

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5568701号
(P5568701)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int. Cl. F I
 CO8F 2/00 (2006.01) CO8F 2/00 Z
 CO8F 10/00 (2006.01) CO8F 10/00 510

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-565774 (P2001-565774)	(73) 特許権者	507391775
(86) (22) 出願日	平成13年3月2日(2001.3.2)		イネオス ユーローブ リミテッド
(65) 公表番号	特表2003-525983 (P2003-525983A)		イギリス エスオー437エフジー ハ
(43) 公表日	平成15年9月2日(2003.9.2)		ンプシャー リンドハースト チャペル
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/000920		レーン ホークスリース
(87) 国際公開番号	W02001/066610	(74) 代理人	100082005
(87) 国際公開日	平成13年9月13日(2001.9.13)		弁理士 熊倉 禎男
審査請求日	平成20年3月1日(2008.3.1)	(74) 代理人	100084009
審査番号	不服2011-16715 (P2011-16715/J1)		弁理士 小川 信夫
審査請求日	平成23年8月4日(2011.8.4)	(74) 代理人	100084663
(31) 優先権主張番号	00430010.9		弁理士 箱田 篤
(32) 優先日	平成12年3月6日(2000.3.6)	(74) 代理人	100093300
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合の際のシートおよび凝集体の減少方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィンの流動床気相重合に際し作成された2種の異なるポリマー生成物の間の移行の際にシートもしくは凝集体を減少/抑制する方法であって、

ポリマーA(密度 d_A 、メルトインデックス $M I_A$ 、焼結温度 T_{SA} 、温度 T_A の下で作成)とポリマーB(密度 d_B 、メルトインデックス $M I_B$ 、焼結温度 T_{SB})との間の移行に際し、移行ポリマーAB(d_{AB} 、 $M I_{AB}$)は形成され、ここで d_B は d_A より大であり、 $M I_B$ は $M I_A$ と等しいかあるいは $M I_A$ より小であり、前記ポリマーはエチレンとブト-1-エンおよび/またはヘキシ-1-エンおよび/または4-メチル-ペンテン-1とのコポリマーである方法において、

ポリマー粒子をその高温最適操作範囲に移行全体にわたり維持すべく操作温度を制御する以下の工程:

1) シート形成を監視する

2) 重合温度を $[0.5^*(T_A + T_{SB})]$ に等しくもしくは高くかつ形成ポリマーの焼結温度マイナス2よりも低い数値 T_{X1} まで上昇させる

3) シートが形成されれば、温度を $[0.5^*(T_{X1} + T_{SB})]$ より高くかつ形成ポリマーの焼結温度マイナス2よりも低い数値 T_{X2} まで上昇させ続ける

4) シートが形成されなければ、実際の重合温度は移行ポリマーABの高温最適操作範囲の部分となる工程

からなることを特徴とする、オレフィンの流動床気相重合に際し作成された2種の異なる

ポリマー生成物の間の移行の際にシートもしくは凝集体を減少/抑制する方法。

【請求項2】

オレフィンの流動床気相重合に際し作成された2種の異なるポリマー生成物の間の移行の際にシートもしくは凝集体を減少/抑制する方法であって、

ポリマーA(密度 d_A 、メルトインデックス $M I_A$ 、焼結温度 T_{SA} 、温度 T_A の下で作成)とポリマーB(密度 d_B 、メルトインデックス $M I_B$ 、焼結温度 T_{SB})との間の移行に際し、移行ポリマーAB(d_{AB} 、 $M I_{AB}$)は形成され、ここで d_B は d_A より小さく、 $M I_B$ は $M I_A$ と等しいかあるいは $M I_A$ より大であり、前記ポリマーはエチレンとブト-1-エンおよび/またはヘキシ-1-エンおよび/または4-メチル-ペンテン-1とのコポリマーである方法において、

10

ポリマー粒子をその高温最適操作範囲に移行全体にわたり維持すべく操作温度を制御する以下の工程：

- 1) シート形成を監視する
- 2) 重合温度を $[T_{SB} - 1 \cdot 2^*(T_{SA} - T_A)]$ に等しくもしくは高くかつ形成ポリマーの焼結温度マイナス2よりも低い数値 T_{Y1} まで低下させる
- 3) シートが形成されれば、重合温度を $[0.5^*(T_{Y1} + T_{SB})]$ に等しくもしくは高くかつ形成ポリマーの焼結温度マイナス2よりも低い数値 T_{Y2} まで上昇させる
- 4) シートが形成されなければ、実際の重合温度は移行ポリマーABの高温最適操作範囲の部分となる工程

からなることを特徴とする、オレフィンの流動床気相重合に際し作成された2種の異なるポリマー生成物の間の移行の際にシートもしくは凝集体を減少/抑制する方法。

20

【請求項3】

ポリマーが、過熱粒子の比率対重合温度の曲線において、過熱粒子の比率の局所的な最小が存在する気相重合プロセスによって得られるポリマーである、請求項1又は2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、オレフィンの重合に際し(特にオレフィンの流動床気相重合に際し)シートもしくは凝集体を減少/抑制する方法に関するものである。特に本発明は、オレフィンの重合に際し生ずる生成物等級(grade)移行および/または触媒移行の際にシートもしくは凝集体を減少/抑制する方法に関するものである。

30

【0002】

気相におけるオレフィンの共重合方法は当業界で周知されている。この種の方法は、たとえばガスモノマーおよびコモノマーをポリオレフィンと重合用触媒とからなる攪拌床および/またはガス流動床に導入して行うことができる。

【0003】

オレフィンのガス流動床重合においては重合を流動床反応器にて行い、ポリマー粒子の床をガス反応モノマーからなる上昇するガス流により流動状態に維持する。この種の重合の始動は一般に、製造することが望ましいポリマーと同様なポリマー粒子の床を用いる。重合の過程で新鮮ポリマーがモノマーの触媒重合により発生すると共に、ポリマー生成物を抜取って多かれ少なかれ一定容積に床を維持する。工業上好適な方法は流動化グリッドを用いて、流動化用ガスを床に分配すると共に、ガスの供給物が遮断された際に床のため支持体として作用させる。生成されるポリマーは一般に反応器の下部に配置された放出導管を介し反応器から、流動化グリッドの近くで抜取られる。流動床は成長ポリマー粒子の床で構成される。この床は、反応器底部からの流動化用ガスの連続上昇流により流動状態に維持される。

40

【0004】

オレフィンの重合は発熱反応であり、従って床を冷却する手段を設けて重合熱を除去する必要がある。この種の冷却の不存在下に、床は温度上昇し、たとえば触媒が不活性になり或いは床が融合し始める。オレフィンの流動床重合において、重合熱を除去する好適方

50

法は重合反応器に所望重合温度よりも低い温度にあるガス（流動化用ガス）を供給し、このガスを流動床に通過させて重合熱を除去し、ガスを反応器から除去すると共に、外部熱交換器に通過させてこれを冷却し、さらにこれを床に循環することによる。循環ガスの温度を熱交換器で調整して、流動床を所望重合温度に維持することができる。 - オレフィン重合させるこの方法において、循環ガスは一般にモノマーオレフィンとコモノマーオレフィンとを必要に応じ、たとえば窒素または水素のようなガス連鎖移動剤など不活性希釈ガスと一緒に含む。すなわち循環ガスは床を流動化させるべく床にモノマーを供給すると共に床を流動化させ、さらに床を所望温度に維持するよう作用する。重合反応により消費されたモノマーは一般に、補充ガスもしくは液体を重合帯域もしくは反応ループに添加して補充される。

10

【0005】

ガス流動床重合反応器は典型的には、最適製造にてポリマーにつき所望のメルトインデックスおよび密度を達成するよう制御される。重合反応器内の条件を慎重に制御して、最終的には床不安定性および反応を停止させると共に反応器を遮断する必要性をもたらさう凝集および/またはシート形成の危険性を減少させねばならない。これは、安定な操作帯域内で良好に作動するよう工業規模反応器を設計する或いは反応器を注意深く使用する理由である。

【0006】

慣用の安全操作の拘束内でさえ、制御は新規かつ向上した操作条件を見出すことが望まなければ複雑であって、さらに困難性および不確実性を付加する。

20

【0007】

凝集体もしくはシートを生ぜしめることに関し一般的に認められた観点は存在しない。凝集体もしくはシートは、たとえば重合温度がポリマー焼結温度に近過ぎる場合またはポリマー粒子が過度に粘着性となる場合に生じうる。たとえば高活性微細粒子はポリマー帯域の上側部分にて流動床の頂部方向に集中し、さらに床上方の粉末脱着帯域にも集中して、局部的ホットスポットおよび潜在的な凝集および/またはシート形成をもたらさう。

【0008】

本発明によれば、シート形成および凝集メカニズムの十分な理解はシート形成もしくは凝集が生じない生成物特異性操作範囲（window）を開発することを可能にした。これは、新たに開発された操作範囲が異常であると共に技術が解決すべき各操作問題に遭遇する恐れに関しこの種の操作を従来「当業者」が回避した比較例により例示される。

30

【0009】

本発明の具体例は、反応するポリマー粒子の諸性質を検討する際にその源泉を見出す。瞬間的粒子特性（機械的、物理的、誘電的など）を限定範囲に維持すればシート形成もしくは凝集が生じないことを突き止めた。

【0010】

工業操作は一般に種々異なる等級の製造を必要とする。生成物移行は一般に粒子特性の変動に相当する。本発明の具体例は、等級移行に際し臨界的粒子特性の変化を制限する手順を提案することにある。これは、粒子特性が等級移行に際し限定範囲内に留まるよう操作条件を連続変化させて行われる。

40

【0011】

凝集体もしくはシートはコスト高の生産ロス、信頼しえない操作、プラント性能に対する強度の制限、および世界的ポリオレフィンビジネスに対する相当な損害の原因となる。

【0012】

本発明は、限定をシートもしくは凝集体にした際、プラント能力を或る種の等級につき50%まで増大させることを可能にする。

【0013】

凝集体もしくはシートの形状は寸法および特徴にて広範囲に変化するが、これらは一般に殆どの点で類似する。凝集もしくはシート形成（粉末焼結温度からずっと離れて操作する場合）の最も起こりうる原因の1つは、反応器壁部における粉末の蓄積である。本発明

50

者等は、壁部で形成された層を数 μm ～数 cm まで薄くしうると確信する。対応するシートもしくは凝集体は匹敵する厚さを有する。凝集体の長さは数 cm ～数 m の範囲で変化することができる。

【0014】

反応器の出口における肉眼検査を使用して、シートもしくは凝集体の存在を監視することができる。温度プローブもシートもしくは凝集体の形成を監視することができる。各プローブは反応器の断熱（使用する場合）と反応器の中心との間の何処かとすることができる。温度プローブの分析は、シートもしくは凝集体の形成の優秀な表示になると思われる。壁部における温度の驚異的下降は、粒子が付着してバルク温度からの起こりうる絶縁効果を生ぜしめることを示す。数 ~ 20 以上（しばしば 35 以上）の変動が一般に観察されている。スキン温度が上昇し始めると、これは壁部における粉末の反応層が存在することを示す。制限された熱移動が存在する対応帯域は、しばしば凝集体ストームをもたらす。他の極めて有利な監視手段は反応器の表面に位置する光学繊維よりなり、その例はBPケミカルスINC社による2000年6月6日付け出願のフランス特許出願 $n^{\circ} 0007196$ 号に見ることができる。

10

【0015】

さらに、壁部における粉末（融合され或いはされない）の層が反応器中へ落下しうるとも思われる。これは、流動化パターン（圧力プローブ）の明瞭な破壊により観察される。

【0016】

シート形成もしくは凝集が生ずる場合、工業的経験（および理論）は凝集が停止するまで操作温度を低下させることを教示している。この手順は基本的であり、一般に操作員により使用される。しかしながら、問題の根元を解決せず、凝集体がその後に（特に等級移行に際し）再出現しう。低温度操作も熱交換範囲に関し悪影響がある。

20

【0017】

20年以上にわたる刊行物は、床における静電気が壁部における凝集に対する関与因子であることを示す。しかしながら、刊行物に開示された従来方法の解析は、静電気測定に基づくプラント制御が工業的に満足しえないことを示す傾向がある。何故なら、静電気測定手段自身は全体的に汚染問題を代表しない極めて多くの因子により影響されるからである。

【0018】

この点に関し、本発明は凝集体もしくはシート形成の問題を静電気の考慮とは無関係に解決しうることを示す。

30

【0019】

生産ロス、遅延時間、反応器清浄およびシート形成もしくは凝集に関する他の諸問題は、高比率の計画されない反応器遅延時間に関与する。従って、凝集体/シート形成制御の他の方法を提供する必要性が存在する。

【0020】

従って本発明は、オレフィンの重合に際し（特にオレフィンの流動床気相重合に際し）シートもしくは凝集体を減少/抑制する方法を提供する。特に本発明は始動時、移行時および定常状態のオレフィン重合に際しシートもしくは凝集体を減少/抑制する方法に関するものである。

40

【0021】

以下の説明は、本発明によるポリマー粒子特性のための最適操作範囲を規定すべく使用される手法を要約する。

【0022】

本出願人は、多くの等級移行および工業操作における始動手順が反応器壁部における凝集体および/またはシートをもたらす瞬間的粒子特性の劇的变化を特徴とすることを突き止めた。

【0023】

精製モンテ-カルロ手法に基づく流動床の確率的モデルは、潜在的凝集メカニズムを理

50

解するのを助けるべく構築されている。

【0024】

千万個の粒子代表的群の特性をシュミレートして、過熱粒（すなわち表面温度が焼結温度（すなわち溶融温度よりも若干低い温度）よりも高くかつポリマー粉末が凝集を開始する温度を代表するような温度）の粒子の量を評価する。本明細書の目的のため、反応器操作条件下でのポリマー粉末の焼結温度は、前記ポリマー粉末の床が流動化速度を微細粒子同伴範囲を考慮して最大とする際に焼結して凝集体を形成する温度である。焼結温度は樹脂密度を減少させ、メルトインデックスを増大させ、および溶融モノマーの量を増加させることにより減少される。

10

【0025】

粒子温度は、粒子のレベルにて熱移動方程式を解いて評価される。このプロセスに関する基本的メカニズムは2つのカテゴリーに分割することができる：すなわち熱発生（充分定量化された運動論に基づく重合反応）の原因となるメカニズムおよび熱移動を支配する方程式。

【0026】

熱発生は周知の反応運動論に基づき充分定量化され、推測手法は準安定状態の平均値に関する重要パラメータ（たとえば反応体の分圧、活性部位の初期濃度、不純物のレベルなど）の統計的分散を用いて流動床反応器の複雑性を説明することを可能にする。この方法は、反応器における反応粒子の代表群（ 10^7 ）を発生させることを可能にする。

20

【0027】

熱移動の定量化は、関与する種々異なるメカニズムの間の競合に基づき定量が一層複雑である。各粒子につき熱移動は粒子のレベルにおける局部的ガス速度（主として粒子寸法および反応器の位置により支配される）、粒子の表面における液体の蒸発（液体注入方式、たとえば凝縮方式）、並びにガス組成、圧力および温度を考慮して定量化される。熱発生と同様に推測手法は、流動床特性をシュミレートすべく使用される。

【0028】

図2は、過熱粒子の質量%が重合温度の上昇につき示される気相重合プロセスにつき得られた典型的結果を示す。

【0029】

極めて高い重合温度にて、操作は粉末の焼結温度に近過ぎ、粒子が多量に凝集する。操作は極めて不安定となり、全床を凝集させる危険性が高くなる。各操作員はこの危険を常に注意し、粉末焼結限界からずっと離れて操作を保つ（すなわち「一般的操作範囲」で操作する）。

30

【0030】

しかしながら、典型的な過熱/温度曲線は凝集体がより低温度でも形成されうることを示し、温度はまだ高いが凝集もしくはシート形成の危険性が極めて低い局部的最小の存在を指摘する。

【0031】

対応する操作範囲は最適な凝集体/シートフリーの操作範囲（図2の右側に示す）であり、これは高温最適操作範囲とも呼ばれる。

40

【0032】

事実、高温にて凝集の危険性に気づいた操作員は、焼結温度よりもずっと低い温度にて顕著な安全性限界にて操作することが好ましい。粉末焼結限界に遭遇する恐れから操作温度を上昇されることには当業界に抵抗があることも明らかである。しかしながら、本発明はこの自然の傾向に抗することにより、すなわち操作温度を増大させることにより、有利に重合を制御すると共に凝集/シート形成の危険性を減少および/または排除することが可能となることを示す。

【0033】

従って本発明の主題はオレフィンの重合に際しシートもしくは凝集体を減少/抑制する

50

方法を提供し、この方法は操作温度を制御して重合全体にわたりポリマー粒子をその高温最適操作範囲に維持することを特徴とする。

【0034】

事実、当業者が前記最適操作範囲の存在に気づけば、このプラントを制御することが可能となり、特にポリマー粒子が前記最適操作範囲に留まるよう操作温度を制御することが可能となる。

【0035】

この方法は、好ましくはオレフィンの流動床気相重合に際し（特に始動および移行に際し）、より好ましくは生成物等級移行に際し適用される。

【0036】

特定理論に拘束されるものでないが、低温度におけるシート形成/凝集の危険性増大の存在に関する説明は、瞬間的反応粒子特性に係る。事実、温度は瞬間的粒子特性（機械的、物理的および誘電的）に著しく影響を及ぼす。粒子温度が低下（これは重合温度を低下させて行うことができる）すれば、粒子は一層脆くなると共に表面特性も改質される。

【0037】

低温度にて微細物およびマイクロ-微細物の発生が劇的に増大する。微細物フラクシオンは質量にて低い比率を示すが、これはその小寸法に基づき反応器壁部に付着し易い相当数の粒子を示す。

【0038】

逆に、操作温度を重合全体にわたり高温範囲に維持すべく制御すれば、予想外に（マイクロ-）微細物発生は前記（マイクロ-）微細物の存在が不可逆的凝集現象を伴わないレベルにて下降しうることが突き止められた。

【0039】

流動床のための推測モデルは、熱交換を制限すれば凝集体もしくはシートが形成されるという簡単な事実をも指摘した。この場合、過熱粒子のフラクシオンは、たとえば縮合速度、流動化速度、重合速度（発生熱）およびプレポリマーもしくは触媒微細物のような操作パラメータに著しく依存する。これに対し、粒子特性につき最適範囲で操作すれば熱交換は制限的とならず、上記操作条件は同程度まで過熱粒子のフラクシオンに影響を及ぼさない。この場合、プラント性能は触媒生産率および生産速度を押し上げて増大させることができる（図3）。

【0040】

言及すべき最後の観察は最も一般的に使用される操作範囲であって、いわゆる「低温度範囲」である（図2の左側）。これは、操作温度が充分低くて粉末が壁部に蓄積せずに粒子過熱が制御自在である場合に相当する。この操作範囲は準安定と考えることができる。これは一般的に用いられる操作範囲であるが、本発明者等はこれが多くの点で最適化されないことを突き止めた：すなわち熱交換容量が制限され、操作条件を変化させ或いは生産速度を増大させる際に凝集体もしくはシートが形成し、特に粒子特性が顕著に変化する場合の等級移行に際し形成しうることを突き止めた。

【0041】

本発明の他の課題（以下の例にて詳細に例示する）はオレフィンの重合に際し作成された2種の異なるポリマー生成物の間の移行に際しシートもしくは凝集体を減少/抑制する方法に関し、この方法は操作温度を制御して移行全体にわたりポリマー粒子をその高温最適操作範囲に維持することを特徴とする。

【0042】

対応する現象をさらに解析するため、実時間における粒子特性の変化（すなわち瞬間的粒子特性）を追跡するクリテリア（criteria）が使用されている。

【0043】

重要であると見なされる粒子特性は次の通りである：頑丈性、脆性、結晶性、伝導性、軟化温度および焼結温度。

10

20

30

40

50

【0044】

種々異なる可能性のうち、組合せクリテリアが次の理由から選択されている：

これはポリマー結晶性と共に変化する

これはポリマー誘電特性の標識である

これは機械的性質（引張強さ）

から誘導される。

クリテリアの一般的形態は次の通りである：

$Crit = f$ （性質モデル1、性質モデル2など）

構造/性質モデルを用いて実時間における樹脂特性を予測することにより、凝集体/シートフリーの操作範囲を監視するためのオンラインクリテリアを構築する。

10

【0045】

樹脂特性は、たとえばポリエチレンもしくはポリプロピレンのような簡単なポリマーの場合に比較的簡単である樹脂分子構造から予測される。

【0046】

以下の説明においては、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）および高密度ポリエチレン（HDPE）の例を網羅する。しかしながら、規定クリテリアの一般性は広範囲の用途にも適用しうることが明らかである。

【0047】

LLDPE/HDPEの分子構造：

この場合の簡単な分子構造は、平均ポリマー鎖長、鎖長の分散（多分散性）、単鎖分枝の種類（コモノマーの種類）、単鎖分枝の量、単鎖分枝分布、並びに長鎖分枝の寸法および量により説明することができる。

20

【0048】

事実、この情報の全ては、考慮される生成物の範囲を制限する（たとえば或る種の触媒種類または特定コモノマーに際し、充分正確に樹脂特性を予測する必要がない。限定された群の該当パラメータはこれら状況下で極めて充分であると判明している。事実、プロセス監視の観点から、樹脂分子構造の最も簡単な説明が極めて望ましい。所定の触媒およびコモノマー種類につき、考慮すべき第一次パラメータは平均ポリマー鎖長およびコモノマーの量である。従って最も簡単な手法はメルトインデックス（平均分子量）および密度（コモノマーの量）を使用して、樹脂分子構造における変化を説明することである。クリテリア「Crit」は種々異なるコモノマー種類および触媒の細目に依存する。

30

【0049】

構造/特性手法における主たる困難性は反応条件における粒子特性の予測である。

【0050】

この問題は、最も感受性のパラメータの作用のみを定量してプロセス監視の観点から解決されている。これらは、工業操作における通常の変動範囲にて粒子特性に大きく影響するパラメータである。たとえばクリテリア「Crit」を改変させて、高重合速度で作動するプラントを区別する。事実、高重合速度は、粒子特性の重要なパラメータである粒子温度を介し粒子特性に影響を及ぼす。しかしながら、第二次であるこのパラメータの作用は、一層詳細なモデルにて、これを組込むことを強制的としない。

40

【0051】

構造/性質モデルの例：粒子引張強さ

この例においては、いわゆる「粒子引張強さ」特性を樹脂分子構造（この場合はメルトインデックスおよび密度）から予測する。これは、重合温度における樹脂引張強さの外挿である。

【0052】

モデルは、射出成形試料で行った引張強さの測定値から構築した（ASTM n° D638 - 89）。150以上の試料を試験して、広範囲の密度およびメルトインデックスを網羅した。予測値と測定値との間の比較をレジデックス（登録商標）生成物タイプにつき図1に示す。

50

【0053】

この種のモデルが入手できれば、反応器における粒子特性を実時間のメルトインデックスおよび密度の予測を介しオンラインで監視することができる。本発明者等は、ここでは凝集メカニズムに關与する臨界的粒子特性が所定時間で反応条件にて瞬間的に形成される樹脂の性質に相当するいわゆる「瞬間的性質」(instantaneous properties)であることを言及する機会を得るべきである。「瞬間的性質」は、流動床にて連続形成される種々異なる樹脂の混合物に相当するペレット特性とは異なる(平均効果)。「瞬間的性質」は、操作温度から粉末特性を予測しうる正確なプロセスモデルの使用を必要とする。

【0054】

上記を考慮に入れて、本発明の他の具体例はオレフィンの重合に際しシートもしくは凝集体を減少/抑制するための効果的方法を提供することであり、この方法は上記クリテリア「Crit」を高温最適化操作範囲に対応する限定範囲に維持することを特徴とする。

【0055】

すなわち、最適操作範囲(window)は、瞬間的粒子特性(好ましくは機械的性質、たとえば上記したような引張強さ)を制御して達成することができる。

【0056】

従って本発明の目的はオレフィンの重合に際しシートもしくは凝集体を減少/抑制する方法を提供することであり、この方法は重合全体にわたり形成される成長ポリマー粒子の瞬間的性質を(マイクロ-)微細物の発生を介し凝集体の不可逆的形成が存在しないよう維持することを特徴とする。

【0057】

さらに本発明の目的は、オレフィンの重合に際し作成された2種の異なるポリマー生成物の間の移行に際しシートもしくは凝集体を減少/抑制する方法をも提供することであり、この方法は移行全体にわたり形成された成長ポリマー粒子の瞬間的性質を(マイクロ-)微細物の発生を介し凝集体の不可逆的形成が存在しないよう維持することを特徴とする。

【0058】

事実、本発明による高温最適化操作範囲の存在に当業者が気づけば、すなわち(マイクロ-)微細物の発生を介し凝集体の不可逆的形成が存在しないことに気づけば、安全な最適化範囲にて成長ポリマー粒子の瞬間的性質を維持すべく全ゆる必要な工程を自動的に採用するであろう。

【0059】

本発明の好適具体例によれば、上記に説明したように成長ポリマー粒子の瞬間的性質は構造/性質モデルを用いて予測される。

【0060】

本発明の他の具体例によれば、瞬間的性質は成長するポリマーの機械的性質である。

【0061】

本発明のさらに好適な具体例によれば、これは安全最適化範囲に維持される成長ポリマー粒子の瞬間的引張強さである。

【0062】

重合速度および流動加速度はこれらクリテリアに僅かに影響を及ぼしうる。

【0063】

たとえば引張強さ性質のクリテリアの場合、縮合を使用し或いは速度論がより円滑であると共に流動化速度がより高ければ、流動床重合につき操作範囲はより幅広であり、従って最適操作範囲はクリテリアの高い方の数値に対応する。

【0064】

焼結温度に近い温度にて、クリテリアは粒子の軟化および機械的タフネス(および脆性)の損失を考慮して急速に減少する。

【0065】

本発明による主たる利点の1つは、当業者が任意の実用的手段を用いて最適操作範囲(

10

20

30

40

50

特に最適温度)を決定することによりオレフィンの重合に際し、好ましくはオレフィンの流動床気相重合に際し、特にポリマー生成物移行に際しシートもしくは凝集体を回避しうる点である。

【0066】

特に当業者が前記最適操作範囲にて1つのポリマー等級を製造できれば、すなわち上記瞬間的粒子特性クリテリアを満足させる状態となれば、当業者はさらに前記クリテリアを多かれ少なかれ各例に開示されるように操作温度の制御を介し同じ数値に保つことにより効率的にポリマー等級移行を自動的に進行させることができる。

【0067】

本発明の他の具体例は、密度 A (d_A)、メルトインデックス A (MI_A)および焼結温度 T_{SA} (これは操作温度 A (T_A)にて発生する)を有するポリマー A の高温最適操作範囲を決定するための代案方法を提供することであり、この方法は次の工程を特徴とする：

1. シート形成を監視する
2. シートが形成されつつあれば、温度を $[0.5 * (T_A + T_{SA})]$ に等しくもしくは高くかつ形成ポリマーの焼結温度マイナス2よりも低い数値 T_X まで上昇させ
3. シートが形成されなければ、実際の重合温度は存在する重合条件下でポリマー A の高温最適操作範囲の部分となる。

必要に応じ工程2の直前もしくは直後に、シート形成プロセスが効果的に制御されなければ、完全な重合停止プロセスを行うと共に、 T_A に少なくとも等しい(好ましくは T_X に少なくとも等しい)温度にて重合を再開させる。

【0068】

本発明の更なる具体例は、ポリマー A (d_A 、 MI_A 、焼結温度 T_{SA} 、温度 T_A の下で作成)とポリマー B (d_B 、 MI_B 、焼結温度 T_{SB})との間の移行に際し移行ポリマー AB の最適操作範囲を決定する代案方法をも提供し、ここで前記移行ポリマー AB (d_{AB} 、 MI_{AB})は次の工程を特徴として形成される：

1. シート形成を監視する
2. $d_B > d_A$ および $MI_B > MI_A$ であれば、重合温度を $[0.5 * (T_A + T_{SB})]$ に等しくもしくは高くかつ形成ポリマーの焼結温度マイナス2よりも低い数値 T_{X1} まで上昇させる
3. シートが形成されれば、温度を $[0.5 * (T_{X1} + T_{SB})]$ より高くかつ形成ポリマーの焼結温度マイナス2よりも低い数値 T_{X2} まで上昇させ続ける
4. シートが形成されなければ、実際の重合は存在する重合条件下で移行ポリマー AB の高温最適操作範囲の部分となる。

必要に応じ工程3は方程式にて T_{X1} の代わりに T_{X2} を用いて反復することもできる。

【0069】

必要に応じ工程2の直前もしくは直後に、シート形成プロセスが効果的に制御されなければ、完全な重合停止工程と共に進行させ、少なくとも T_{X1} に等しい温度にて重合を再開させる。

【0070】

上記移行プロセスが完結されると共にポリマー B の d_B MI_B 値に到達した後、すなわちポリマー B がシートなしに生成されるのに成功した場合、実重合温度は存在する重合条件下でポリマー B の高温最適操作範囲の部分となる。

【0071】

さらに本発明の具体例は、ポリマー A (d_A 、 MI_A 、焼結温度 T_{SA} (これは T_A にて発生する)からポリマー B (d_B 、 MI_B 、焼結温度 T_{SB})まで移行する際に移行ポリマー AB の最適操作範囲を決定する代案方法をも提供することであり、前記移行ポリマー AB (d_{AB} 、 MI_{AB})は次の工程を特徴として形成される：

1. シート形成を監視する
2. $d_B < d_A$ および $MI_B < MI_A$ であれば重合温度を $[T_{SB} - 1.2 * (T_{SA}$

- T_A)] に等しくもしくは高くかつ形成ポリマーの焼結温度マイナス 2 よりも低い数値 T_{Y1} まで低下させる

3. シートが形成されれば、重合温度を $[0.5 * (T_{Y1} + T_{SB})]$ に等しくもしくは高くかつ形成ポリマーの焼結温度マイナス 2 よりも低い数値 T_{Y2} まで上昇させる

4. シートが形成されなければ、実際の重合温度は存在する条件下で移行ポリマー A B の高温最適操作範囲の部分となる。

【 0 0 7 2 】

本発明による方法は、連続ガス流動床法にてポリマーを製造するのに特に適する。

【 0 0 7 3 】

本発明により製造しうるポリマーの例は次の通りである：

S B R (スチレンと共重合させたブタジエンのポリマー)、
 A B S (アクリロニトリル、ブタジエンおよびスチレンのポリマー)、
 ニトリル (アクリロニトリルと共重合させたブタジエンのポリマー)、
 ブチル (イソブレンと共重合させたイソブチレンのポリマー)、
 E P R (プロピレンとのエチレンのポリマー)、
 E P D M (プロピレンおよびたとえばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンもしくはエチリデンノルボルネンのようなジエンと共重合させたエチレンのポリマー)、
 エチレンとビニルトリメトキシシランとのコポリマー、エチレンとアクリロニトリル、マ
 レイン酸エステル、酢酸ビニル、アクリルおよびメタクリル酸エステルなどの 1 種もしく
 はそれ以上とのコポリマー。

【 0 0 7 4 】

本発明の有利な具体例において、ポリマーはポリオレフィン、好ましくはエチレンおよ
 び / またはプロピレンおよび / またはブテンのコポリマーである。本発明の方法にてエチ
 レンおよび / またはプロピレンおよび / またはブテンと組合わせて使用される好適 - オ
 レフィン は 4 ~ 8 個の炭素原子を有するものである。しかしながら 8 個より多い、たと
 えば 9 ~ 40 個の炭素原子を有する - オレフィン (たとえば共役ジエン) を有する少量の
 - オレフィンも所望ならば用いることができる。従ってエチレンおよび / またはプロピ
 レンおよび / またはブテンと 1 種もしくはそれ以上の $C_4 \sim C_8$ - オレフィンとのコポ
 リマーを製造することができる。好適 - オレフィン は ブト - 1 - エン、ペン
 ト - 1 - エン、ヘキシ - 1 - エン、4 - メチルペン
 ト - 1 - エン、オクト - 1 - エンおよびブタジ
 エンである。主たるエチレンおよび / またはプロピレンモノマーと共重合させうる、或いは
 $C_4 \sim C_8$ モノマーの部分的置換として使用しうる高級オレフィンの例はデセ - 1 - エン
 およびエチリデンノルボルネンである。

【 0 0 7 5 】

好適具体例によれば、本発明の方法は好ましくはエチレンとブト - 1 - エンおよび / ま
 たはヘキシ - 1 - エンおよび / または 4 M P - 1 との共重合による気相でのポリオレフィ
 ンの製造に適用される。

【 0 0 7 6 】

本発明の方法を用いて広範な種類のポリマー生成物、たとえばブト - 1 - エン、4 - メ
 チルペン
 ト - 1 - エンもしくはヘキシ - 1 - エンのコポリマーに基づく線状低密度ポリエ
 チレン (L L D P E) およびたとえばエチレンと少量の高級 - オレフィン、たとえばブ
 ト - 1 - エン、ペン
 ト - 1 - エン、ヘキシ - 1 - エンもしくは 4 - メチルペン
 ト - 1 - エ
 ンとのコポリマーとしうる高密度ポリエチレン (H D P E) を製造することができる。

【 0 0 7 7 】

液体が循環ガス流から凝縮する場合、これは凝縮性モノマー、たとえばブト - 1 - エン
 、ヘキシ - 1 - エン、4 - メチルペン
 ト - 1 - エンもしくはコモノマーとして使用される
 オクテン、および / または必要に応じ不活性な凝縮性液、たとえば不活性化水素、たと
 えば $C_4 \sim C_8$ アルカンもしくはシクロアルカン、特にブタン、ペンタンもしくはヘキサ
 ンとすることができる。

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

50

この方法は 0.5 ~ 6 Mpa の絶対圧力および 30 ~ 130 の温度にてオレフィンを重合させるのに特に適する。たとえば LLDPE 製造につき温度は好適には 75 ~ 110 の範囲であり、HDPE につき温度は典型的には 80 ~ 125 であり、これら温度は使用する触媒の活性および所望のポリマー特性に依存する。

【0079】

重合は好ましくは、それ自体公知の技術に従いヨーロッパ特許出願 EP - 0 855 411 号、フランス特許第 2, 207, 145 号もしくはフランス特許第 2, 335, 526 号に記載されたような装置にて垂直流動床反応器で連続的に行われる。本発明の方法は、極めて大寸法の工業規模反応器に特に適している。

【0080】

重合反応は、実質的に遷移金属の化合物からなる固体触媒と金属の有機化合物（すなわち有機金属化合物、たとえばアルキルアルミニウム化合物）からなる助触媒とよりなるチーグラ-ナッタ型の触媒系の存在下に行うことができる。高活性触媒系は既に長年にわたり知られており、多量のポリマーを比較的短時間で生成することができ、従ってポリマーから触媒残渣を除去する工程を回避することができる。これら高活性触媒系は一般に、遷移金属の原子とマグネシウムとハロゲンとより実質的になる固定触媒を含む。この方法は、シリカに支持されたチーグラ-ナッタ触媒と共に使用することにも適している。この方法はさらに、モノマーおよび水素で経験される格別の親和性および反応性の観点でメタロセン触媒と共に使用するのに特に適する。この方法はさらにレイト (late) 遷移金属触媒、すなわち周期律表の第 V I I I b もしくは I b 族 (第 8 - 11 族) の金属と共に有利に用いることができる。特に金属 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt が好適であり、特に Fe、Co および Ni が好適である。レイト遷移金属錯体は二座リガンドもしくは三座リガンドを含むことができ、好ましくは窒素原子を介し金属に配位することができる。例として WO 96 / 23010 号に開示されたような錯体がある。適する鉄および / またはコバルト錯体触媒は WO 98 / 27124 号もしくは WO 99 / 12981 号にも見ることができる。

【0081】

さらに、熱処理により活性化されると共に耐火性酸化物に基づく粒状支持体に結合させたクロム酸化物より実質的になる高活性触媒を使用することも可能である。

【0082】

触媒は好適には、予め予備重合段階にて上記触媒を用いて作成されたプレポリマー粉末の形態で用いることもできる。予備重合は任意適する方法により、たとえば液体炭化水素希釈剤または気相におけるバッチ法、半連続法もしくは連続法を用いる重合により行うことができる。

【0083】

以下、実施例により本発明を例示する。

【0084】

実施例

慣用の流動床反応器にて以下の実施例を行った。使用した触媒はチーグラ-型、すなわちチタン系触媒（支持もしくは予備重合）とした。各実施例で作成された生成物はエチレンとブテンとの、並びにエチレンと 4 - メチル - ペンテン - 1 とのコポリマーとした。水素を連鎖移動剤として使用することによりポリマーのメルトインデックスを調節した。

【0085】

以下の実施例はシート / 凝集体フリーの操作範囲を監視する例である。これらは瞬間的の反応性粒子特性のための限定範囲に対応する。所定生成物のための反応性粒子特性を調整する最も鋭敏なパラメータは操作温度である（最終ペレット・メルトインデックスおよび密度は各生成物タイプにつき設定される）。

【0086】

以下の実施例は、反応性粒子特性を制御する手段として操作温度の使用を例示する。第 1 の例は最適化粒子特性範囲から移動する操作条件の例示である。これは比較例であって

10

20

30

40

50

、粒子特性が最適操作範囲外にある際に反応壁部における（マイクロ - ）微細物の発生を介するシート / 凝集体の不可逆的形成を例示する。

【 0 0 8 7 】

第 2 の例は、シートもしくは凝集体を回避する粒子特性の最適制御の例示である。この例は実施例 1 の場合に類似する生成物移行である。この第 2 の場合は、温度を最終樹脂特性変化を補償するよう調整する。この第 2 の例は、シート / 凝集体フリーの操作範囲における連続操作の例示である。

【 0 0 8 8 】

第 3 の例は W O 9 9 / 0 2 5 7 3 号から採用される。これは粒子特性および最終樹脂特性の点で第 2 の例に類似する。この例は、等級移行に際し最適範囲の外側で移動する粒子特性の例示である。この例においては金属安定性範囲を選択した。粉末蓄積問題は解決されなかったが、重合温度は壁部における粉末の層が溶融しないよう低下させた。

【 0 0 8 9 】

比較例 1

等級移行の際の最適範囲外で移動する粒子特性。

【 0 0 9 0 】

流動床反応器を 0 . 9 2 6 の密度および 0 . 6 のメルトインデックスのエチレン / 4 - メチル - ペンテン - 1 コポリマーから 0 . 9 3 5 の密度および 0 . 5 のメルトインデックスのエチレン / 4 - メチル - ペンテン - 1 コポリマーまで移行させた。プレポリマー（チーグラ - チタン系触媒）は両生成物につき同一にした。床温度を 8 6 から 8 3 まで、より高密度の生成物に移行する際に、僅かに低下させた。

【 0 0 9 1 】

移行は円滑であったが、0 . 9 2 6 の密度として 0 . 6 のメルトインデックスの材料を 0 . 9 3 5 および 0 . 9 メルトインデックスの樹脂により置換し、壁部温度を壁部における粉末の融合層の形成の結果として反応器の下部にてピークとなるよう開始させた。その後の凝集体は抜取ラインを封鎖し始めた。

【 0 0 9 2 】

この場合、引張強さクリテリアを用いて瞬間的反応性粒子特性を監視した。第 1 の生成操作条件は最適操作範囲における粒子特性に対応する（シートも凝集体も形成されない）。等級移行に際し、クリテリアは最適範囲外である 6 . 5 まで 5 . 6 から増大し始めた。反応器にて瞬間的に形成されたポリマーは脆過ぎるようになり、微細物およびマイクロ微細物が形成し始めた。次いで粉末が壁部に蓄積して、スキン温度プローブおよびシート形成で観察されるように過熱をもたらした。

【 0 0 9 3 】

最適範囲の上限を越える粒子特性のこの典型的問題は、重合温度を充分上昇させて永久的に解決され（この場合は 9 5 、従ってクリテリアは 5 . 6 に等しい）、これを以下の実施例で例示する。

【 0 0 9 4 】

実施例 2 :

粒子特性を等級移行に際し最適操作範囲に維持する。

【 0 0 9 5 】

流動床反応器を 0 . 9 1 9 の密度かつ 0 . 9 のメルトインデックスのエチレン / プテンコポリマーから 0 . 9 2 6 の密度かつ 0 . 7 5 のメルトインデックスのエチレン / プテンコポリマーまで移行させた。プレポリマー（チーグラ - 型チタン系触媒）は、比較例 1 で用いたものと同じにした。床温度は、より高密度の生成物まで引張強さクリテリアが 5 . 6 に維持されるような速度で移行する際に 8 6 から 9 6 まで上昇させた。

【 0 0 9 6 】

重合温度を上昇させて、粒子特性を最適範囲に維持する（焼結には近すぎず、かつ脆性 / 結晶にも近すぎない）。比較のため重合温度を移行に際し 8 6 に維持した場合、クリテリアは 6 . 7 に到達し、これは粒子特性が最適範囲の上限よりずっと上方であった（実

10

20

30

40

50

施例 1 と同様) ことを示す。

【 0 0 9 7 】

この種の移行手順にて、粒子特性は最適範囲に留まる。凝集体 / シートが生ぜず、スキ
ン温度プローブはその基線に留まって反応器壁部が清浄であったことを示す。

【 0 0 9 8 】

比較例 3 :

粒子特性は等級移行に際し 最適範囲の外側で移動する。

【 0 0 9 9 】

この例は W O 9 9 / 0 2 5 7 3 号から採用する。この例は比較のため選択した前記例に
匹敵する。

【 0 1 0 0 】

流動床反応器を 0 . 9 1 7 の密度 (実施例 2 の 0 . 9 1 9 の代わり) かつ 0 . 6 のメル
トインデックス (実施例 2 の 0 . 9 の代わり) のエチレン / ヘキセンコポリマーから 0 .
9 2 5 の密度 (実施例 2 の 0 . 9 2 6 の代わり) かつ 0 . 5 のメルトインデックス (実施
例 2 の 0 . 7 5 の代わり) のエチレン / ヘキセンコポリマーまで移行させた。触媒 (チー
グラ型チタン系) は両生成物につき同一とした。床温度は、より高密度の生成物まで移
行する際に 8 6 から 9 1 まで上昇させた。

【 0 1 0 1 】

本発明者等は、移行の際の瞬間的粒子特性変化を監視すべく同じ引張強さクリテ
リアを使用した。第 1 生成物は 8 6 で作成され、これは 5 . 5 のクリテリアに相当する。従っ
て、この生成物は最適操作範囲にあり、従ってシートも凝集体もこの場合は経験されな
かったことを説明する。第 2 生成物につきクリテリアは 6 . 2 に達し、これは粒子特性のた
めの最適範囲外である。事実、5 . 6 の数値を 9 7 での操作を必要とする (前記実施例
で報告された同様な場合に匹敵する) 。 9 1 にて、粒子特性は脆過ぎる結晶であって、
壁部における粉末の層の形成をもたらす。残念ながら 9 1 にて、温度は高過ぎて粉末の
層が融合し始めると共にシートが形成し始める。操作温度を下降させれば層の融合を防止
するが、不適当な粒子特性の問題を解決しない。

【 0 1 0 2 】

粒子表面特性の変化は恐らく移行の際の静的レベルの増大の理由である。フィルムが形
成し始めると、追加静電気が発生しかつ操作温度の下降のみがこの現象を粒子特性の問題
を解決することなく停止させる。準安定性操作条件は前記したように全限界、すなわちシ
ート / 凝集体問題に関する縮合、流動加速度、重合速度および生産速度などの操作パラメ
ータに対する熱移動容量および高感度と共に到達する。

【 0 1 0 3 】

この最後の例は、シートおよび凝集体フリーの操作範囲を監視する粒子特性クリテ
リアの使用の優れた例示である。この範囲を見出したことは、「当業者」にとって明瞭でな
かったブレークスルーであることを強調する。何故なら、粉末焼結温度に近い操作の偏見に
抗して運動することを必要とするからである。最適操作範囲を決定すべく使用するクリテ
リアは極めて有力であることが証明された。何故なら、これは定常状態の操作だけでなく
移行および始動時の任意の時点でも最適範囲の位置を決定するからである。

【 0 1 0 4 】

実施例 4

使用した触媒は 2 , 6 - ジアセチルピリジンビス (2 , 4 , 6 - トリメチルアニル) F
e C l ₂ とし、メチルアルミノキサン (M A O) で活性化させると共にシリカ (クロスフ
ィールド級 E S 7 0 X) に支持させた。この触媒の作成は W O 9 9 / 4 6 3 0 4 号 (その
内容を参考のためここに引用する) に詳細に記載されている。

【 0 1 0 5 】

重合を慣用の流動床気相重合反応器で行った。触媒注入速度は、生産速度を所望レベル
に一定に維持するよう設定した。9 0 の重合温度にてエチレンポリマーを製造する際、
反応器壁部における低温バンドが観察された。その結果として重合温度を 9 6 まで上昇

10

20

30

40

50

させ、さらに短時間で低温バンドの消失が観察され、これは最適操作範囲に達したのと同義である。

【図面の簡単な説明】

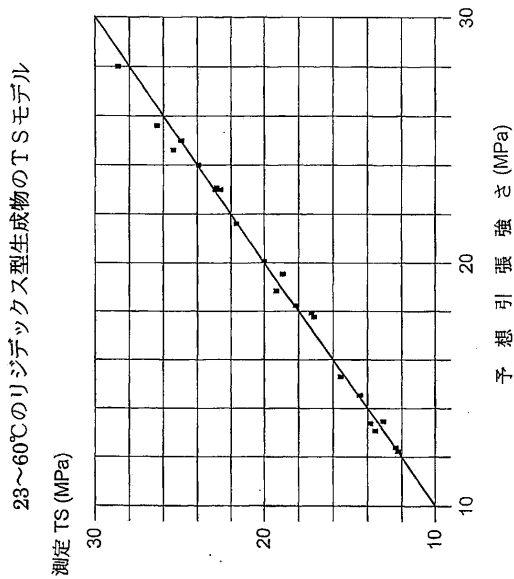
【図1】 図1は、リジデックスTMの引張強さ特性の予想値と測定値との比較を示すグラフである。

【図2】 図2は、過熱粒子の質量%が重合温度の上昇につき示される気相重合プロセスにつき得られた典型的結果を示す図である。

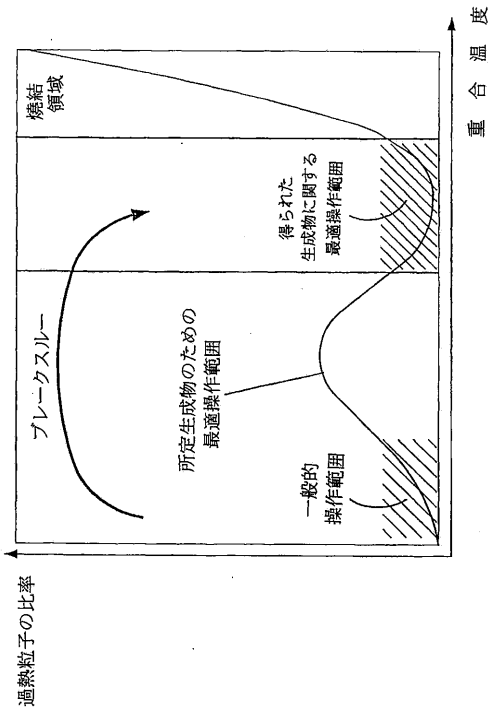
【図3】 図3は、過熱粒子の質量%が重合温度の上昇につき示される気相重合プロセスにつき得られた典型的結果を示す図である。

【図4】 図4は、過熱粒子の質量%が重合温度の上昇につき示される気相重合プロセスにつき得られた典型的結果を示す図である。

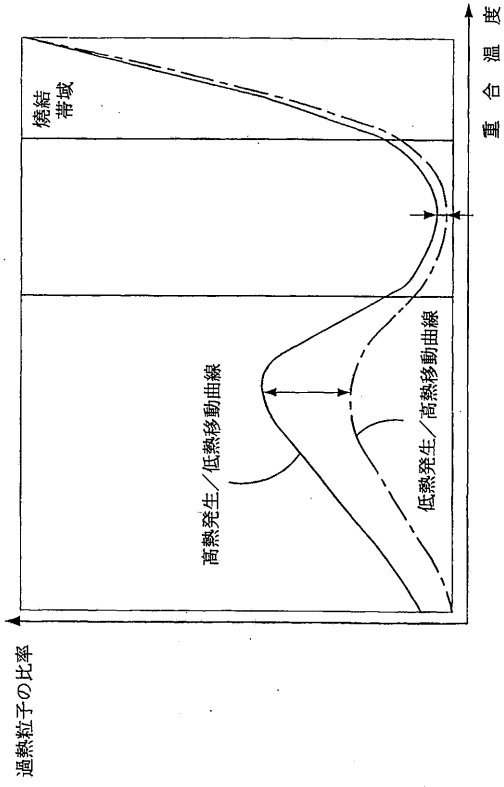
【図1】



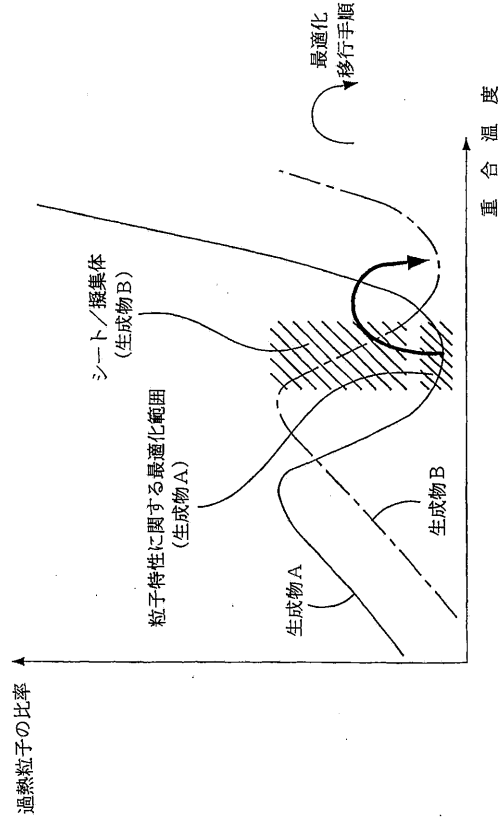
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 リリナス, ジャン - リシャル
フランス国、エフ - 1 3 0 0 8 マルセイユ、リュウ パラディ 5 0 0
- (72)発明者 セロ, ジャン - ロワク
フランス国、エフ - 1 3 9 6 0 ソーサー レ パン、リュウ ダリユス ミルオード 8 - 2 1

合議体

審判長 蔵野 雅昭

審判官 塩見 篤史

審判官 田口 昌浩

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 0 3 6 4 1 2 号公報

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C08F2/00-60