

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4678948号
(P4678948)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月10日(2011.2.10)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F 6/10	(2006.01)	CO8F 6/10	
CO8F 10/00	(2006.01)	CO8F 10/00	510

請求項の数 24 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-525460 (P2000-525460)	(73) 特許権者	590000020
(86) (22) 出願日	平成10年12月23日(1998.12.23)		ザ ダウ ケミカル カンパニー
(65) 公表番号	特表2001-527094 (P2001-527094A)		THE DOW CHEMICAL CO
(43) 公表日	平成13年12月25日(2001.12.25)		MPANY
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/027363		アメリカ合衆国ミシガン州48674ミド
(87) 国際公開番号	W01999/032525		ランド・ダウセンター2030
(87) 国際公開日	平成11年7月1日(1999.7.1)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成17年12月8日(2005.12.8)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/068, 623	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成9年12月23日(1997.12.23)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
前置審査			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100128484
			弁理士 井口 司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの溶液重合法におけるポリマー含量を増大させるための仕上げ工程の設計

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の段階：

a) 1種以上のオレフィンモノマーを、少なくとも1個の反応器中で十分な量の溶媒中で重合させて、ポリマー含量が3重量%～24重量%であるポリマー溶液を製造する段階であって、ポリマー溶液の温度が150～260である段階；

b) 予熱しないでポリマー溶液を断熱的にフラッシュして、温度が低下しておりそしてポリマー含量が10重量%～40重量%である濃縮ポリマー溶液を製造する段階であって、該フラッシュ操作を沸騰型反応器において行う段階；

c) 濃縮ポリマー溶液を加熱する段階；及び

d) 濃縮ポリマー溶液から、溶媒含量が0～2000ppmであるポリマーを製造する段階

を含んで成る溶液法によるポリオレフィンの製造方法。

【請求項2】

ポリマー溶液が、重量平均分子量が2,000～1,000,000であるポリマーを含んで成る請求項1に記載の方法。

【請求項3】

オレフィンモノマーを重合させる段階を、1個の第一段反応器及び少なくとも1個の第二段反応器中で行う請求項1に記載の方法。

【請求項4】

10

20

オレフィンモノマーを、第一段反応器と第二段反応器の両方に導入する請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

オレフィンモノマーの内の少なくとも 1 種が - オレフィンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

ポリマーがポリエチレンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

段階 b) のフラッシュ操作に関して、ポリマー含量が 2.5 重量% ~ 4.0 重量%である請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 8】

次の段階：

a) エチレンを、十分な量の溶媒中で重合させて、ポリマー含量が 3 重量% ~ 2.4 重量%であるポリマー溶液を製造する段階であって、ポリマー溶液が、重量平均分子量が 2,000 ~ 500,000 のポリエチレンを含んで成る段階；

b) ポリマー溶液を断熱的にフラッシュして、ポリマー含量が 1.0 重量% ~ 4.0 重量%である濃縮ポリマー溶液を製造する段階；

c) 濃縮ポリマー溶液を加熱する段階；及び

d) 濃縮ポリマー溶液の揮発性成分を除去する段階

を含んで成る溶液法によるポリエチレンの製造方法であって、

20

前記エチレンを重合する段階を第一段反応器及び第二段反応器中で行い、該第一段反応器及び第二段反応器のうちの少なくとも 1 基が沸騰型反応器であり、前記ポリマー溶液のフラッシュ操作を沸騰型反応器において行う、溶液法によるポリエチレンの製造方法。

【請求項 9】

ポリマー溶液を断熱的にフラッシュする段階を、濃縮ポリマー溶液の結晶化温度より少なくとも 20 高い温度で行う請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

エチレンを、第一段反応器と第二段反応器の両方に導入する請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

エチレンを、少なくとも 1 種の $C_3 \sim C_{20}$ - オレフィン、モノピニリデン芳香族又は立体障害性脂肪族コモノマーと、及び場合によっては 1 種以上のジエンと共重合させる請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 12】

ポリマー溶液をフラッシュさせる段階を、エチレンを重合させる段階の直後に行う請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

段階 (b) の濃縮ポリマー溶液のポリマー含量が 2.5 重量% ~ 4.0 重量%である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 14】

フラッシュ操作を少なくとも 1.5 気圧の圧力で行う請求項 8 に記載の方法。

40

【請求項 15】

次の段階：

a) 1 種以上の - オレフィンモノマーを第一段反応器中で十分な量の溶媒中で重合させて中間ポリマー含量が 1.6 重量%未満である中間ポリマー溶液を製造する段階；

b) 中間ポリマー溶液を第二段反応器中で重合させてポリマー含量が 3 重量% ~ 2.4 重量%であるポリマー溶液を製造する段階であって、ポリマー溶液が重量平均分子量が 2,000 ~ 500,000 のポリマーを含んで成る段階；

c) ポリマー溶液を断熱的にフラッシュして、ポリマー含量が 1.0 ~ 4.0 重量%である濃縮ポリマー溶液を製造する段階であって、該フラッシュ操作を第一段反応器及び第二段反応器の間において行う段階；及び

50

d) 濃縮ポリマー溶液を加熱する段階；及び

e) 濃縮ポリマー溶液から、溶媒含量が0～2000ppmであるポリマーを製造する段階

を含んで成る溶液法によるポリオレフィンの製造方法。

【請求項16】

ポリマー溶液をフラッシュする段階を、濃縮ポリマー溶液の結晶化温度より少なくとも20℃高い温度で行う請求項15に記載の方法。

【請求項17】

オレフィンモノマーを、第一段反応器と第二段反応器の両方に導入する請求項15に記載の方法。

【請求項18】

ポリマーの多分散性が1.5～10.0である請求項15に記載の方法。

【請求項19】

段階(c)の濃縮ポリマー溶液のポリマー含量が25重量%～40重量%である請求項15に記載の方法。

【請求項20】

フラッシュ操作を少なくとも1.5気圧の圧力で行う請求項15に記載の方法。

【請求項21】

第一段反応器と第二段反応器の内の少なくとも1基が沸騰型反応器である請求項15に記載の方法。

【請求項22】

ポリマー溶液のフラッシュ操作を沸騰型反応器において行う請求項21に記載の方法。

【請求項23】

段階(c)の濃縮ポリマー溶液のポリマー含量が25重量%～40重量%である請求項15に記載の方法。

【請求項24】

フラッシュ操作を少なくとも1.5気圧の圧力で行う請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、溶液法でのオレフィンの重合に関する。更に詳細には、本発明は、ポリマー溶液からポリマー生成物を除去するための回収技術に関する。

【0002】

エチレン性不飽和結合を含有するモノマーの溶液重合は、ポリエチレン、ポリプロピレン及び種々の共重合体を含む多くのポリマーを製造するために使用される。現存する溶液重合装置は、触媒活性が現在利用できる触媒に比較して低かった時代に設計され建設された。多くのそのような重合装置は、元来、その時代に入手できる触媒によるポリマー収率に基づいてそれぞれの反応器又は一連の反応器工程に対して適切なポリマー回収装置を備えるように設計された。米国特許第4,314,912号、4,250,288号、4,319,011号及び第4,547,475号に記載されているようなZiegler-Natta触媒によって、The Dow Chemical Company製のDOWLEX(登録商標)線状低密度ポリエチレン(LLDPE)ポリマーのような改良されたポリマーをより高い収率で得ることができる。

【0003】

溶液重合法のZiegler-Natta触媒を使用した方法からより進歩した触媒を用いる方法への転換は、ポリマー回収装置の能力が限定されているために、ポリマーの製造速度を増大させることにならないであろう。追加のポリマー回収装置がなければ、溶液重合装置は、反応器の能力以下で運転しなければならない。更に、追加のポリマー回収装置の費用は、競争的市場において正当化されないであろう。相当な研究活動が、より制御性の高い触媒を用いてより価値の高いポリマーを製造することによって現存する溶液重合装置の利益性を高めることに向けられてきた。例えば、米国特許第5,470,933号、

10

20

30

40

50

第5, 556, 928号及び第5, 512, 693号に記載されているシングルサイト幾何拘束型触媒は、実質的に改良された性質を持つポリマーを提供する。その新しい触媒による成功は、現存する溶液重合装置の利益性を高める可能性を持っている。しかしながら、追加のポリマー回収装置を加えなければ、触媒のより高い活性の恩恵を受けることは単なる希望となるであろう。

【0004】

ポリオレフィン、例えばエチレン単独重合体及び共重合体、プロピレン単独重合体及び共重合体等を製造するための現存する溶液重合装置を図1（先行技術）に示す。図1は他のポリオレフィンにも適用できるが、簡単のために本明細書ではポリエチレンに関して議論する。現存する装置には、第一段連続攪拌容器式反応器（CSTR）10及び第二段CSTR12がある。溶媒、エチレン、1-オクテン、微量の水素、及び触媒を含む原料は、一本又はそれ以上の供給ライン14を通過して第一段反応器10に供給される。第一段反応器10の中で製造された中間ポリマー溶液は次いで第一反応器10から連結ライン16を通過して第二反応器12に入る。中間ポリマー溶液は、通常、温度が約200 未満であり、ポリマー含量が3重量%～16重量%である。

10

【0005】

第二段反応器12を出たポリマー溶液は、通常、温度が約220 未満であり、ポリマー含量が3重量%～24重量%である。ポリマーは通常ポリエチレン又はエチレンと他の-オレフィンモノマーの共重合体を含んで成る。場合によっては、生成ポリマーの多分散性を大にするために、第二の供給ライン18から原料、例えば、エチレン、-オレフィン、溶媒、水素等が第二段反応器12へ供給される。ポリマーの重量平均分子量は、2,000～1,000,000、時にはそれ以上の範囲であり、そして通常、ポリエチレンの場合には、2,000～500,000である。ポリエチレンの多分散性は、1.5～10.0の範囲である。

20

【0006】

第二段反応器12からのポリマー溶液は、排出ライン20を通過して第一段熱交換器22へ流れ、次いで入口ライン24を通過して揮発成分除去槽26のような第一段ポリマー仕上げ装置へ流れる。ポリマー製品は、製品ライン30を通過して揮発成分除去槽26から排出され、そしてガス状のモノマーと蒸気は、循環ライン28を通過して液化槽26から排出される。揮発成分除去(devolatilization)は、図面には1段階だけを示してあるけれども、1段階でも複数段階でも行うことができる。あるいはまた、ポリマー回収は、1回又は複数回の熱水洗浄によっても行うことができるであろう。熱交換器22に入る前には、ポリマー溶液は、発熱反応である重合反応によって、即ち、重合熱によってだけ加熱される。ポリマー回収中のポリマー溶液の加熱と脱溶媒は、ポリマー温度を260 未満に維持するために1段階又は複数段階で行うことができる。

30

【0007】

ゲルを生成させるポリマーの劣化を最小限にするために、液化槽26から排出されるポリマー温度は200 未満であることが好ましい。更に、循環ライン28を通過して液化槽26から排出される未反応原料は、冷却して循環しなければならない。

【0008】

図1の溶液重合装置においてTiCl₃/MgCl₂触媒のようなZiegler-Natta触媒を使用した場合、熱交換器22がポリマー回収のために最高能力で稼働するまではポリマー収量が増加する。熱交換器を追加することは可能であろう、しかし、循環された原料の冷却のために冷却能力を追加する必要が生じるであろう。その上に、ポリマーをより高い温度に加熱するか、又は高温でより長時間保持しなければならない、それによってポリマーの劣化がより進行するであろう。

40

【0009】

図1の溶液重合装置においてZiegler-Natta触媒をメタロセン触媒又は幾何拘束型触媒で置き換えることは、より高い価値の製品を製造することによって、たとえZiegler-Natta触媒で達成し得たであろう収量より低い収量でも重合装置の収

50

益性を向上させる。しかしながら、収量は、熱交換器 22 が最高能力で稼働しそして工程のボトルネックであるような元の設計基準に比較してより高いままである。従って、収益性は、ポリマー回収能力を、ポリマー製造能力の増加に見合うように増加させることによって更に向上させることができるであろう。

【0010】

それ故に、より大きいポリマー回収能力を備えて反応器の活用度を高めるような改良を、現存する溶液重合装置に施すことが求められている。その改良が、ポリマー回収装置を実質的に再設計することなしに工程のエネルギー効率を向上させることができれば理想的である。そのような改良が最小限の資本コストでの改装で行うことができ、また将来の、この及びその他の溶液重合装置の建設において包含されることが望ましい。

10

【0011】

本発明は、重合反応器から排出されるポリマー溶液をフラッシュして、温度が低くそしてポリマー含量が 10 ~ 40 重量%である濃縮ポリマー溶液を生成させることによって、溶液重合装置のポリマー回収能力を向上させる。濃縮ポリマー溶液は、熱エネルギーを加えることなく製造することができ、ゲル形成の危険を増加させることなく通常のポリマー回収装置中で揮発性成分の除去を行うことができる。

【0012】

本発明の一つの態様は、次の段階：1種以上のオレフィンを十分な量の溶媒中で重合させてポリマー含量が 3 重量% ~ 24 重量%、好ましくは 6 重量% ~ 18 重量%であるポリマー溶液を製造する段階であって、ポリマー溶液が重量平均分子量が 2,000 ~ 1,000,000 であり温度が少なくとも 150 であるポリマーを含んで成る段階；予熱しないでポリマー溶液をフラッシュして、温度が低下しておりそしてポリマー含量が 10 ~ 40 重量%である濃縮ポリマー溶液を製造する段階；及びその濃縮ポリマー溶液を仕上げ操作にかける段階を含んで成る溶液法によるポリオレフィンの製造方法を提供する。この方法は、1段又は多段の重合反応からの熱を用いたポリマー溶液の断熱的なフラッシュ操作を提供する。ポリマー溶液の断熱的なフラッシュ操作は、濃縮ポリマー溶液の結晶化温度を超える温度で行うのが好ましく、結晶化温度より好ましくは少なくとも約 20、より好ましくは少なくとも約 30 高い温度で行うのが好ましい。この方法は、エチレンの重合及び/又はエチレン及び1種以上の - オレフィン及び/又はジエンの重合に特に適している。

20

30

【0013】

本発明のもう一つの態様は、次の段階：1種以上のオレフィンモノマーを第一段反応器中で十分な量の溶媒中で重合させて中間ポリマー含量が約 16 重量%未満である中間ポリマー溶液を製造する段階；中間ポリマー溶液を第二段反応器中で重合させてポリマー含量が 3 重量% ~ 24 重量%、好ましくは 6 重量% ~ 18 重量%であるポリマー溶液を製造する段階であって、ポリマー溶液が重量平均分子量が 2,000 ~ 1,000,000 であり温度が少なくとも 150、好ましくは 180 と 230 の間であるポリマーを含んで成る段階；予熱しないでポリマー溶液を断熱的にフラッシュして、固形分含量が 10 ~ 40 重量%である濃縮ポリマー溶液を製造する段階；及びその濃縮ポリマー溶液の揮発性成分を除去する段階を含んで成る、溶液法によるポリオレフィンの製造方法を提供する。

40

【0014】

フラッシュ操作は、反応器を出た最も温度の高い場所で行うのが好ましい。それ故に、少なくとも第一段反応器及び第二段反応器を含んで成る本発明の態様においては、フラッシュ操作を各反応器段の間で行うことができる。そのようなフラッシュ操作の位置決めは、第一段反応器が以下の反応器段よりも高い温度で運転される場合に好ましい。更に、フラッシュ操作を反応器段の間に位置決めすることは、工程の目的が、所望の最終生成物が比較的少量の長鎖分岐（例えば、炭素原子 1000 個に約 1 個を超える長鎖分岐）を持ったポリマーである場合のように、後の反応中により高いポリマー反応濃度を持つことである場合には好ましい。更に、フラッシュ操作は、十分な温度が発生する各々の反応器の後に位置してもよい。そのような多段階フラッシュ操作によって、より高いポリマー含量の

50

溶液を得ることが可能となる。

【0015】

本発明の更にもう一つの態様においては、フラッシュ操作を反応器それ自体の中で行うことができる。このフラッシュ操作はエチレンのようなガスの添加によって強化することができ、そしてこれによって約150より低いしかし好ましくは約50より高い温度でのフラッシュ操作が可能となる。

【0016】

オレフィンモノマーは、第一段反応器及び第二段反応器の両方に導入することができる。

【0017】

本発明の上に挙げた特徴と利点を詳細に理解できるように、上に短く要約した本発明のより詳細な説明を添付した図面に示されている実施態様に参照して行う。しかし、注意すべきことは、添付した図面は、本発明の典型的な実施態様のみを示していること、そしてそれ故に、本発明には他の、同等に効果的な実施態様が存在し得るので、本発明の範囲を限定すると考えられるべきではないことである。

10

【0018】

本発明は、オレフィンポリマーを製造するための改良された方法を提供する。典型的なオレフィンポリマーの例としては、エチレン又はプロピレンの単独重合体が挙げられ、ここで共重合体とは、エチレン又はプロピレンの、1種以上の追加の - オレフィン又はビニリデン芳香族コモノマー又は立体障害脂肪族コモノマーとの2元共重合体及び多元共重合体を指す。好ましいコモノマーの例としては、 $C_3 \sim C_{20}$ - オレフィン、より好ましくは1 - ブテン、イソブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン、1 - オクテン等、及びスチレンが挙げられる。

20

【0019】

場合によっては、共重合体は、更に1種以上のジエンモノマー、典型的には6 ~ 15個の炭素原子を有する非共役ジエンを含んで製造することができる。適切な非共役ジエンの代表的な例としては、

a) 1, 4 - ヘキサジエン、1, 5 - ヘプタジエン、及び1, 6 - オクタジエンのような直鎖脂肪族ジエン；

b) 5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、3, 7 - ジメチル - 1, 6 - オクタジエン、及び3, 7 - ジメチル - 1, 7 - オクタジエンのような分岐脂肪族ジエン；

30

c) 4 - ビニルシクロヘキセン、1 - アリル - 4 - イソプロピリデン、3 - アリルシクロペンテン、4 - アリルシクロヘキセン、及びイソプロペニル - 4 - ブテニルシクロヘキサンのような単環脂環式ジエン；

d) ジシクロペンタジエン；及び5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、5 - メチレン - 6 - メチル - 2 - ノルボルネン、5 - メチレン - 6, 6 - ジメチル - 2 - ノルボルネン、5 - プロペニル - 2 - ノルボルネン、5 - (3 - シクロペンテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - シクロヘキシリデン - 2 - ノルボルネン等のようなアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンノルボルネンのような多環脂環式縮合及び橋かけ環状ジエン

40

を挙げることができる。

【0020】

好ましいジエンは、1, 4 - ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、7 - メチル - 1, 6 - オクタジエン、ピペリレン（共役ジエンではあるが）、4 - ビニルシクロヘキセン等から成る群から選ばれる。

【0021】

本発明の実施のために好ましいターポリマーは、エチレン、プロピレン及び非共役ジエンのターポリマーである。そのようなターポリマーは、市販されている。

【0022】

50

本明細書で使用されている用語「連続攪拌槽型反応器」即ち「CSTR」は、反応物がそれに連続的に供給されそして生成物がそこから連続的に引き出される槽型反応器を意味する。CSTRは、ほぼ完全な逆混合状態が存在するように攪拌されている。

【0023】

本明細書で使用されている用語「沸騰型反応器」は、液相と気相の両方が存在するような条件で運転されている反応器を指す。液体としてその反応器に導入された溶媒とモノマーの少なくとも1部分は蒸発し、蒸気として反応器から排出され、それによって重合熱の一部が除去され、そして反応器を出る液体流れ中のポリマー濃度がより高くなる。反応器から排出される蒸気流れは、冷却され反応器に循環される。この冷却工程で凝縮する液体はいずれも反応器へ循環される。これらの反応器は通常よく攪拌されそして単に気体の循環流の導入によっても攪拌することができるが、混合は、機械的攪拌を用いることにより強力に行うことができる。沸騰型反応器はそれ単独でも又は他の沸騰型反応器、CSTR、ループ式反応器又は他のポリオレフィン製造用の反応器と組み合わせて使用することができ、そして1段反応器であることも多段反応器であることもできる。

10

【0024】

本明細書で使用されている用語「断熱的にフラッシュされる」とは、反応器とフラッシング容器の間でポリマー溶液に熱が加えられないフラッシング工程を指す。

【0025】

第一の実施態様において、本発明は、(1)1種以上の α -オレフィンモノマーを十分な量の溶媒中で重合させてポリマー含量が3重量%~24重量%、好ましくは6重量%~18重量%であるポリマー溶液を、少なくとも150、好ましくは180と260の間、最も好ましくは190と230の間の温度で製造する段階であって、そのポリマー溶液が重量平均分子量が2,000~1,000,000、時にはより高い分子量であるポリマーを含んで成る段階；ポリマー溶液を予熱しないで断熱的にフラッシュして、温度が低下したそしてポリマー含量が10~40重量%である濃縮ポリマー溶液を生成させる段階；及び(3)その濃縮ポリマー溶液を仕上げ操作にかけて、溶媒含量をペレット化が可能な程度に低下させる段階を含んで成る溶液重合方法を提供する。濃縮ポリマー溶液はエネルギーを追加しないで製造することができる。濃縮ポリマー溶液はまた、通常のポリマー回収装置中での揮発成分除去によって又は熱水洗浄によってゲルが生成する危険性を増大させることなく仕上げを行うことができる。

20

30

【0026】

好ましい反応生成物の濃度と温度は、使用される触媒、選択されるモノマー及び所望の最終製品に依存して変化する。しかし、本明細書に開示した温度と濃度は、溶液重合で得られるすべてのそのような反応生成物を包含している。

【0027】

本発明に従ってプロピレン単独重合体及び共重合体並びにエチレン単独重合体及び共重合体のようなポリオレフィンを製造するための溶液重合装置を図2に示す。簡単のために、エチレン系ポリマーの重合に関して図2について説明する。エチレン系ポリマーは、典型的には、エチレンの重合によって、又はエチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{20}$ -オレフィン、モノピニリデン芳香族又は立体障害脂肪族モノマーとの共重合によって製造される。場合によっては、1種以上のジエンが、例えば、当技術分野でEPDMと呼ばれている共重合体を生成するために含まれていてもよい。重合装置は、第一段反応器40及び第二段反応器42を備えている。反応器は、CSTR反応器、ループ式反応器、沸騰型反応器又はポリオレフィンを製造するためのその他の反応器であることができ、そして1段反応器又は多段反応器であることができる。即ち、2個の反応器40と42が図示してあるけれども、本発明は、ポリマー製造者の需要に従って設計される単一反応器系及び多数反応器系のいずれにも適用できる。

40

【0028】

溶媒、エチレン及び1-オクテンのような1種以上の α -オレフィン、微量の水素のような連鎖停止剤及び触媒を含む原料を、1本以上の供給ライン44を経由して第一段反応器

50

40に供給する。

【0029】

多種多様な市販の溶媒がポリエチレン及びエチレンコポリマーのようなポリオレフィンを製造するために使用することができる。好ましい溶媒の例として、イソブタン、シクロヘキサン、ISOPAR（登録商標）E溶媒（Exxon Chemical Companyの製品及び商標、通常C₈~C₁₀炭化水素の混合物）及びトルエンが挙げられる。溶媒には、イソブタン、イソペンタン、及びペンタン等の低沸点成分を加えることができる。

【0030】

低沸点溶媒はより容易にフラッシュするので、同一の供給温度及びフラッシュ圧力でフラッシュを行うと、より高い最終ポリマー濃度を得ることができる。より低沸点の溶媒を添加すると、より多くの重合熱を沸騰型反応器系のための溶媒成分の蒸発によって除去することができる。蒸気流れ、即ち、流れ83、の量が少ないと、容器、交換器、管及び圧縮機が小さくて済み、そのため、資本費用及びエネルギー必要量が小さい。

10

【0031】

溶媒に添加するために使用されるより低沸点の溶媒は、通常的手段で凝縮できなければならない。典型的には、殆どの反応条件に対して、大部分のより低沸点の成分は約10を超える温度で凝縮し、約25を超える温度で凝縮するのが好ましく、40を超える温度で凝縮するのが最も好ましい。しかし、低沸点成分の最適揮発性は、反応器条件特に反応温度に依存する。反応温度が低い（例えば、約50より低いかそれに等しい）と、溶媒成分の高い揮発性が必要であり、最適凝縮温度は40未満であり得る。

20

【0032】

添加成分の量は、溶媒とモノマーの相溶性によって制限されるので、使用される個々の反応成分に依存して変化する。通常、添加成分は、約40%迄の、好ましくは30%迄の、そして最も好ましくは25%迄の量で加えられる。低沸点成分を添加した溶媒は、沸騰型反応器と共に使用するのに好ましい。溶液重合装置でのポリオレフィンの製造のためには、米国特許第4,314,912号、4,250,288号、4,319,011号及び第4,547,475号に記載されているようなZiegler-Natta触媒、及び米国特許第5,470,933号、第5,556,928号及び第5,512,693号に記載されている幾何拘束型触媒のようなメタロセン又は幾何拘束型触媒を含む多種多様の商業的な触媒を使用することができる。第一段反応器40で製造される中間ポリマー溶液は、次いで、第一反応器40から連結ライン46を通過して第二反応器42に送られる。中間ポリマー溶液は、ポリマー含量が第一反応器の温度で3重量%~16重量%であるのが好ましい。第二段反応器42からのポリマー溶液は、通常、ポリマー含量が第二反応器の温度で3重量%~24重量%である。ポリマーは、常温では不溶であり、反応器温度では可溶である。場合によっては、ポリマー生成物の多分散性をより大きくするために、原料を中間供給ライン48を通過して第二段反応器42に供給する。

30

【0033】

本発明の溶液重合法で製造されるポリマーの重量平均分子量は、2,000~1,000,000の範囲であり、そして通常、ポリエチレンの場合には、2,000~500,000である。ポリマーの多分散性は1.5~10.0の範囲であり、メタロセン又は幾何拘束型触媒で製造された好ましいポリマーの場合には1.5~2.5である。ポリマー溶液をフラッシュする工程を使用するとより高い分子量のポリマーの製造が容易になり得る。第二段反応器42からのポリマー溶液は排出ライン50を通過してフラッシュ槽52に入る。ポリマー溶液の圧力は、バルブ51、57、61によって、ライン50、56、及び60中で、及びノズル54を通過して噴霧することによって低下する。圧力の低下によって、溶媒や未反応モノマーのような高揮発性成分が蒸発することができる。ゲルの生成を避けるために、ポリマー溶液は、第二段反応器42を出るポリマー溶液の温度より高くない温度でフラッシュされる。揮発性成分は、冷却と循環のために蒸気排出ライン56

40

50

を通過してフラッシュ槽 5 2 から排出される。濃縮されたポリマー溶液は、フラッシュ槽 5 2 を出て濃縮物ライン 6 0 を通り、そしてポンプの力でポリマー仕上げ装置を通過する。

【 0 0 3 4 】

通常、フラッシュ槽 5 2 の中の圧力は大気圧より高いが、フラッシュ現象が起こらないほど高くはない。フラッシュ槽 5 2 の中の圧力は、少なくとも 1 . 5 気圧であることが好ましく、より好ましくは少なくとも 1 . 2 気圧である。フラッシュ槽 5 2 の中の圧力は、5 気圧未満であることが好ましく、より好ましくは、3 気圧未満である。

【 0 0 3 5 】

フラッシュ槽 5 2 は、ポリマー溶液上の圧力を低下させて最も揮発性の高い成分を蒸発させることによってポリマー溶液の温度を低下させる。ポリマー溶液は、断熱条件下ではポリマー溶液がその最も揮発性の高い成分を蒸発させるのに必要な蒸発熱を提供するために、冷やされる。ポリマー溶液の温度は低下するけれども、槽の壁を通しては実質的な熱は失われないと仮定すれば、フラッシュ槽 5 2 を出入りする全熱エネルギーは同じである。

【 0 0 3 6 】

特許請求の範囲の本発明を実施する際、反応器とフラッシュ装置の間で温度が低下する。その温度低下は、反応器とフラッシュ装置の間の圧力低下に対応する。本発明の系の断熱性を仮定すれば、フラッシュ槽 5 2 における温度低下幅は、フラッシュ現象の程度を示す信号である。そのようなものとしては、第二段反応器 4 2 からフラッシュ槽 5 2 までの温度低下は極大化さるべきであろう。しかしながら、ポリマー溶液がフラッシュ槽 5 2 中で結晶化しないことを確実にするために、フラッシュ槽 5 2 中の温度が、ポリマー溶液の結晶化温度より少なくとも 5 高い、好ましくは少なくとも 1 0 高いような条件が選択されることが好ましい。典型的には、フラッシュ槽 5 2 は、反応器温度より 2 0 ~ 3 0 低い温度で運転される。

【 0 0 3 7 】

フラッシュ現象を可能にするためのもう一つの制約として、フラッシュ槽 5 2 の温度は溶媒の沸点より高くなければならない。フラッシュ槽 5 2 の温度が溶媒の沸点より少なくとも 2 0 高いことが好ましく、少なくとも 3 0 高いことがより好ましく、少なくとも 4 0 高いことが最も好ましい。

【 0 0 3 8 】

圧力と温度に関する種々の制約は、溶媒は、本発明の方法が実現できるように、反応器温度に基づいて注意深く選択しなければならないことを示唆している。選択された溶媒は、沸点がフラッシュ装置の中の温度でフラッシュできる程度に低くなければならない。例えば Z i e g l e r - N a t t a 触媒の場合には、そのような触媒は、高い反応器温度、例えば 1 5 0 ~ 2 1 0 の反応器温度で用いられる。従って、第二段反応器 4 2 からフラッシュ槽 5 2 までの温度低下を 2 0 と仮定すれば、用いられる溶媒は 1 3 0 ~ 1 9 0 の温度でフラッシュできなければならない。Z i e g l e r - N a t t a 触媒の場合には、用いることができる市販の溶媒の一つは、沸点が 1 2 0 である、E x x o n C h e m i c a l C o m p a n y から入手できる I S O P A R (登録商標) E 混合炭化水素である。

【 0 0 3 9 】

Z i e g l e r - N a t t a 触媒とは対照的に、メタロセン又は幾何拘束型触媒は、より低い反応器温度、例えば 7 0 ~ 1 5 0 の反応器温度を用いることが多い。この場合には、第二段反応器 4 2 からフラッシュ槽 5 2 までの温度低下を 2 0 と仮定すれば、用いられる溶媒は 5 0 ~ 1 3 0 の温度でフラッシュできなければならない。そのような低温で使用される触媒の場合には、溶媒の例としては、ヘキサン、シクロヘキサン、C₆~C₇炭化水素、イソペンタン、及びトルエンが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

フラッシュ槽 5 2 から排出される濃縮ポリマー溶液は、ポリマー含量が 2 5 重量% ~ 4 0 重量%であることが好ましい。溶媒中に溶解しているポリマーは、フラッシュ槽 5 2 によっては実質的に変質していない。

10

20

30

40

50

【0041】

図2に示したポリマー仕上げ装置は、濃縮ポリマー溶液を入口ライン64を通過して第一段脱溶媒槽66へと通過させる第一段熱交換器62を包含している。ポリマー生成物は、製品ライン68を通過して脱溶媒槽66から排出され、ガス状のモノマーと溶媒は循環ライン70を通過して脱溶媒槽66から排出される。製品ライン68中のポリマー生成物は、通常50重量%~98重量%ポリマーであり、好ましくは少なくとも70重量%~95重量%ポリマー、最も好ましくは80重量%~92重量%ポリマーである。脱溶媒は、図面には1段だけ示してあるが1段でも多段でも行うことができる。また、ポリマーの仕上げは、1段又は多段の熱水洗浄によっても達成することができる。ポリマー仕上げ装置は、濃縮ポリマー溶液の溶媒含量を、ポリマーがペレット化できるのに十分な低い水準にまで減少させることができる。通常、仕上げ後のポリマーは、2000ppm以下を含有しており、好ましくは1500ppm以下であり、より好ましくは1000ppm以下であり、そして最も好ましくは500ppm以下である。仕上げ後のポリマーは、溶媒含量が0ppmであることを本来特徴とするけれども、通常、溶媒を少なくとも50ppm含有しており、溶媒量が100ppmを超えるのがより一般的である。

10

【0042】

熱交換器62に入る前には、濃縮ポリマー溶液を加熱するのは重合熱だけであるのが好ましい。ポリマー温度を260℃未満に維持して過度のポリマー劣化を避けるために、ポリマー回収中におけるポリマー溶液の加熱と脱溶媒は、1段又は数段で行うことができる。

20

【0043】

熱交換器62、又は一連の熱交換器は、脱溶媒槽66に入るポリマー溶液に残留する本質的に全ての溶媒とモノマーを蒸発させるのに必要な実質的な蒸発熱を供給しなければならない。必要な熱のいくらか又は全てを第一の脱溶剤に先だててポリマー溶液に与えることは合理的に見えるけれども、加えられた熱の多くが循環のために冷却しなければならない揮発性成分の過剰な加熱によって浪費される。揮発成分除去は、揮発性成分がその成分の蒸発温度より少し高い温度で除去した場合により効率的に行われる。本発明のフラッシュ槽52は、ポリマー溶液から大部分の揮発性成分を熱を加えないで除去し、そして揮発性成分主としてモノマーを循環のための冷却を実質的に必要としない低い温度で除去する。揮発性成分が著しく減少すると、除去された成分の余分な加熱をしないで済むので、次のポリマー溶液の揮発成分除去操作の助けとなる。ポリマー溶液のフラッシュ操作に続いて低温で揮発性成分を除去することによって、熱の需要量は実質的に減少し、揮発性成分及びポリマー溶液の冷却需要も減少した。

30

【0044】

ゲル生成の原因となるポリマーの劣化を極小化するために、揮発成分除去槽66を出るポリマーの温度は225℃未満であることが好ましい。更に、揮発成分除去槽66を出て蒸気ライン68を通る未反応原料は循環するために冷却しなければならない。

【0045】

図2の溶液重合装置において、 $TiCl_3/MgCl_2$ Ziegler-Natta触媒を使用すると、熱交換器66が溶液重合装置の製造能力を制限することがないので、実質的にポリマー収量が増加する。図2の溶液重合装置において幾何拘束型触媒又はメタロセン触媒を使用すると、Ziegler-Natta触媒で達成し得たであろう収量より低い収量ではあるがより高い価値の製品を製造することによって、重合装置の収益性が向上する。本発明の溶液重合法を、シミュレーションに基づきそして従来法と比較した以下の実施例によって更に説明し、ポリマー収量の向上を具体的に示す。

40

【0046】

もう一つの実施態様においては、重合反応は反応器中の溶媒及び/又はモノマーのかなりの部分が蒸発する、少なくとも1個の沸騰型反応器中で行われる。溶媒又はモノマーの中の蒸発する部分は、反応器の中の発熱重合反応によって発生する熱に依存する。重合熱の中の、通常は少なくとも約3%、好ましくは少なくとも約8%、そして最も好ましくは少なくとも約15%が、溶媒/モノマーの蒸発熱によって除去される。より多くの量の重

50

合熱を溶媒/モノマーの蒸発熱によって除去することが可能であり、そして本発明の主題の一つである。

【0047】

そのような実施態様の一つを図3に示す。この実施態様においては、沸騰型反応器80に、ライン93からエチレンを、ライン81から溶媒を、ライン82から補給モノマーを、そしてライン96から循環/還流モノマーを供給する。ライン93のエチレンは、ライン91の循環エチレン及びライン92の補給エチレンを含んで成る。沸騰型反応器の反応蒸気はライン83を通過して冷却搭水熱交換器へと排出されそこで蒸気温度は約40 という低い温度に引き下げられる。もし蒸気に対して更なる温度低下が要求されるならば、冷媒又は機械式熱交換器86で更に冷却する。熱交換器を出る流れは2相になっており、ノックアウトドラム88で分離される。ノックアウトドラム88からの液相は、ポンプ95を用いて再加圧し、反応器80へ再循環する。ノックアウトドラム88からの気相は、循環コンプレッサー90を用いて圧縮する。圧縮されたガスを、反応器80に再度入れる前に補給エチレン92と混合する。沸騰型反応器からの生成物は、ポンプ98を用いてライン97を経由して取り出す。

10

【0048】

全体のポリマー生成物試料及び個々のポリマー成分は、3本の混合多孔カラム(Polymer Laboratories 10³、10⁴、10⁵、及び10⁶)を備えたWaters 150C高温ガスクロマトグラフ装置を用いてシステム温度140 で運転して分析する。溶媒は、1, 2, 4-トリクロロベンゼンであり、それから試料の0.3重量% 溶液を調製して注入する。流量は、1.0ミリリットル/分であり、注入サイズは100マイクロリットルである。

20

【0049】

分子量は、狭い分子量分布の標準ポリスチレン(Polymer Laboratoriesからの)をそれらの溶出体積と組み合わせて使用することによって推定する。相当するポリエチレン分子量は、ポリエチレン及びポリスチレンに対する適切なMark-Houwink係数(Williams及びWardによってJournal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, (621) 1988に記載されている)を使用して次の式:

【0050】

【数1】

$$M_{\text{ポリエチレン}} = a * (M_{\text{ポリスチレン}})^b$$

30

【0051】

を導き出して決定する。この式において、 $a = 0.4316$ 及び $b = 1.0$ である。重量平均分子量、 M_w 、及び数平均分子量、 M_n 、は、次の式:

【0052】

【数2】

$$M_j = (\sum w_i(M_i)^j)$$

40

【0053】

(式中、 w_j はGPCカラムから画分*i*において溶出する分子量 M_i を有する分子の重量分率であり、 j は、 M_w を計算する場合は $j = 1$ であり、 M_n を計算する場合は $j = -1$ である)

に従って通常の方法で計算する。

【0054】

実施例 1 (理論計算)

第一段CSTR反応器に、ISOPAR (登録商標) E溶媒75.6重量%、1-オクテ

50

ン 8.9 重量%、エチレン 15.4 重量% 及び微量の水素を含有する反応物溶液 218,000 Kg/hr (480,000 lb/hr) を 15 で連続的に仕込む。また、54 g/hr (0.12 lb/hr) の高効率の Ziegler-Natta 重合 $TiCl_3/MgCl_2$ 触媒 (米国特許第 4,314,912 号、4,250,288 号、4,319,011 号及び第 4,547,475 号参照) 及びトリエチルアルミニウム共触媒を 15 でその第一反応器に供給する。第一反応器からの中間ポリマー溶液は、重合熱のために温度が 190 である。中間ポリマー溶液はまたポリマー含量が 14.3% であり、そして第二段 CSTR 反応器に送られる。第二段反応器に添加される追加のモノマー、溶媒又は触媒はない。

【0055】

第二段反応器を出るポリマー溶液は、再び重合熱のために、温度が 210 である。ポリマー溶液は、ポリマー含量が 15.9% であり、ポリマー/ISOPAR (登録商標) E/1-オクテン/エチレン比が 15.9/75.6/7.2/1.2 である。このポリマー溶液を断熱的フラッシュ槽に供給し、温度が 160 であり、ポリマー含量が 35.1% である濃縮ポリマー溶液を製造する。

【0056】

比較的高いポリマー含量のために、反応器の後の熱交換器のために 560 万キロカロリー/hr (22.2 mmBtu/hr) を伝達する能力を持った熱伝達媒体を用いる仕上げ装置においてポリエチレン 34,000 Kg/hr (75,000 lb/hr) を製造することができる。ここで、第一段揮発成分除去槽の出口温度が 190 であると仮定している。

【0057】

例 2 (比較例理論計算)

第一段 CSTR 反応器に、ISOPAR (登録商標) E 溶媒 75.6 重量%、1-オクテン 8.9 重量%、エチレン 15.4 重量% 及び微量の水素を含有する反応物溶液 151,000 Kg/hr (333,000 lb/hr) を 15 で連続的に仕込む。また、38 g/hr (0.083 lb/hr) の高効率の Ziegler-Natta 重合 $TiCl_3/MgCl_2$ 触媒 (米国特許第 4,314,912 号、4,250,288 号、4,319,011 号及び第 4,547,475 号参照) 及びトリエチルアルミニウム共触媒をも 15 でその第一反応器に供給した。第一反応器からの中間ポリマー溶液は、重合熱のために温度が 190 である。中間ポリマー溶液はまたポリマー含量が 14.3% であり、そして第二段 CSTR 反応器に送られる。第二段反応器に添加される追加のモノマー、溶媒又は触媒はない。

【0058】

第二段反応器を出るポリマー溶液は、再び重合熱のために、温度は 210 である。ポリマー溶液は、ポリマー含量が 15.9% であり、ポリマー/ISOPAR (登録商標) E/1-オクテン/エチレン比が 15.9/75.6/7.2/1.2 である。比較的低い固形分含量のせいで、反応器後の熱交換器のために 560 万キロカロリー/hr (22.2 mmBtu/hr) を伝達する能力を持った熱伝達媒体を用いる仕上げ装置において製造することができるポリエチレンは 23,800 Kg/hr (52,500 lb/hr) である。ここで、第一段揮発成分除去槽の出口温度が 190 であると仮定している。

【0059】

実施例 3 (理論計算)

第一段 CSTR 反応器に、ISOPAR (登録商標) E 溶媒 87.3 重量%、1-オクテン 4.5 重量%、エチレン 8.2 重量% 及び微量の水素を含有する反応物溶液 116,000 Kg/hr (256,000 lb/hr) を 25 で連続的に仕込む。また、シングルサイト幾何拘束型重合触媒 (米国特許第 5,470,933 号、第 5,556,928 号及び第 5,512,693 号参照) 14 g/hr (0.032 lb/hr) を 25 でその第一反応器に供給する。第一反応器を出る中間ポリマー溶液は、重合熱のために温度が 115 である。中間ポリマー溶液はまたポリマー含量が 7.0% であり、そして第

10

20

30

40

50

二段CSTR反応器に送られる。

【0060】

中間ポリマー溶液の第二段反応器連続重合を、高効率のZiegler-Natta重合TiCl₃/MgCl₂触媒(米国特許第4,314,912号、4,250,288号、4,319,011号及び第4,547,475号参照)及びトリエチルアルミニウム共触媒を用いて行う。追加して、中間ポリマー溶液56,600Kg/hr(125,000lb/hr)を、ISOPAR(登録商標)E87.5重量%、1-オクテン3.74重量%、そしてエチレン22.49重量%と共に第二段反応器に45 で仕込む。第二段反応器を出るポリマー溶液は、再び重合熱のために、温度が194.5である。そのポリマー溶液は、ポリマー含量が13.0%であり、ポリマー/ISOPAR(登録商標)E/1-オクテン/エチレン比が13.0/82.8/3.0/1.1である。次いで、このポリマー溶液を断熱的フラッシュ槽に供給し、ポリマー含量が29.2%であり、温度が160 であり、圧力が37P s i aである濃縮ポリマー溶液を製造する。

10

【0061】

比較的高いポリマー含量のために、500万キロカロリー/hr(20.0mmBtu/hr)を伝達する能力を持った熱伝達媒体を用いる仕上げ装置においてポリエチレン22,500Kg/hr(49,600lb/hr)を製造することができる。ここで、第一段揮発成分除去槽の出口温度が190 であると仮定している。

【0062】

例 4(比較例理論計算)

20

第一段CSTR反応器に、ISOPAR(登録商標)E溶媒87.3重量%、1-オクテン4.5重量%、エチレン8.2重量%及び微量の水素を含有する反応物溶液71,900Kg/hr(159,000lb/hr)を25 で連続的に仕込む。また、シングルサイト幾何拘束型重合触媒(米国特許第5,470,933号、第5,512,693号及び第5,556,928号参照)14g/hr(0.032 lb/hr)を25 でその第一反応器に供給する。第一反応器を出る中間ポリマー溶液は、重合熱のために温度が115 である。中間ポリマー溶液はまたポリマー含量が7.0%であり、そして第二段CSTR反応器に送られる。

【0063】

中間ポリマー溶液の第二段反応器連続重合を、高効率のZiegler-Natta重合TiCl₃/MgCl₂触媒(米国特許第4,314,912号、4,250,288号、4,319,011号及び第4,547,475号参照)及びトリエチルアルミニウム共触媒を用いて行う。追加して、中間ポリマー溶液56,600Kg/hr(125,000lb/hr)を、ISOPAR(登録商標)E87.5重量%、1-オクテン3.74重量%、そしてエチレン22.5重量%と共に第二段反応器に45 で仕込む。第二段反応器を出るポリマー溶液は、再び重合熱のために、温度が194.5である。そのポリマー溶液は、ポリマー含量が13.0%であり、ポリマー/ISOPAR(登録商標)E/1-オクテン/エチレン比が13.0/82.8/3.0/1.1である。比較的低い固形分含量のせいで、反応器後の熱交換器のために500万キロカロリー/hr(20.0mmBtu/hr)を伝達する能力を持った熱伝達媒体を用いる仕上げ装置において製造することができるポリエチレンは14,100Kg/hr(31,000lb/hr)である。ここで、第一段揮発成分除去槽の出口温度が190 であると仮定している。

30

40

【0064】

実施例1と例2とを比較すると、溶液重合装置のポリマー生産能力が、Ziegler-Natta触媒からより多くのポリエチレンの生産を可能にするフラッシュ槽を追加してポリマー回収のボトルネックを解消することによって約43%と著しく増加することが分かる。両方の例において、ポリマー回収装置には、一定量のエネルギーが供給されている。実施例3と例4とを比較すると、同様に、第一段反応器においてメタロセン触媒をそして第二段反応器においてZiegler-Natta触媒を使用する工程からより多くのポリエチレンの生産を可能にするフラッシュ槽を追加することによってポリマー生産能力

50

が60%増加することが分かる。

【0065】

実施例 5 (沸騰型反応器の理論計算)

この実施例は図3を参照する。エチレンを、温度50、圧力600psiで、補給ライン92を通して反応器80に速度14,580lb/hrで加える。スチレンを、温度10、圧力475psiで、ライン82を通して反応器80に速度48,600lb/hrで導入する。溶媒である循環トルエンを、温度10、圧力475psiで、ライン81を通して反応器80に速度180,000lb/hrで導入する。反応蒸気を、温度100、圧力約92psiで、ライン83から速度約83,000lb/hrで抜き出す。ライン87の中の2相になっている流れは、温度10、圧力約88psiである。循環ライン94及び96の流れは約27,000lb/hrである。循環ライン89及び91の流れは約56,000lb/hrでありコンプレッサー90によって100psiを超える圧力に圧縮される。ライン97中の生成物流れは、温度約100、圧力約93psiで約243,000lb/hrである。ポリマー流れの内のポリマー部分は、48,600lb/hrである(ポリマー含量20重量%)。生成したポリマーは、モル分率がスチレン0.45でエチレン0.55であるESIである。そのポリマーは、 M_n 値が10,000であり、 M_w 値が20,000である。

10

【0066】

比較例においては、供給温度が10であり運転温度が約100で運転される、通常の、沸騰型でない断熱CSTRが、同一のESI生成物に対して約12.3重量%のポリマー溶液を生成するであろう。

20

【0067】

本発明の溶液重合法では、ポリマー収量を向上させる代わりに、重合反応器をより高い溶媒含量で運転してより高い分子量のポリマーを製造することができる。反応器に加えられた追加の溶媒は、フラッシュ槽52によって分離され再循環され、それによって、反応器を、反応器を出るポリマー溶液の固形分含量を増加させないで分子量が増加したポリマーを製造できるようなやり方で運転することが可能となる。

【0068】

フラッシュ槽52によって利用できるようになった余分の反応器能力を、各々の原料の全体の仕込みとそれに追加しての溶媒の仕込みの両方を増加させるために使用することによって、より高い分子量とポリマー収量の増加の両方を達成することができる。

30

【0069】

以上、本発明の好ましい実施態様について説明してきたけれども、本発明については、その基本的な範囲から離れることなく他の実施態様を案出することが可能であり、本発明の範囲は「特許請求の範囲」によって定められるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】(先行技術)現存するポリエチレン製造のための溶液重合装置の概略線図である。

【図2】本発明に従ってポリマー溶液をフラッシュするための断熱的フラッシュ装置を付加するために改装した後の図1の溶液重合装置の概略線図である。

40

【図3】反応器が、反応器の内部でポリマー反応溶液をフラッシュするために改修されている沸騰型反応器である、図1又は図2のいずれかの溶液重合反応器の概略線図である。

【 図 1 】

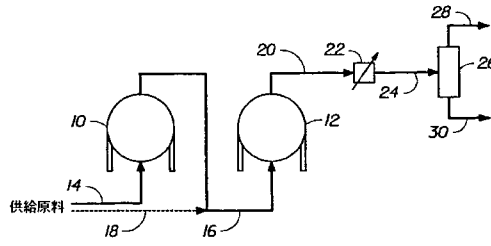


FIG. 1

【 図 2 】

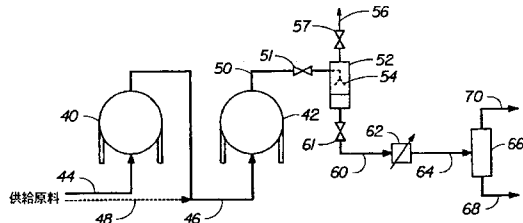


FIG. 2

【 図 3 】

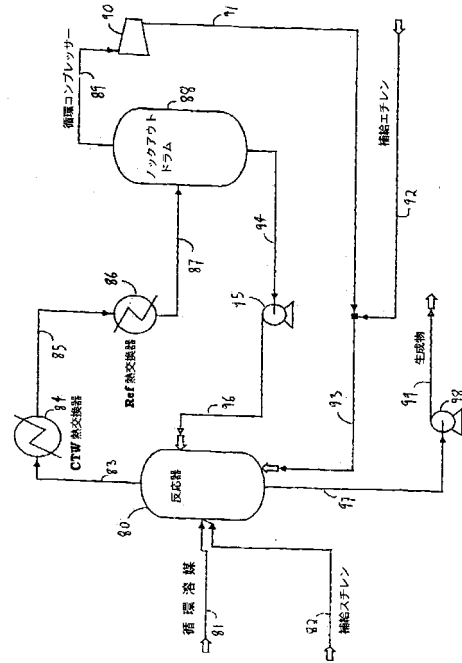


FIG. 3 沸騰型反応器系

フロントページの続き

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 タウ, リ - ミン

アメリカ合衆国テキサス州 7 7 5 6 6 レイクジャクソン・ポインシアナストリート 1 1 3

(72)発明者 スウインドール, ロバート・デイ

アメリカ合衆国テキサス州 7 7 5 3 1 クルト・ロビンフツドレイン 5 1

(72)発明者 カオ, チェ - アイ

アメリカ合衆国テキサス州 7 7 5 6 6 レイクジャクソン・ハツクルベリードライブ 3 0 1

(72)発明者 ジェイン, プラディーブ

アメリカ合衆国テキサス州 7 7 5 6 6 レイクジャクソン・パニオンドライブ 3 0 8

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開昭 5 9 - 0 5 8 0 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 6/00- 6/28

C08F 10/00- 10/14