t i o n , V o l . 1 8 , N . 1 - 2 , F e b 1 9 8 2 , p a g e s 7 - 1 5 . 連鎖移動活性及びコモノマー反応性スキームデータは、次に記載されている：P . E h r l i c h , G . A . M o r t i m e r , F u n d a m e n t a l s o f t h e f r e e r a d i c a l p o l y m e r i z a t i o n o f e t h y l e n e , A d v . P o l y m e r S c i . , V o l . 7 , 3 8 6 - 4 4 8 (1 9 7 0) 、 G . M o r t i m e r , J o u r n a l o f P o l y m e r S c i e n c e : P a r t A - 1 ; C h a i n t r a n s f e r i n e t h y l e n e p o l y m e r i z a t i o n ; V o l . 4 , p 8 8 1 - 9 0 0 (1 9 6 6) 、 G . M o r t i m e r , J o u r n a l o f P o l y m e r S c i e n c e : P a r t A - 1 , C h a i n t r a n s f e r i n e t h y l e n e p o l y m e r i z a t i o n . P a r t I V . A d d i t i o n a l s t u d y a t 1 3 6 0 a t m a n d 1 3 0 ° C ; V o l . 8 , p 1 5 1 3 - 1 5 2 3 (1 9 7 0) 、 G . M o r t i m e r , J o u r n a l o f P o l y m e r S c i e n c e : P a r t A - 1 , C h a i n t r a n s f e r i n e t h y l e n e p o l y m e r i z a t i o n . P a r t V . T h e e f f e c t o f t e m p e r a t u r e ; V o l . 8 , p 1 5 3 5 - 1 5 4 2 (1 9 7 0) 、 G . M o r t i m e r , J o u r n a l o f P o l y m e r S c i e n c e : P a r t A - 1 , C h a i n t r a n s f e r i n e t h y l e n e p o l y m e r i z a t i o n P a r t V . T h e e f f e c t o f p r e s s u r e , V o l . 8 , p 1 5 4 3 - 1 5 4 8 (1 9 7 0) 、 及び G . M o r t i m e r , J o u r n a l o f P o l y m e r S c i e n c e : P a r t A - 1 , C h

30

40

50

ain transfer in ethylene polymerization
 VII. Very reactive and depleteable transfer
 agents, Vol. 10, p163 - 168 (1972)。S. Goto e
 t al., Journal of Applied Polymer Science
 : Applied Polymer Symposium, 36, 21 - 40, 1981
 (表題: Computer model for commercial high p
 ressure polyethylene reactor based on el
 elementary reaction rates obtained experim
 entally) のLDPEシミュレーションモデルを参照されたい。

【0143】

10

開始剤系

表3は、温度及び圧力が、活性化エネルギー（ E_a ）及び活性化体積（ ΔV ）を介して、伝搬速度及びラジカル停止速度に著しい影響を有することを示す。ペルオキシド効率は、比率

【0144】

【数7】

$$K_p / K_t^{1/2}$$

【0145】

20

の影響を受け、そのため、温度及び／または圧力の上昇と共に増加し、温度及び／または圧力の低下と共に減少する。例えば、Theo van der Molenら（上記の参考文献を参照されたい）は、その論文「Light-off temperature and consumption of 16 initiators in LDPE production」において、高圧LDPE反応器において、ある特定の温度レベルに達するまでの開始剤の消費は、操作圧力の影響を強く受けることを示す。このため、開始剤系の量を増加させずに操作圧力を低下させることは、所与の反応器システムに対してより低い最大区域またはピーク温度（複数可）及びより低いモノマー転化レベルをもたらす、逆もまた同様である。

【0146】

30

40

50

【表 3】

表 3：各有機ペルオキシドの異なる時間での半減期温度 (*)

	開始剤系 (**)	化学名	半減期温度 [°C]
			0.1 [時間]
クラス 1	TRIGONOX 25	Tert-ブチルペルオキシピ バレート	94
	TRIGONOX 21	Tert-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキサン酸	113
クラス 2	TRIGONOX F	Tert-ブチルペルオキシア セテート	139
	TRIGONOX 201	ジ-tert-アミルペルオキ シド	150
クラス 3	TRIGONOX 101	2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ ル) ヘキサン	156
	TRIGONOX T	Tert-ブチルクミルペルオ キシド	159
	TRIGONOX B	ジ-tert-ブチルペルオキ シド	164
	TRIGONOX 145 -E85		164

注記：(*) : Akzo Nobel brochure ; (**) : TRIGONOX
はAKZONOBELの商品名である。

【0147】

管状反応器シミュレーションの詳細

表 4 及び表 5 は、本発明及び比較重合の反応器構成及びプロセス条件を示す。メルトインデックスを制御するためにシミュレーションに使用した CTA の種類は、0.001 ~ 0.33 の CTA 活性 (Cs) を有する。60 メートルトン / 時間のエチレン系処理量を用いて、典型的に 280 MPa (2800 バール) の反応器注入口圧力で操作する高圧管状反応器に関して重合をシミュレーションする。ハイパー圧縮器から流入するエチレン系流量は、100 / 0 / 0 / 0 (CP1、CP1.1、CP2、及び CP3)、または 40 / 40 / 20 / 0 (CP4、CP5、IP4.1、IP4.2、IP4.3、IP5.1、及び IP5.2)、または 25 / 25 / 50 / 0 (CP6、CP7、IP6.1、IP6.2、IP6.3、IP6.4、IP7.1、及び IP7.2)、または 60 / 20 / 20 / 0 (CP8、IP8.1、及び IP8.2) で分配され、これはエチレン流量が完全に前方反応部に送られたか、または最初の 3 つの反応部にわたって異なる比率で分配されたかのいずれかであったことを示す。管状反応器構成は、4 つ以上の反応部の全長の最大数千メートルを構成する。このシミュレーション研究において、反応器長さは、1300 ~ 1400 メートルに変化し、反応器は 4 つの反応部を含む。反応器管の内径は、所望の平均プロセス速度を 12 ~ 14 m / 秒に維持するために異なり、したがって、混合、熱伝達、ならびに反応器内及び反応器にわたる許容可能な圧力低下のための良好な流動様式を提供する。反応器にわたる圧力低下は、全てのシミュレーションに関して約 500 バールに保たれる。

【0148】

開始剤系は1つまたは開始剤の混合物を含み、異なる位置で反応器に注入され、複数の反応部を創出し、したがって、4つの反応部温度プロファイルを創出する。シミュレーションに使用された各ペルオキシドの半減期時間は、表3に列記される。

【0149】

典型的に、Tert - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (TBPO) 及びジ - tert - ブチルペルオキシド (DTBP) の混合物が使用されたが、低い開始及び/または再開温度では、Tert - ブチルペルオキシピバレート (TBPIV) が添加されるか、またはより低いピーク温度 (270 以下) の場合には、DTBP は Tert - ブチルペルアセテート (TBPA) に置き換えられた。

【0150】

反応部の冷却または加熱のための水温度は、向流モードで155 の注入口温度で操作される。代替的に、水温度は、他の一様なまたは一様でない設定で操作されてもよい。冷却部は並流及び/または向流モードで操作され得る。

【0151】

シミュレーションは、150 の第1の反応部の注入口温度で行われた。それぞれ、0.33 及び 0.001 の活性 (Cs)、ならびに反応器周期当たり約10% 及び1% の転化を有するプロピオンアルデヒド (PA) 及びイソ - ブタンは、連鎖移動剤 (CTA) として使用される。

【0152】

形成された最終ポリマーの最初の40重量% 及び形成された最終ポリマーの最後の60重量% の長鎖分岐

本明細書で使用される「長鎖分岐頻度 (LCBf)」という用語は、ポリエチレンに転化される1000個のC原子 (または500個のエチレン単位) 当たりの長鎖分岐をもたらず、後述される、ポリマーステップへの移動に関連する比率を指す。一般的にLCBfは、全ポリマーの平均数である。この比率は、NMRによって決定するか、またはシミュレーションによって計算することができる。本明細書で使用される数は、シミュレーションによって得られる。シミュレーションによって得られるLCBfは、ポリマー反応RLCB速度及び伝搬速度Rpに対する移動の比率であり、この比率に500を乗じる。 $RLCB = k_{LCB} * [Rad] * [Pol]$ 及び $R_p = k_p * [Rad] * [エチレン]$ 。 $RLCB / R_p$ の比率は、転化される1エチレン単位当たりのLCB形成の頻度のみを示すだろう。全ポリマーの総LCBfを得るために、比率は、使用される反応器の温度、圧力、ならびに転化プロファイル上で積分しなければならない。これは一般的に、CiTのPrediciのようなシミュレーションソフトウェア、または類似プログラムにおいて行われ、これらは微分方程式を解くことができる。

【0153】

LCB含量は、Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. (MPCCL) モデルに基づき、Goto (Goto et al., Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21 - 40 (1981)) によって記載される重合シミュレーションモデルから得られ、これは、プロセスシミュレーションの生成量から反応器の長さに沿って抽出することができる。形成されたポリマーの最初の40重量% でのLCB (LCBf 40%) は、生成された総累積ポリマー (反応器の出口で生成された総ポリマー) に対する40重量% ポリマーの位置で得られる (例えば、線形内挿を使用して)。

【0154】

総ポリマー (Mp 40%) のその40重量% の位置でのポリマーの量は、下の方程式1に示される。

$$M_{P40\%} = M_{Ptotal} \times 0.4 \quad [kg / 時間] \quad (\text{方程式 1})$$

式中、 M_{Ptotal} は、反応器の端部 (出口) で生成された累積ポリマーの総量である。この位置でのLCBfは、プロセスシミュレーション生成量から決定され、LCBf

10

20

30

40

50

40%で検討される。

【0155】

残りの60重量%ポリマーのLCBfは、下の(方程式2)により計算される。

【0156】

【数8】

$$LCB_{f60\%} = \frac{LCB_{f最終ポリマー} - 0.4 \times LCB_{f40\%}}{0.6} \quad [1/1000C] \quad (\text{方程式2})。$$

【0157】

総ポリマーに対する最初のLCB40%とLCB40%に対するLCB60%との比率は、下の(方程式3)及び(方程式4)に簡素化される。

【0158】

【数9】

$$R_{LCB40\%} = \frac{LCB_{f40\%}}{LCB_{最終ポリマー}} \times 100\% \quad [\%] \quad (\text{方程式3})、$$

$$\frac{R_{LCB_{f60\%}}}{R_{LCB_{f40\%}}} = \frac{LCB_{f60\%}}{LCB_{f40\%}} \quad [\%] \quad (\text{方程式4})。$$

10

20

【0159】

LCBf40%の計算例(IP6.1の例に対して行われた)。異なる重量%のポリマーが形成される反応器位置でのプロセスシミュレーション生成量(Gotto速度-表1を参照されたい)。形成された重量ポリマーの37.9%は、0.88/1000CのLCBfを有する。形成された重量ポリマーの42.5%は、0.90/1000CのLCBfを有する。形成された最終ポリマーは、3.08/1000CのLCBfを有する。

【0160】

【数10】

$$LCB_{f40\%} = \frac{40\% - 37.9\%}{42.5\% - 37.9\%} \times (0.90/1000C - 0.88/1000C) + 0.88/1000C = 0.89/1000C$$

$$R_{LCB_{f40\%}} = \frac{LCB_{f40\%}}{LCB_{f最終}} \times 100 = \frac{0.89}{3.08} = 28.8\%$$

$$LCB_{f60\%} = \frac{LCB_{f最終} - 0.4 \times LCB_{f40\%}}{0.6} = \frac{3.08/1000C - 0.4 \times 0.89/1000C}{0.6} = 4.54/1000C$$

$$\frac{R_{LCB_{f60\%}}}{R_{LCB_{f40\%}}} = \frac{4.54/1000C}{0.89/1000C} = 5.11$$

30

【0161】

正規化された分子量分布(MWD)

分子量分布((dw/dlogM)とlogMとの間の関係を表す)は、重合設計、プロセス開発、改善、及び操作に使用される重要なパラメータである。それは、所望の生成物特性を提供する、生成されるポリマーの種類(狭いまたは広いMWD)を決定するために必要である。正規化されたMWDデータは、ポリマーポピュレーションバランス方程式の解により重合速度(本研究におけるGotto速度)からMWDを構築するために、PREDCIの市販のソフトウェアパッケージ(Dr. M. Wulchow, Computing in Technology, GmbH, Pater-Klbe-Strape 7, D-26180 Rastede, Germanyにライセンスされる)を使用することによって得ることができる。PREDCIのために必要な入力、使用されたGo

40

50

t o 速度、ならびにモノマー及び／またはコモノマー、開始剤及び C T A 流量、温度及び圧力プロファイル、ならびに経過時間であり、これらの全てはプロセスシミュレーションから得ることができる。P R E D I C I ソフトウェアパッケージは、正規化された M W D データを生成するために使用することができる。各ポリマーの M W D が計算され、その後、（方程式 5）：

【 0 1 6 2 】

【 数 1 1 】

$$MWD_{\text{正規化}} = \frac{MWD_{\text{実施例}}}{MWD_{CP1}} \times 100\% \quad (\text{方程式 5})$$

10

【 0 1 6 3 】

に従い、C P 1 の M W D で正規化された（比較 - 1 0 0 / 0 / 0 / 0）。

【 0 1 6 4 】

管状反応器の比較重合：C P 1、C P 1 . 1、及び C P 2 ~ C P 8

比較重合 C P 1、C P 1 . 1、C P 2、及び C P 3 のシミュレーションは、反応器構成 1 0 0 / 0 / 0 / 0（エチレン系供給流が完全に第 1 の反応部に送られる）に対して行われた。反応器の内管径は、5 4 m m のものであり、全反応器長さにわたって約 1 3 . 6 m / 秒の平均プロセス速度をもたらす。転化レベルは、C P 1 . 1 の最後 2 つのピーク温度を調整することによって標的レベルで維持される。異なる活性を有する、つまり C s = 0 . 3 3 及び C s = 0 . 0 1 の C T A がシミュレーションされた。これらの C T A は、それぞれ、1 0 % 及び 1 % の全体的な転化または補給レベルでシミュレーションされた。大半のシミュレーションは、1 d g / 分のメルトインデックスを有する生成物に対して行われた（1 0 d g / 分のメルトインデックスの生成物に対してシミュレーションされた C P 2 を除く）。C P 1、C P 1 . 1、C P 2、及び C P 3 に関して、補給及び再循環された全ての C T A は、第 1 の反応部に供給される。比較及び本発明の実施例におけるエチレン転化は、それぞれ、3 1 . 9 %（1 M I、C s = 0 . 3 3）、3 3 . 9 %（1 0 M I、C s = 0 . 3 3）、及び 3 1 . 5 %（1 M I、C s = 0 . 0 1）である。更なる詳細は、表 4 及び表 5 に見出すことができる。

20

【 0 1 6 5 】

C P 1 において、エチレンは、それぞれ、2 9 0、2 9 0、2 9 0、及び 2 9 0 の高いピーク温度下で重合され、最終生成物において、3 . 1 3 / 1 0 0 0 C の L C B f 含量をもたらす。L C B 4 0 % 含量は、0 . 7 9 / 1 0 0 0 C のものであり、2 5 . 3 % の R L C B f 4 0 % をもたらす。

30

【 0 1 6 6 】

正規化された分子量分布（M W D）は、1 0 0 % である、つまり

【 0 1 6 7 】

【 数 1 2 】

$$MWD_{\text{正規化}} = \frac{MWD_{CP1}}{MWD_{CP1}} \times 100\% = 100\%$$

40

【 0 1 6 8 】

C P 1 の M W D は、表 6 に報告される正規化された M W D 値を計算するために使用される。

【 0 1 6 9 】

C P 1 . 1 において、重合は、2 4 0 の最初の 2 つのピーク温度でシミュレーションされるが、残りの 2 つのピークは、C P 1 の転化レベルに達するように、3 1 8 及び 3 1 8 に増加される。興味深いことには、生成された最初の 4 0 % のポリマーが C P 1 の対応する値よりも大幅に低い L C B f 4 0 % レベルを有することである。したがって、残

50

りの60%のポリマーは、更に全体的なLCBレベルが増加するため、増加したLCBf60%を有する。このより高いLCBレベルは、わずかに広いMWD(104%対100%)をもたらす。反応器長さに沿って局所的に形成されたポリマーのLCBレベルの発達及び温度プロファイルは、図4及び図6に見出すことができる。

【0170】

ポリマーの特性に対するメルトインデックス(10MI)及びCTA活性($C_s = 0.01$)の作用は、CP2及びCP3において対応する。より高いMIはMWDを狭化し(CP2の実施例は、82%の正規化されたMWDを有する)が、低い活性CTAで操作すると非常に広いMWDポリマーが得られる(CP3の実施例は160%の正規化されたMWDを有する)ことが明確に示される。

10

【0171】

CP4~CP8の実施例は、反応器の前方及び側方の両方に供給されたエチレン系供給流による高圧管状重合を示す。CP4(40/40/20/0)は、総流量の40%流量が前方に送られ、次の40%及び残りの20%が反応器の側方(それぞれ、反応部2及び3)に送られることを示すが、CTA(補給及び再循環)は、反応部にわたって分配されるエチレン供給流量で案分され、反応器に沿って等しいCTA供給濃度をもたらす。比較の例では、高いピーク温度、つまり290、290、290及び290が全ての反応部に対して適用された。反応器長さは、31.9%転化($C_s = 0.33$ 及び1MIに関して)、31.5%($C_s = 0.01$ 及び1MI)、または33.9%($C_s = 0.33$ 及び10MI)を得る/それと一致するように選択された。反応器にわたる異なる流量分配により、各反応部において約13m/秒の平均プロセス速度を維持するために、及び良好な流動様式及び熱伝達を維持するために、管内径が各例に対して調整されたことに留意すべきである。類似のアプローチがCP6、CP7(25/25/50/0の反応器構成)、及びCP8(60/20/20/0の反応器構成)に適用された。

20

【0172】

CP1、CP8、CP4、及びCP6の正規化されたMWD値から、同じプロセス条件で第1の反応部に送られるエチレン系流量を低下させることによってLCBf40%の値は大幅に増加するが、40/40/20/0の値は60/20/20/0及び25/25/50/0/構成の値よりも低いと結論付けることができる。正規化されたMWD値は、100/0/0/0から25/25/50/0構成の段階を追った着実な増加傾向(100%、128%、140%、及び164%)を示す。正規化されたMWDにおけるこの傾向は、最終ポリマーのLCBレベルまたはLCBf40%値によって支持されない。同様に、メルトインデックスの増加はMWDを狭化する(CP7を参照されたい)。低い活性CTAに向かうことによってMWDが広がる(CP5を参照されたい)。

30

【0173】

40

50

【 表 4 - 1 】

表 4 : プロセス構成及び操作条件

エチレン供給分配率 1 % ^A	実施例	C I 温度 [°C]	ヒート温度 [°C]	開始／再開温度 [°C]	転化 [%]	反応器注入 口圧力 [バール]	反応器内径 [mm]	反応器長さ [m]
100/0/0/0	CP1	NA	290/290/290/290	150/251/256/262	31.9	2800		
	CP1. 1	NA	240/302/302/302	150/211/263/270	31.9	2800	54/54/54/54	374/323/374/337 (全長 1408)
	CP2	NA	290/290/290/290	150/244/246/253	31.9	2800		
	CP3	NA	290/290/290/290	150/255/253/261	31.9	2800		
40/40/20/0	CP4	40	290/290/290/290	150/169/241/224	31.9	2800		
	IP4. 1	40	240/240/300/300	150/141/199/233	31.9	2800		
	IP4. 2 ^(**)	40	240/240/299/299	150/140/198/231	31.9	2800		
	IP4. 3 ^(***)				31.9		34/48/54/54	136/170/646/337 (全長 1289)
	CP5	40	290/290/290/290	150/169/241/223	31.5	2800		
	IP5. 1	40	240/240/304/304	150/141/200/236	31.5	2800		
25/25/50/0	IP5. 2 ^(***)	40	240/240/301/301	150/140/202/233	31.5	2800		
	CP6	40	290/290/290/290	150/165/168/231	31.9	2800		
	IP6. 1 ^(*)	40	258/258/296/296	150/140/148/237	31.9	2800		
	IP6. 2	40	240/240/302/302	150/140/141/240	31.9	2800		
	IP6. 3 ^(***)	40	240/240/300/300	150/140/140/238	31.9	2800	27/38/54/54 /54	136/153/663/337

【 0 1 7 4 】

10

20

30

40

50

60/20/20/0	IP6.4	80	240/240/307/307	150/159/157/235	31.9	2800	(全長 1289)
	CP7	40	290/290/290/290	150/161/166/218	33.9	2800	
	IP7.1	40	240/240/303/303	150/140/139/225	33.9	2800	
	IP7.2 ^(***)	40	240/240/301/301	150/140/139/223	33.9	2800	
	CP8	40	290/290/290/290	150/229/235/215	31.9	2800	42/48/54/54 136/136/714/337 (全長 1323)
	IP8.1	40	240/240/301/301	150/187/197/227	31.9	2800	
	IP8.2 ^(***)	40	240/240/298/298	150/186/196/225	31.9	2800	
		40					

(*) 主張限度；(**) 側方のみへの新しエチレン分配；(***) 前方への新しいC T A分配、及び側方への新しいエチレン分配；
A) 各留意される重合区域 (複数可) に供給されたエチレン+C T Aのモル%、ならびに重合に供給されたエチレン及びC T Aの総モルに
基づく各モルパーセント。最初のパーセンテージは、第1の反応部に供給されたエチレン+C T Aのモル%を表す。

【表 5 - 1】

表 5：連鎖移動剤及び各反応部へのエチレン分配

エチレン供給 分配mol%	実施例	MI g/10分	CTA活性 (Cs)	RZ							R3	Z1/Z2 ^B	Z1/Z3 ^C
				RZ1	RZ2	RZ3	R2	R3	Z1/Z2 ^B	Z1/Z3 ^C			
100/0/0/0	CP1	1	0.33	0.333	NA	NA	NA	NA	1	1			
	CP1.1	1	0.33	0.333	NA	NA	NA	NA	1	1			
	CP2	10	0.33	0.333	NA	NA	NA	NA	1	1			
	CP3	1	0.01	0.333	NA	NA	NA	NA	1	1			
40/40/20/0	CP4	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			
	IP4.1	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			
	IP4.2	1	0.33	0	0.416	0.833	0	0	0	0	1.25	1.34	
	IP4.3	1	0.33	0	0.416	0.833	0	0	0	0	1.34	1.64	
	CP5	1	0.01	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			
	IP5.1	1	0.01	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			
25/25/50/0	IP5.2	1	0.01	0	0.416	0.833	0	0	0	0	1.26	1.54	
	CP6	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			
	IP6.1	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			
	IP6.2	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			
	IP6.3	1	0.33	0	0	0.666	NA	0	0	0	1.14	1.61	
	IP6.4	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			
	CP7	10	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			
	IP7.1	10	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1			

【 0 1 7 6 】

10

20

30

40

50

【 表 5 - 2 】

60/20/20/0	IP7.2	10	0.33	0	0	0.666	NA	0	1.07	1.68
	CP8	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP8.1	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP8.2	1	0.33	0	0.833	0.833	0	0	1.31	1.61

B) Z 1 / Z 2 は、第 1 のエチレン供給物 (Z 1) における C T A 系の活性対第 2 のエチレン供給物 (Z 2) における C T A 系の活性の比率である。C) Z 1 / Z 3 は、第 1 のエチレン供給物 (Z 1) における C T A 系の活性対第 3 のエチレン供給物 (Z 3) における C T A 系の活性の比率である。R Z 1、R Z 2、及び R Z 3 は、6 0 m o l % のエチレン供給物が高压再循環 (H P R) 流量からであると仮定して計算される。残りの 4 0 % は、新しいエチレン及び低圧再循環 (L P R) 流量を含む一次からである。新しいエチレンは、3 3 . 3 m o l % であり、これは、転化され、ページ流量により失ったエチレンを含む。よって、L P R 流量は、6 . 7 m o l % であり、これは、L P R 及び二次圧縮器グラインド漏れからのエチレンを含む。

【 0 1 7 7 】

10

20

30

40

50

【表 6 - 1】

表 6：シミュレーションされたポリマー特性

エチレン供給分配m o l %	実施例	SCB	最終LCB f	正規化さ れたMw /Mn	LCB f _{40%}	LCB f _{60%}	R _{LCB f40%}	R _{LCB f60%/LCB f40%}
		[1/10 00C]	[1/100 0C]	[%]	1/1000 C	1/1000 C		
100/0/0/0	CP1	22.91	3.13	100	0.79	4.68	25.3	5.92
	CP1.1	23.08	3.32	104	0.61	5.39	17.6	8.78
	CP2	23.58	3.89	82	0.67	6.03	17.4	8.94
	CP3	24.00	3.23	160	0.81	4.84	25.1	5.98
	CP4	22.69	3.19	140	1.11	4.57	34.7	4.13
	IP4.1	21.90	3.07	110	0.73	4.64	23.8	6.35

【 0 1 7 8 】

10

20

30

40

50

【表 6 - 2】

40/40/20/0	IP4.2	21.81	3.04	91	0.73	4.59	24.0	6.29
	IP4.3	21.73	3.01	80	0.73	4.53	24.3	6.19
	CP5	23.92	3.33	234	1.15	4.77	34.5	4.77
	IP5.1	23.47	3.33	204	0.76	5.04	22.7	6.66
	IP5.2	23.26	3.24	148	0.77	4.88	23.7	6.35
25/25/50/0	CP6	22.40	3.21	164	1.58	4.29	49.3	2.71
	IP6.1	21.73	3.08	127	0.89	4.54	28.9	5.11
	IP6.2	21.80	3.14	121	0.69	4.87	21.9	6.95
	IP6.3	21.65	3.09	87	0.69	4.69	22.4	6.78
	IP6.4	22.54	3.29	132	0.73	5.00	22.3	6.81
60/20/20/0	CP7	22.52	3.37	123	1.60	4.55	47.5	2.84
	IP7.1	22.06	3.34	91	0.72	5.08	21.7	7.01
	IP7.2	21.90	3.28	64	0.73	4.98	22.1	6.87
	CP8	22.91	3.13	128	1.26	4.38	40.2	4.38
	IP8.1	21.98	2.96	106	0.73	4.62	23.8	6.33
	IP8.2	21.97	2.99	78	0.73	4.50	24.3	6.18

10

20

30

40

【0179】

本発明の重合IP4.1～IP4.3、IP5.1、IP5.2、IP6.1～IP6.4、IP7.1、IP7.2、IP8.1、及びIP8.2

全ての本発明のポリマーは、最初の2つのピーク（第1及び第2ピーク）温度を240

に下げてシミュレーションされた（最初の2つのピーク温度を258で操作するIP6.1の例を除く）。IP6.1は、特許請求の限度値を決定するために使用された。標的転化レベルを維持するために残りのピークの温度を上げる。観察されるように、エチレン系供給流の反応器の側方への供給、及び低い第1ピーク温度での操作（全てのIPの例に示される）の組み合わせられた作用は、第2及び第3の反応部の再開温度を大幅に低下さ

50

せる。

【0180】

比較重合CP4～CP8を使用して生成されたポリマーと比較して、本発明の重合（IPの実施例）により生成されたポリマーの特性、例えば、生成された最初の40重量%のポリマーは、明らかにより低いLCBF40%を示す。関連のLCBF蓄積プロファイルは図4及び図5に示される。表6の正規化されたMWDは、最終ポリマーにおいてLCBレベルが類似するにも関わらず、第1ピーク温度の低下が、反応器の側方へのエチレン系流量を使用する全ての反応器構成に関して、高いピーク温度で操作するそれらのそれぞれのベースラインの例（CPの実施例）に対してMWDの狭化をもたらすことを示す。

【0181】

意外にも、LCBがポリマーにおいて形成されるシーケンスがポリマーの最終MWDに対して極めて大きな作用を有し得ることが分かった。狭いMWDポリマーまたはより高い転化レベルである特定のMWDを有するポリマーを作製するために、LCBの形成を遅らせ、形成される最初の40重量%のポリマーの維持LCBレベルを低く保つことが好ましい一方で、形成される残りのポリマーにおけるより高いLCBレベルは、プロセスが狭いMWDポリマーを生成する、またはより高い転化レベルである特定のMWDを有するポリマーを生成する能力に著しく影響を及ぼさない。

【0182】

検証された構成のベースライン及び本発明の操作を比較する次の観察を行うことができる。全ての高いピーク温度操作に関して、MWDは、より多くのエチレン系供給流を反応器の側方に送る場合、大幅に拡大される。本発明の操作は、より多くのエチレン系供給流を反応器の側方に送る場合、MWDの拡大にあまり大幅な増加をもたらさない。したがって、MWDの狭化の改善作用は、より多くのエチレン系供給流を反応器の側方に送る場合、より顕著となると結論付けることができる。

【0183】

ポリマー特性に対する冷ガス注入（CI）温度の影響がIP6.4（80のCI温度）において研究されてきた。IP6.1の例（40のCI温度）と比較して、IP6.4は、第2の反応部の高い再開、及び最後の2つの反応部において増加したピーク温度をもたらす、より低いLCBF40%レベルだが、最終ポリマーにおいてより高いLCB及びより広いMWDをもたらす。IP4.2は、全ての新しいエチレンが一次圧縮器から反応器支流に流入する分配の実施例を示す。この分配は、正規化されたMWDを110%から91%に狭化する。最後に、新しいエチレンの反応器支流への上記分配と、全ての補給CTAの反応器前方流への分配とを組み合わせることにより、正規化されたMWDが91%から80%に更に低下される。類似する傾向が25/25/50/0及び60/20/20/0構成で見られた。

【0184】

本発明の第1のピーク温度の低下ならびに新しいエチレン及び/またはCTAの好ましい分配に類似する利益が、異なるMIで、または異なる活性のCTAを用いて作製される場合、正規化されたMWDに関して観察される（10MIに関してはIP7.1及び7.2、0.01のCsを有するCTAに関してはIP5.1及びIP5.2を参照されたい）。

【0185】

製品機能

製品特性（正規化されたMWD）に対するエチレン系スプリット比及びプロセス条件の影響は、図8にプロットされている。意外にも、2つの供給流にエチレン系供給流量を分配することと組み合わせて、より低い第1のピーク温度を使用する本発明の重合が所与の転化レベルで狭いMWDポリマーを生成する機能を増強することが分かった。この作用は、ひし形及び白丸ラベルデータ点により図8に示される。本発明の所見は、高転化レベルを維持しながら、ポリマー生成物のMWDを更に狭化するために新しいエチレン及び/または新しいCTAの好ましい分配を適用することによって更に改善され得る。意外にも、

10

20

30

40

50

最低前方ピーク及び再開温度の本発明の構成は、類似する条件（圧力、C T Aの種類、及び分配、第1のピーク温度、ならびに転化レベル）で操作されたときの、より高い再開温度を有する40 / 40 / 20 / 0及び60 / 20 / 20構成よりも高い正規化されたMWD値を示している。

【0186】

要約

第1のピーク温度を下げることで、エチレン供給物が3つのエチレン供給流に分配される構成に対しても狭いMWD生成物を生成する機能がもたらされることが分かった。第1のピーク温度の低下と新しいエチレン及び／またはC T Aの好ましい分配とを組み合わせることにより、一定した転化レベルで、C P 1で使用される100 / 0 / 0 / 0エチレン供給分配よりも狭いMWDがもたらされる。

10

【0187】

管状プロセスに関して、形成されたポリマーのMWDが管状反応部に沿ってポリマーの形成中に長鎖分岐の形成を段階分けすることにより影響を受け得ることが分かった。より狭いMWDポリマー、またはより高い転化レベルで類似するMWDを有するポリマーは、「形成された最初の40重量%総ポリマー」対「形成された総ポリマーの最後の60重量%」のLCB比（RLCBf 40% / LCBf 60%）を低下させることにより達成され得、例えば、この比率は、0.29である。

【0188】

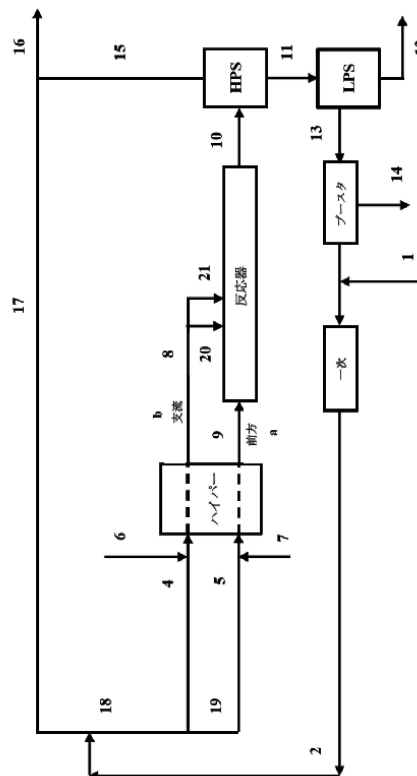
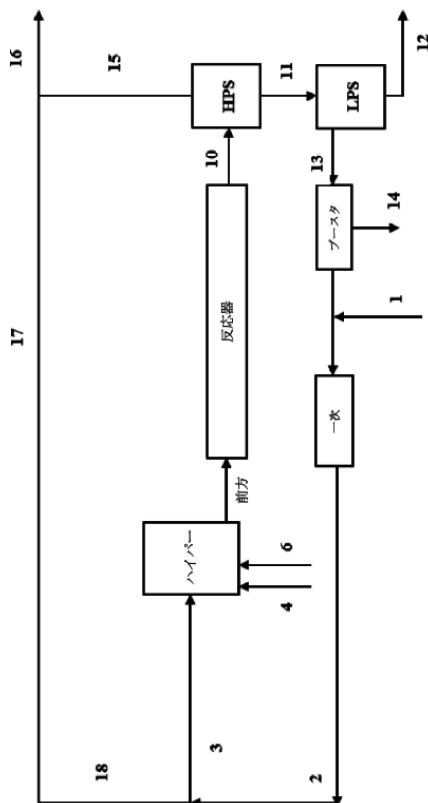
更に、上記の発見が、例えば、最終ポリマー中のLCBのレベル（適用された温度、圧力、及びポリマー濃度条件の結果である）、反応器部にわたるエチレン系供給流の分配、エチレン系供給流にわたる補給エチレンの分配、反応器にわたる補給C T A系及び／またはエチレン系流の分配、適用されたC T Aの種類及び活性、ならびに最終ポリマーのメルトインデックスなど、本明細書に記載されるエチレン系ポリマーのMWDに影響を及ぼす他の生成物及びプロセスパラメータと組み合わせることができると分かった。

20

【図面】

【図1】

【図2】

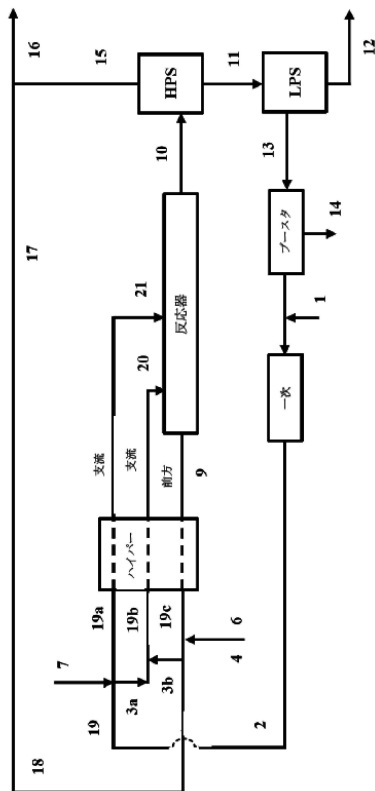


30

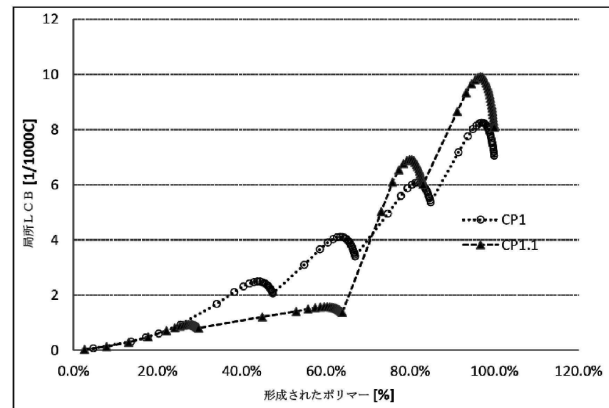
40

50

【 図 3 】



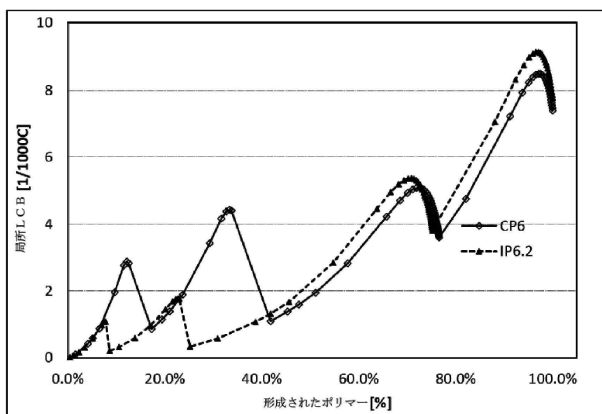
【 図 4 】



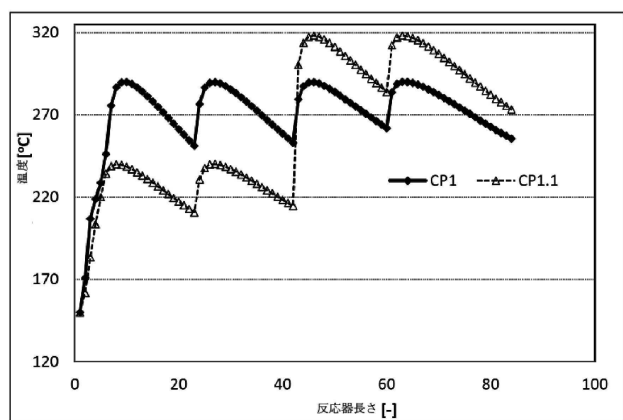
10

20

【 図 5 】



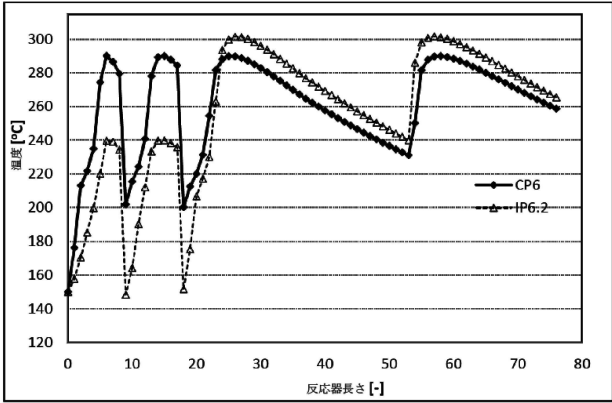
【 図 6 】



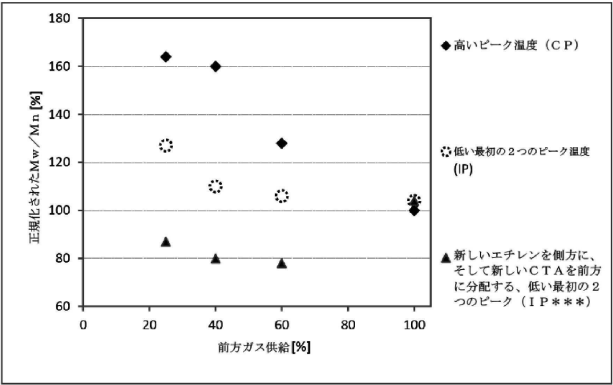
30

40

【 図 7 】



【 図 8 】



10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和4年2月7日(2022.2.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

明細書に記載の発明。

10

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0188

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0188】

更に、上記の発見が、例えば、最終ポリマー中のLCBのレベル（適用された温度、圧力、及びポリマー濃度条件の結果である）、反応器部にわたるエチレン系供給流の分配、エチレン系供給流にわたる補給エチレンの分配、反応器にわたる補給CTA系及び/またはエチレン系流の分配、適用されたCTAの種類及び活性、ならびに最終ポリマーのメルトインデックスなど、本明細書に記載されるエチレン系ポリマーのMWDに影響を及ぼす他の生成物及びプロセスパラメータと組み合わせることができることが分かった。

20

本願は以下の態様にも関する。

（1）少なくとも1つのフリーラジカルの存在下で、エチレン系ポリマーを形成するプロセスであって、

少なくとも4つの反応部、及び少なくとも3つのエチレン供給流を備える反応器構成においてエチレンを含む混合物を重合すること、を少なくとも含み、

「形成された総ポリマーの最初の40重量%」のLCB含量対「最終ポリマー中の総LCB含量」の比率（ $R_{LCB f 40\%}$ ）は、パーセントで29%であり、

第1の反応部に供給されるエチレン、及び任意に1つ以上のモノマー、及び任意に1つ以上のCTAの量は、重合に供給されるエチレン、及び任意に1つ以上のモノマー、及び任意に1つ以上のCTAの総モルに基づいて、20モル%～70モル%である、プロセス。

30

（2）前記反応器構成が、3つのエチレン供給流のみを含む、上記（1）に記載のプロセス。

（3）「形成された総ポリマーの最後の60重量%」対「形成された総ポリマーの最初の40重量%」のLCB比（ $R_{LCB f 60\% / LCB f 40\%}$ ）が、5.0以上である、上記（1）または（2）に記載のプロセス。

（4）前記第1の反応部に供給されるモノマー及びCTA（複数可）の合計量が、前記重合に供給されるモノマー及びCTA（複数可）の総モルに基づいて、20～60モル%である、いずれの他の上記に記載のプロセス。

40

（5）前記エチレン転化が、28%以上である、上記のいずれか1項に記載のプロセス。

（6）前記エチレンが、第1の反応部（1）、ならびに2つ以上の後続反応部である区域n及び区域n+1または区域n+2に供給され（式中、 $n > 1$ である）、前記エチレンが、新しいエチレン及び再循環されたエチレンを含み、

次の比率：

a) 反応部nに関して、「前記第1の反応部（RZ1）に供給される新しいエチレンのモル分率」対「前記反応部（RZn）に供給される新しいエチレンのモル分率」の比率 R_n が、0～1の（ $R_n = R_{Z1} / R_{Zn}$ ）である、

b) 反応部n+1に関して、「前記第1の反応部（RZ1）に供給される新しいエチレ

50

ンのモル分率」対「前記反応部 (RZ_{n+1}) に供給される新しいエチレンのモル分率」の比率 R_{n+1} が、 $0 \sim 1$ の ($R_{n+1} = RZ_1 / RZ_{n+1}$) である、

c) 反応部 $n+2$ に関して、「前記第 1 の反応部 (RZ_1) に供給される新しいエチレンのモル分率」対「前記反応部 (RZ_{n+2}) に供給される新しいエチレンのモル分率」の比率 R_{n+2} が、 $0 \sim 1$ の ($R_{n+2} = RZ_1 / RZ_{n+2}$) である、のうちの少なくとも 2 つを満たし、

「前記重合プロセスに供給されるエチレンの総量」が、少なくとも 1 つの新しいエチレン流及び少なくとも 1 つの再循環されたエチレン流から得られる、上記のいずれか 1 項に記載のプロセス。

(7) 前記第 1 のエチレン供給流が、前記重合に添加される新しい総 CTA の $20 \sim 100$ モル % を含み、前記第 1 のエチレン供給物における前記 CTA 系の活性が、各後続のエチレン供給物における前記 CTA 系の活性以上である、上記のいずれか 1 項に記載のプロセス。

(8) エチレン系ポリマーが、 $0.10 \sim 20.0$ g / 10 分のメルトインデックス (I_2) を有する、上記のいずれか 1 項に記載のプロセス。

(9) 前記混合物が、アルデヒド、アルカン、ケトン、アルコール、アセテート、エステル、アルファ - オレフィン、またはこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの CTA を更に含む、上記のいずれか 1 項に記載のプロセス。

(10) 前記エチレン系ポリマーが、LDPE である、上記のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【外国語明細書】

2022062017000032.pdf

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 ホアキン・フローレス
 スペイン王国 タラゴーナ ４３００６ エス／エヌ アウトヴィア・タラゴーナ・サロウ
- (72)発明者 コーネリス・ジェイ・エフ・ホスマン
 オランダ王国 テルネーゼン ４５３０エイエイ ポストバス ４８
- (72)発明者 ニ・ダン
 オランダ王国 テルネーゼン ４５３０エイエイ ポストバス ４８