

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7495207号
(P7495207)

(45)発行日 令和6年6月4日(2024.6.4)

(24)登録日 令和6年5月27日(2024.5.27)

(51)国際特許分類

C 08 F	10/02 (2006.01)	C 08 F	10/02
C 08 F	2/01 (2006.01)	C 08 F	2/01
C 08 F	2/38 (2006.01)	C 08 F	2/38

F I

請求項の数 9 (全44頁)

(21)出願番号 特願2018-564220(P2018-564220)
 (86)(22)出願日 平成29年6月22日(2017.6.22)
 (65)公表番号 特表2019-518842(P2019-518842)
 A)
 (43)公表日 令和1年7月4日(2019.7.4)
 (86)国際出願番号 PCT/US2017/038777
 (87)国際公開番号 WO2017/223329
 (87)国際公開日 平成29年12月28日(2017.12.28)
 審査請求日 令和2年6月16日(2020.6.16)
 審判番号 不服2022-984(P2022-984/J1)
 審判請求日 令和4年1月21日(2022.1.21)
 (31)優先権主張番号 16382297.6
 (32)優先日 平成28年6月24日(2016.6.24)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 歐州特許庁(EP)

(73)特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
 ウェイ 2211
 (74)代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 100095360
 弁理士 片山 英二
 100120134
 弁理士 大森 規雄
 オットー・ジェイ・バービー
 オランダ王国 ホルスト 4561エック
 スイー カーメルウェグ 17
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エチレン系ポリマーを生成するための高圧フリーラジカル重合

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレンホモポリマーを形成するためのプロセスであって、

前記プロセスは、第1のエチレン系供給流および第2のエチレン系供給流と、第1の反応ゾーンおよび第2の反応ゾーンを備える反応器構成と、を備える管型反応器システムにおいて、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で、エチレンを含む混合物を重合することを含み、

この際、前記管型反応器システムは、反応器の正面に第1のエチレン系供給流が接続されて反応器内に第1の反応ゾーンを生じさせ、反応器の側面に第2のエチレン系供給流が接続されて反応器内に第2の反応ゾーンを生じさせるものであり、

これによって、条件を変えることで狭いMWDのポリマーおよび広いMWDのポリマーをそれぞれ製造することができ、

狭いMWDのポリマーを製造する場合の条件は、

第1の反応ゾーンの入口圧力が320000kPa(3200バル)以下であり、

第1の反応ゾーンにおけるピーク重合温度は、<260 であり、

第1の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの10~55モルパーセントであり、

第1のエチレン供給流および第2のエチレン供給流は、少なくとも1つのCTAを含み、前記第1のエチレン供給流中のCTA活性は、前記第2のエチレン供給流中のCTA活性よりも高く、

エチレン転化率は 28 %であり、

広いMWDのポリマーを製造する場合の条件は、

第1の反応ゾーンの入口圧力が 320000 kPa (3200 バール) 以下であり、

第1の反応ゾーンにおけるピーク重合温度は、>300 であり、

第1の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの 10 ~ 55 モルパーセントであり、

第1のエチレン供給流および第2のエチレン供給流は、少なくとも1つのCTAを含み、前記第1のエチレン供給流中のCTA活性は、前記第2のエチレン供給流中のCTA活性よりも低く、

エチレン転化率は 28 %であり、

狭いMWDのポリマーの分子量分布 (MWD_N) および広いMWDのポリマーの分子量分布 (MWD_B) が、MWD_B > MWD_N である、プロセス。

【請求項2】

狭いMWDのポリマーを製造する場合の条件において、第1の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの 45 ~ 55 モルパーセントであり、

広いMWDのポリマーを製造する場合の条件において、第1の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの 45 ~ 55 モルパーセントである、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

ポリエチレンホモポリマーを形成するためのプロセスであって、

前記プロセスは、第1のエチレン系供給流、第2のエチレン系供給流、および第3のエチレン系供給流と、第1の反応ゾーン、第2の反応ゾーン、および第3の反応ゾーンを備える反応器構成と、を備える管型反応器システムにおいて、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で、エチレンを含む混合物を重合することを含み、

この際、前記反応器構成が備える反応器の正面に第1のエチレン系供給流が接続されて反応器内に第1の反応ゾーンを生じさせ、前記反応器構成が備える反応器の側面に第2のエチレン系供給流が接続されて反応器内に第2の反応ゾーンを生じさせ、前記反応器構成が備える反応器の側面に第3のエチレン系供給流が接続されて反応器内に第3の反応ゾーンを生じさせるものであり、

これによって、条件を変えることで狭いMWDのポリマーおよび広いMWDのポリマーをそれぞれ製造することができ、

狭いMWDのポリマーを製造する場合の条件は、

反応器構成の第1の反応ゾーンの入口圧力が 320000 kPa (3200 バール) 以下であり、

反応器構成の第1の反応ゾーンにおけるピーク重合温度は、<260 であり、

第1の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの 10 ~ 55 モルパーセントであり、

第1のエチレン供給流、第2のエチレン供給流、および第3のエチレン供給流は、少なくとも1つのCTAを含み、前記第1のエチレン供給流中のCTA活性は、前記第2のエチレン供給流および前記第3のエチレン供給流中のCTA活性よりも高く、

エチレン転化率は 28 %であり、

広いMWDのポリマーを製造する場合の条件は、

反応器構成の第1の反応ゾーンの入口圧力が 320000 kPa (3200 バール) 以下であり、

反応器構成の第1の反応ゾーンにおけるピーク重合温度は、>300 であり、

第1の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの 10 ~ 55 モルパーセントであり、

第1のエチレン供給流、第2のエチレン供給流、および第3のエチレン供給流は、少なくとも1つのCTAを含み、前記第1のエチレン供給流中のCTA活性は、前記第2のエチレン供給流および前記第3のエチレン供給流中のCTA活性よりも低く、

10

20

30

40

50

エチレン転化率は 28 % であり、

狭い MWD のポリマーの分子量分布 (MWD_N) および広い MWD のポリマーの分子量分布 (MWD_B) が、MWD_B > MWD_N である、プロセス。

【請求項 4】

狭い MWD のポリマーを製造する場合の条件において、第 1 の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの 10 ~ 30 モルパーセントであり、

広い MWD のポリマーを製造する場合の条件において、第 1 の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの 10 ~ 30 モルパーセントである、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

狭い MWD のポリマーを製造する場合の反応器構成の第 1 の反応ゾーンの入口圧力 P_N と、広い MWD のポリマーを製造する場合の反応器構成の第 1 の反応ゾーンの入口圧力 P_B との差 (P_B - P_N) がゼロである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 6】

狭い MWD のポリマーおよび広い MWD のポリマーは両方とも同じメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 7】

広い MWD のポリマーを製造する場合のエチレン転化率は、狭い MWD のポリマーを製造する場合のエチレン転化率に等しい、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記ポリエチレンホモポリマーは、0.1 ~ 50 g / 10 分のメルトインデックス (I₂) を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記ポリエチレンホモポリマーは、0.910 ~ 0.940 g / cc の密度を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への参照

本出願は、2016年6月24日に提出された欧洲特許出願第 16382297.6 号に対する優先権を主張する。

【背景技術】

【0002】

低密度ポリエチレン (LDPE) は、オートクレーブおよび / または管型反応器内で高圧および高温で生成される。高圧フリーラジカル重合は、以下の参考文献に開示されている：米国特許第 8,445,606 号、同第 4,135,044 号、同第 7,582,709 号、および日本特許第 JP 050534422 号（要約）。管状プロセスは、エチレン転化率を高める能力のために、オートクレーブプロセスよりも好ましい。分子量分布 (MWD) およびレオロジー特性、例えば、メルトインデックスおよび溶融強度 (MS) に応じて、製品設計における最大の柔軟性を管状プロセスのより高いエチレン転化能力と組み合わせることが望ましいであろう。MWD および MS は、反応器の種類、圧力および温度条件、ならびにモノマー-エチレン転化率等のプロセス条件によって影響を受ける一方で、生成物のメルトインデックスは、連鎖移動剤 (CTA) のレベルによって制御される。典型的には、広い MWD の樹脂は、各反応ゾーンでより高い最大重合温度を用いて作製され、狭い MWD の樹脂は、各反応ゾーンでより低い最大重合温度を用いることによって作製され、したがって、広い MWD の樹脂は、より高いモノマー-エチレン転化率およびポリマー生産量で作製され、狭い MWD の樹脂は、より低いエチレン転化率およびより低いポリマー生産量で作製される。別の重要なパラメータは、40 ~ 450 KTA またはそれ以上の範囲であり得る高圧重合プロセスのポリマー生産量である。

【0003】

10

20

30

40

50

管状プロセスのポリマー生産量は、エチレン転化率およびモノマースループットの影響を受ける。エチレン転化率は、所望の生成物特性によって決定される。モノマースループットは、モノマー供給流を要求される反応器入口圧力に圧縮するハイパー圧縮機システムの設計および動作条件に依存する。重要な別のパラメータは、ポリマーの単位を生成するために必要なエネルギーである。このエネルギー要件は、主として、ハイパー圧縮機によって必要とされる圧縮エネルギーによって決定される。したがって、所与の量の圧縮エネルギーに対するエチレン転化率を増加させることによりポリマー生成を最大化する必要性が存在する。ポリマー生成の最大化は、所与のメルトイントデックスでの広いMWD対狭いMWDの能力の比として表されるように、製品設計における柔軟性の最大化と組み合わされる必要がある。本明細書において、ポリマー生産量を最大化し、かつ/またはエネルギー入力を低減する一方で、製品設計の拡張が満たされている。

10

【発明の概要】

【0004】

本発明は、第1の態様において、エチレン系ポリマーを形成するためのプロセスであって、前記プロセスは、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で、少なくとも2つのエチレン系供給流と、少なくとも3つの反応ゾーンを備える反応器構成とを備える管型反応器システムにおいて、エチレンを含む混合物を重合することを含み、第1の反応ゾーンの入口圧力は3200バール以下であり、重合は、28%のエチレン転化率および20モル%~70モル%のm値を有し、mは、反応器構成に供給されるエチレン系供給流の総モル数に基づく第1の反応ゾーンへのエチレン系供給流のモル%であり、

20

「重合された狭いポリマー（狭いMWDに重合されたポリマー）のMWD_Nに対する「重合された広いポリマー（広いMWDに重合されたポリマー）のMWD_Bの比（Q）は、 $\{ (T) * (-2.3 \times \log(m) + 7) \} / Q = \{ (T) * (-13.0 \times \log(m) + 29.8) \}$ であり、「MWD_Bポリマー」および「MWD_Nポリマー」は両方とも同じメルトイントデックスを有し、「T」は「連鎖移動活性比」であり、「T」は0.6~1.6であり、Tは $T = \{ [0.1 * \ln(C_{narrow} MWD process / C_{broad} MWD process)] + 1 \}$ の通り定義され、C_{narrow} MWD processおよびC_{broad} MWD processは、それぞれ、狭いMWDのポリマーおよび広いMWDのポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口におけるCTA系の平均Cs値であり、MWD_B > MWD_Nである、プロセスを提供する。さらなる実施形態において、MWD_B > 4.0 MWD_N、またはMWD_B > 4.5 MWD_N、またはMWD_B > 5.0 MWD_N、またはMWD_B > 5.5 MWD_N、またはMWD_B > 6.0 MWD_Nである。

30

【0005】

第2の態様において、本発明は、エチレン系ポリマーを形成するためのプロセスを提供し、前記プロセスは、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で、少なくとも2つのエチレン系供給流と、少なくとも3つの反応ゾーンを備える反応器構成とを備える管型反応器システムにおいて、エチレンを含む混合物を重合することを含み、第1の反応ゾーンの入口圧力は3200バール以下であり、重合は、28%のエチレン転化率および20モル%~70モル%のm値を有し、mは、反応器構成に供給されるエチレン系供給流の総モル数に基づく第1の反応ゾーンへのエチレン系供給流のモル%であり、

40

「狭いMWDに重合されたポリマーのMWD_N」に対する「広いMWDに重合されたポリマーのMWD_B」の比（W）は、

【0006】

【数1】

$$\{[(T) \times (-1.1 \times \log(m) + 3.0)] * [(1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 Bar})]\} \leq W \leq \{[(T) \times (-6.2 \times \log(m) + 13.5)] * [(1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 Bar})]\}$$

$$\frac{P_B - P_N}{400 Bar}$$

50

【0007】

であり、 P_B は「MWD_Bポリマー」の入口圧力であり、 P_N は「MWD_Nポリマー」の入口圧力であり、「MWD_Bポリマー」および「MWD_Nポリマー」は両方とも同じメルトイントインデックスを有し、「T」は「連鎖移動活性比」であり、 $T = \{ [0.1 * \ln(C_{\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{\text{broad}} \text{MWD process})] + 1 \}$ であり、「T」は $0.4 \sim 1.6$ であり、 $MWD_B > MWD_N$ であり、 $C_{\text{narrow}} \text{MWD process}$ および $C_{\text{broad}} \text{MWD process}$ は、それぞれ、狭いMWDのポリマーおよび広いMWDのポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口におけるCTA系の平均Cs値であり、 $MWD_B > MWD_N$ であり、広いMWDのポリマーの重合のエチレン転化率は、狭いMWDのポリマーの重合の転化率に等しい。

10

【0008】

第3の態様において、本発明は、エチレン系ポリマーを形成するためのプロセスを提供し、前記プロセスは、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で、少なくとも2つのエチレン系供給流と、少なくとも3つの反応ゾーンを備える反応器構成とを備える管型反応器システムにおいて、エチレンを含む混合物を重合することを含み、第1の反応ゾーンの入口圧力は3200バール以下であり、重合は、28%のエチレン転化率および20モル%～70モル%のm値を有し、mは、反応器構成に供給されるエチレン系供給流の総モル数に基づく第1の反応ゾーンへのエチレン系供給流のモル%であり、

「狭いMWDに重合された「ポリマーのMWD_N」に対する「広いMWDに重合されたポリマーのMWD_B」の比(Y)は、 $\{ (T) \times (-1.1 \times \log(m) + 3.0) \} Y = \{ (T) \times (-6.2 \times \log(m) + 13.5) \}$ であり、「MWD_Bポリマー」および「MWD_Nポリマー」は両方とも同じメルトイントインデックス(I2)を有し、「T」は「連鎖移動活性比」であり、 $T = \{ [0.1 * \ln(C_{\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{\text{broad}} \text{MWD process})] + 1 \}$ であり、「T」は $0.4 \sim 1.6$ であり、 $C_{\text{narrow}} \text{MWD process}$ および $C_{\text{broad}} \text{MWD process}$ は、それぞれ、狭いMWDのポリマーおよび広いMWDのポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口におけるCTA系の平均Cs値であり、 $MWD_B > MWD_N$ であり、広いMWDのポリマーの重合のエチレン転化率は、狭いMWDのポリマーの重合の転化率に等しく、広いMWDのポリマーの重合の入口圧力は、狭いMWDのポリマーの重合の入口圧力に等しい。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】重合PE1～PE10に使用される管型反応器を含むプロセスフロー図である。

【図2】重合PEB11～PEB18(広いMWD)に使用される管型反応器を含むプロセスフロー図である。

【図3】狭いMWD50/50/0/0のプロセスフロー図である。

【図4】広い25/25/50/0のプロセスフロー図である。

【図5】狭い25/25/50/0のプロセスフロー図である。

【図6】25/25/50/0/0の均等なCTA分布のプロセスフロー図である。

【図7】広いMWD/狭いMWDの能力の比を $\log(m)$ として表した正面ガスの割合を示す(請求項1を参照)。

30

【図8】広いMWD対狭いMWDの能力の比を $\log(m)$ として表した正面ガスの割合を示す(請求項3を参照)。

【図9】PEN20(狭いMWD)およびPEB20(広いMWD)の温度プロファイルを示す。

【図10】PEN20およびPEB20用の反応器に沿って形成されたポリマーの関数としてのLCBを示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

高いポリマー生産量を伴って、減圧レベルで、分子量分布の幅広い変化を有するエチレ

40

ン系ポリマーを提供する新しい重合プロセスが発見された。広いMWDおよび狭いMWDのポリマーを高いポリマー生産量で生成することができ、より高い経済性を提供する。本発明は、一定のまたは様々な高いエチレン転化率（例えば、転化率 28%）での重合により、広いMWD対狭いMWDの能力の比を増加させる。また、生成物およびプロセスの能力をさらに向上させるために反応器供給流（複数可）にわたって補給エチレン分布および/または補給CTA分布が用いられ得ることが分かった。本発明のプロセスは、本明細書に記載の2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0011】

一実施形態において、第1の態様について、「連鎖移動活性比」および「T」は、0.5~1.5、または0.6~1.4である。一実施形態において、第1の態様では、 $MWD_B > MWD_N + 1.0$ 、または $MWD_B > MWD_N + 2.0$ 、または $MWD_B > MWD_N + 3.0$ 、または $MWD_B > MWD_N + 4.0$ 、または $MWD_B > MWD_N + 5.0$ である。
10

【0012】

一実施形態において、第2の態様について、「連鎖移動活性比」および「T」は、0.5~1.5、または0.6~1.4である。一実施形態において、第2の態様では、 $MWD_B > MWD_N + 0.5$ 、または $MWD_B > MWD_N + 1.0$ 、または $MWD_B > MWD_N + 2.0$ である。

【0013】

一実施形態において、第3の態様について、「連鎖移動活性比」および「T」は、0.5~1.5、または0.6~1.4である。一実施形態において、第3の態様では、 $MWD_B > MWD_N + 1.0$ 、または $MWD_B > MWD_N + 2.0$ 、または $MWD_B > MWD_N + 3.0$ 、または $MWD_B > MWD_N + 4.0$ 、または $MWD_B > MWD_N + 5.0$ である。
20

【0014】

本明細書で使用される場合、各態様で、「同じメルトインデックス（I2またはMI）」または同様の句は、±5.0%以内のI2の差として定義され、 $I2\text{の差} = \{ [(広いポリマーのI2 - 狹いポリマーのI2) / 平均I2] \times 100 \}$ である。本明細書で使用される場合、「等しいかまたは同じエチレン転化率」または同様の句は、±1.0%以内のエチレン転化率の差として定義され、 $\text{エチレン転化率の差} = \{ [(広いポリマーの転化率 - 狹いポリマーのエチレン転化率) / 平均エチレン転化率] \times 100 \}$ である。本明細書で使用される場合、「等しいかまたは同じ入口圧力」または同様の句は、±1.0%以内の入口圧力の差として定義され、 $\text{入口圧力の差} = \{ [(広いポリマーの入口圧力 - 狹いポリマーの入口圧力) / 平均入口圧力] \times 100 \}$ である。
30

【0015】

以下の実施形態は、上記3つの発明的態様のそれぞれに適用される。

【0016】

一実施形態において、エチレン系供給流は、第1の反応ゾーン（1）および以下から選択される2つ以上の後続の反応ゾーンに供給される：ゾーンnおよびゾーンn+1、またはゾーンn+2（n>1）。さらなる実施形態において、以下の比

a) 反応ゾーンnの場合、

b) 「反応ゾーンnに供給される補給（新しい）エチレンのモル分率（FEn）」に対する「第1の反応ゾーンに供給される補給（新しい）エチレンのモル分率（FE1）」の比であるRFEnは（ $RFE_n = FE_1 / FEn$ ）であり、 FE_1 / FEn であり、>1であるか、または>1~200、もしくは>1~100、もしくは>1~50、もしくは>1~20、もしくは>1~10、もしくは>1~5、もしくは>1~2である、

c) 反応ゾーンn+1の場合、「反応ゾーンn+1に供給される補給エチレンのモル分率（FEn+1）」に対する「第1の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率（FE1）」の比であるRFEn+1は（ $RFE_{n+1} = FE_1 / FEn+1$ ）であり、>1であるか、または>1~200、もしくは>1~100、もしくは>1~50、もしく

10

20

30

40

50

は > 1 ~ 2 0 、もしくは > 1 ~ 1 0 、もしくは > 1 ~ 5 、もしくは 1 ~ 2 である、

d) 反応ゾーン $n + 2$ の場合、「反応ゾーン $n + 2$ に供給される補給エチレンのモル分率 ($F E_{n+2}$) 」に対する「第 1 の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率 ($F E_1$) 」の比である $R F E_{n+2}$ は ($R F E_{n+2} = F E_1 / F E_{n+2}$) であり、1 であるか、または 1 ~ 2 0 0 、もしくは 1 ~ 1 0 0 、もしくは 1 ~ 5 0 、もしくは 1 ~ 2 0 、もしくは 1 ~ 1 0 、もしくは 1 ~ 5 、もしくは 1 ~ 2 である、のうちの 2 つ以上が満たされ、「重合プロセスに供給されるエチレンの総量」は、少なくとも 1 つの補給エチレン系供給流および少なくとも 1 つの再循環エチレン系供給流に由来する。別の実施形態において、以下の比

a) 反応ゾーン n の場合、「反応ゾーン n に供給される補給エチレンのモル分率 ($F E_n$) 」に対する「第 1 の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率 ($F E_1$) 」の比である $R F E_n$ は ($R F E_n = F E_1 / F E_n$) であり、 $F E_1 / F E_n$ である (0 $R F E_n < 1$) か、または $R F E_n$ は、0 ~ 0 . 9 、もしくは 0 ~ 0 . 8 、もしくは 0 ~ 0 . 7 、もしくは 0 ~ 0 . 5 、もしくは 0 ~ 0 . 3 である、

b) 反応ゾーン $n + 1$ の場合、「反応ゾーン $n + 1$ に供給される補給エチレンのモル分率 ($F E_{n+1}$) 」に対する「第 1 の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率 ($F E_1$) 」の比である $R F E_{n+1}$ ($F E_{n+1}$) は ($R F E_{n+1} = F E_1 / F E_{n+1}$) であり、 < 1 である (0 $R F E_{n+1} < 1$ である) か、または $R F E_{n+1}$ は、0 ~ 0 . 9 、もしくは 0 ~ 0 . 8 、もしくは 0 ~ 0 . 7 、もしくは 0 ~ 0 . 5 、もしくは 0 ~ 0 . 3 である、

c) 反応ゾーン $n + 2$ の場合、「反応ゾーン $n + 2$ に供給される補給エチレンのモル分率 ($F E_{n+2}$) 」に対する「第 1 の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率 ($F E_1$) 」の比である $R F E_{n+2}$ は ($R F E_{n+2} = F E_1 / F E_{n+2}$) である (0 $R F E_{n+2} < 1$ である) か、または $R F E_{n+2}$ は、0 ~ 0 . 9 、もしくは 0 ~ 0 . 8 、もしくは 0 ~ 0 . 7 、もしくは 0 ~ 0 . 5 、もしくは 0 ~ 0 . 3 である、のうちの少なくとも 2 つが満たされ、「重合プロセスに供給されるエチレンの総量」は、少なくとも 1 つの補給エチレン系供給流および少なくとも 1 つの再循環エチレン系供給流に由来する。

【 0 0 1 7 】

一実施形態において、第 1 のエチレン系供給流は、少なくとも 1 つの CTA を含み、第 1 のエチレン系供給流中の CTA 系の活性は、各後続のエチレン系供給流中の CTA 系の活性よりも高いかまたはそれに等しい。一実施形態において、第 1 のエチレン供給流は、少なくとも 1 つの CTA を含み、第 1 のエチレン供給流中の CTA 系の活性は、各後続のエチレン供給流中の CTA 系の活性よりも低い。

【 0 0 1 8 】

一実施形態において、反応ゾーンにおけるピーク温度の平均は、 $< 3 2 0$ 、または $< 3 1 9$ 、または $< 3 1 8$ 、または $< 3 1 7$ 、または $< 3 1 6$ である。

【 0 0 1 9 】

一実施形態において、反応器構成への合計エチレン系供給流フローは、3 0 ~ 4 0 0 トン / 時間、または 5 0 ~ 3 5 0 トン / 時間である。

【 0 0 2 0 】

一実施形態において、反応器構成は、少なくとも 3 つのエチレン系供給流を含む。一実施形態において、反応器構成は、2 つのエチレン系供給流のみを含む。一実施形態において、反応器構成は、少なくとも 4 つの反応ゾーンおよび少なくとも 3 つのエチレン供給流を含む。

【 0 0 2 1 】

一実施形態において、1 つ以上の CTA が、エチレンの総モル数に基づいて 2 0 モル % ~ 7 0 モル % の量で第 1 の反応ゾーンに供給され、任意選択的に、1 つ以上のコモノマーおよび 1 つ以上の CTA が重合に供給される。

【 0 0 2 2 】

一実施形態において、反応器構成は、4 つのエチレン供給流を含む。一実施形態にお

10

20

30

40

50

いて、反応器構成は、3つのエチレン供給流のみを含む。

【0023】

一実施形態において、第1の反応ゾーンに供給されるモノマーとCTA（複数可）の合計量は、重合に供給されるモノマーとCTA（複数可）の合計量の20～40モル%である。一実施形態において、第1の反応ゾーンに供給されるエチレン、および任意選択的に1つ以上のコモノマー、および任意選択的に1つ以上のCTAの量は、重合に供給されるエチレン、および任意選択的に1つ以上のコモノマー、および任意選択的に1つ以上のCTAの総モル数に基づいて、30モル%～75モル%、または40～70モル%である。一実施形態において、第1の反応ゾーンに供給されるモノマーとCTA（複数可）の合計量は、重合に供給されるモノマーとCTA（複数可）の合計量の20～60、または20～50、または20～45モル%である。

10

【0024】

一実施形態において、エチレン転化率は、29%、または30%、または31%、または32%である。

【0025】

一実施形態において、エチレンは、第1の反応ゾーン（1）および3つの後続の反応ゾーンに供給され、以下が満たされる：a) 第1の反応ゾーンが補給エチレンを受け取る、b) 反応器への第2のエチレン系供給物が補給エチレンを含む、c) 反応器への第3のエチレン系供給物は捕給エチレンを含まない、d) 反応器への第4の任意選択的エチレン系供給物は補給エチレンを含まない。一実施形態において、エチレンは、第1の反応ゾーン（1）および2つの後続の反応ゾーンに供給され、以下の条件が満たされる：a) 第1の反応ゾーンが補給エチレンを受け取る、b) 反応器への第2のエチレン系供給物は補給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捕給エチレンを含まない。一実施形態において、エチレンは、第1の反応ゾーン（1）および1つの後続の反応ゾーンに供給され、以下の条件が満たされる：a) 第1の反応ゾーンが補給エチレンを受け取る、b) 反応器への第2のエチレン系供給物は補給エチレンを含まない。一実施形態において、エチレンは、第1の反応ゾーン（1）および2つ以上の後続の反応ゾーンに供給され、以下の条件が満たされる：a) 第1の反応ゾーンは補給エチレンを含まない、b) 反応器への第2のエチレン系供給物は捕給エチレンを受け取らない、c) 反応器への第3のエチレン系供給物が補給エチレンを受け取る、d) 反応器への第4の任意選択的エチレン系供給物が補給エチレンを含む。

20

30

30

【0026】

一実施形態において、第1のエチレン供給流は、重合に添加されるCTAの総量の20～100モル%、または25～100モル%、または30～100モル%、または35～100モル%、または40～100モル%、45～100モル%、または50～100モル%を含む。さらなる実施形態において、第1のエチレン系供給物中のCTA系の活性は、各後続のエチレン系供給物中のCTA系の活性よりも高いかまたはそれに等しい。さらなる実施形態において、第1のエチレン供給物中のCTA系の活性は、第2のエチレン供給物中のCTA系の活性に等しい。別の実施形態において、第1のエチレン供給物中のCTA系の活性は、第2のエチレン系供給物中のCTA系の活性よりも高い。

40

【0027】

一実施形態において、一定のエチレン転化率で生成される狭いMWDのポリマーに対する広いMWDのポリマーの正規化されたMWDの比（Y）は、以下から選択され、

(I) $(A * \ln(C_{\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{\text{broad}} \text{MWD process}) + 1) * (B * \log(m) + (-2.1 * B + 0.8))$ Y $(A * \ln(C_{\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{\text{broad}} \text{MWD process}) + 1) * (-6.5 * \log(m)) + 14.0$)

(II) $(A * \ln(C_{\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{\text{broad}} \text{MWD process}) + 1) * (B * \log(m) + (-2.1 * B + 0.8))$ Y $(A * \ln(C_{\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{\text{broad}} \text{MWD process}) + 1)$

50

$$* (-7.0 * \log(m) + 15.0),$$

$$(III) (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (B * \log(m) + (-2.1 * B + 0.8)) \quad Y \quad (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-7.5 * \log(m) + 16.0), \text{ または}$$

$$(IV) (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (B * \log(m) + (-2.1 * B + 0.8)) \quad Y \quad (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-8.0 * \log(m) + 17.0),$$

A は、 $0.09 \sim 0.11$ 、または 0.09 または 0.10 の範囲であり、 B は $-1.1 \sim -1.9$ 、または -1.1 もしくは -1.4 、または $-1.1 \sim -1.9$ の範囲であり、 m は、第1の反応ゾーンへのエチレン系供給物のモル% (反応器への供給物の総モル数に基づく) であり、各ポリマーは同じメルトインデックス (I2) を有し、 $Cs_narrow_MWD_process$ は、狭いMWDのポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口における CTA 系の平均 Cs 値であり、 $Cs_broad_MWD_process$ は、広いMWDのポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口における CTA 系の平均 Cs 値である。 10

【0028】

一実施形態において、 Y は 1.8 であるか、または Y は 2.0 であるか、または Y は 2.3 であるか、または Y は 2.5 であるか、または Y は 2.8 である。 20

【0029】

一実施形態において、「重合された狭いMWDのポリマーに対する広いMWDのポリマー」の比 (Q) は以下の通りであり、 $(I) 1 \quad Q \quad A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-13.0 * \log(m) + 29.0)$ 、または $(II) (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * ([B * \log(m)] + (-2.0 * B + 2.7)) \quad Q \quad (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-13.0 * \log(m) + 29.0)$ 、または $(III) 1 \quad Q \quad A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-12.0 * \log(m) + 27.0)$ 、または $(IV) (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * ([B * \log(m)] + (-2.0 * B + 2.7)) \quad Q \quad (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-12.0 * \log(m) + 27.0)$ 、または $(V) 1 \quad Q \quad A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-11.0 * \log(m) + 25.0)$ 、または $(VI) (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * ([B * \log(m)] + (-2.0 * B + 2.7)) \quad Q \quad (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-11.0 * \log(m) + 25.0)$ 、または $(VII) 1 \quad Q \quad A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-10.0 * \log(m) + 23.0)$ 、または $(VIII) (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * ([B * \log(m)] + (-2.0 * B + 2.7)) \quad Q \quad (A * \ln(Cs_narrow_MWD_process / Cs_broad_MWD_process) + 1) * (-10.0 * \log(m) + 23.0)$ 、 m は、第1の反応ゾーンへのエチレン系供給物のモル% (反応器への供給物の総モル数に基づく) であり、各ポリマーは同じメルトインデックス (I2) を有し、 $Cs_narrow_MWD_process$ は、狭いMWDのポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口における CTA 系の平均 Cs 値であり、 $Cs_broad_MWD_process$ は、広いMWDのポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口における CTA 系の平均 Cs 値であり、 A は、 $0.09 \sim 0.1$ 40

10

20

30

40

50

1、または0.09~0.1、または0.09~0.11の範囲であり、Bは、-4.3~-2.3または-4.3~-3.3、または-4.3~-3.8の範囲である。

【0030】

—実施形態において、Qは4.0であるか、またはQは4.5であるか、またはQは5.0であるか、またはQは5.5であるか、またはQは6.0である。

【0031】

—実施形態において、一定のエチレン転化率で生成される狭いMWDのポリマーに対する広いMWDのポリマーの正規化されたMWDの比(W)は、以下から選択され、

【0032】

【数2】

$$(I) 0.9 \leq W \leq (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (-6.5 * \log(m) + 14.0) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}))$$

$$\frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}),$$

【0033】

【数3】

$$(II) (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (B * \log(m) + (-2.1 * B + 0.8)) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}))$$

$$\leq W \leq (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (-6.5 * \log(m) + 14.0) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}})),$$

20

【0034】

【数4】

$$(III) 0.9 \leq W \leq (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (-7.0 * \log(m) + 15.0) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}))$$

$$\frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}),$$

30

【0035】

【数5】

$$(IV) (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (B * \log(m) + (-2.1 * B + 0.8)) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}))$$

$$\leq W \leq (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (-7.0 * \log(m) + 15.0) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}})),$$

【0036】

【数6】

40

$$(V) 0.9 \leq W \leq (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (-7.5 * \log(m) + 16.0) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}))$$

$$\frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}),$$

【0037】

【数7】

50

$$(VI) (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}}/C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (B * \log(m) + (-2.1 * B + 0.8)) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}})) \leq W \leq (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}}/C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (-7.5 * \log(m) + 16.0) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}})),$$

【 0 0 3 8 】

【 数 8 】

$$(VII) 0.9 \leq W \leq (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}}/C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (-8.0 * \log(m) + 17.0) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}})),$$

$$\frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}),$$

10

【 0 0 3 9 】

または

【 0 0 4 0 】

【 数 9 】

$$(VIII) (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}}/C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (B * \log(m) + (-2.1 * B + 0.8)) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}}))$$

$$\leq W \leq (A * \ln(C_{\text{narrow MWD process}}/C_{\text{broad MWD process}}) + 1) * (-8.0 * \log(m) + 17.0) * ((1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}})),$$

20

【 0 0 4 1 】

A は、 0 . 0 9 ~ 0 . 1 1 、 または 0 . 0 9 ~ 、 または 0 . 1 ~ 、 または 0 . 1 1 の範囲であり、 B は、 - 1 . 1 ~ - 1 . 9 または - 1 . 1 ~ - 1 . 4 、 または - 1 . 1 ~ - 1 . 9 の範囲であり、 P_B は、「 M W D B が広いポリマー」の入口圧力であり、 P_N は、「 M W D N ポリマー」の入口圧力である。一実施形態において、「 0 . 1 * 1 n (C s n a r r o w M W D p r o c e s s / C s b r o a d M W D p r o c e s s) + 1 」は 0 . 5 ~ 1 . 5 、 または 0 . 6 ~ 1 . 4 である。

30

【 0 0 4 2 】

一実施形態において、 W は 1 . 7 であるか、 または W は 1 . 8 であるか、 または W は 1 . 9 であるか、 または W は 2 . 0 であるか、 または W は 2 . 1 であるか、 または W は 2 . 2 であるか、 または W は 2 . 3 である。

【 0 0 4 3 】

一実施形態において、反応ゾーンの数は、 3 、 または 4 、 または 5 、 または 6 、 または 10 である。一実施形態において、反応器システムは、 3 、 または 4 、 または 5 、 または 6 のエチレン系供給流を含む。一実施形態において、反応器構成は、少なくとも 1 つの管型反応器を含む。一実施形態において、反応器構成内の唯一の反応器は管型反応器であり、さらに、 2 つ以上の管型反応器が存在する場合、これらの反応器は直列構成である。一実施形態において、第 1 の反応ゾーンは管状反応ゾーンである。さらなる実施形態において、各反応ゾーンは管状反応ゾーンである。一実施形態において、反応器構成は、少なくとも 1 つの管型反応器を含み、各管型反応器は、 1 つまたは複数の熱伝達ゾーンを備え、プロセス側と熱伝達媒体との間で熱が交換される。複数の熱伝達ゾーンを定義する。熱伝達ゾーンは、 1 つ以上の高圧反応器管の周囲の 1 つ以上の熱伝達ジャケットからなる。各熱伝達ジャケットの入口および出口は、熱伝達ゾーンの熱伝達媒体の入口および出口と直列または並列に接続される。一実施形態において、反応器構成は、少なくとも 1 つの管型反応器を含み、各反応器への冷却および / または加熱は、反応器を取り囲む複数の冷却ゾーンにおいて、並流モードおよび / または向流モードで動作する加圧された液体水によって提供される。一実施形態において、反応器システムは、少なくとも

40

50

1つの一次圧縮機、少なくとも1つのブースター圧縮機、および少なくとも1つのハイパー圧縮機を含む。

【0044】

一実施形態において、第1の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの少なくとも10モルパーセントである。一実施形態において、第1の反応ゾーンに供給されるエチレンは、重合に供給される全エチレンの10～70モルパーセント、または20～65モルパーセント、または25～60モルパーセント、または30～55モルパーセント、または45～55モルパーセントである。一実施形態において、補給(新しい)エチレンの総量が、全ての反応ゾーンに分配される。一実施形態において、補給エチレンは、反応ゾーン i ($i > 1$) にのみ分配される。一実施形態において、補給(新しい) CTA の総量は、第1の反応ゾーンにのみ分配される。一実施形態において、補給 CTA は、第1の反応ゾーンに分配されない。一実施形態において、補給 CTA の総量は、エチレン系供給フローを受け取る全ての反応ゾーンに分配される。一実施形態において、各反応ゾーンへの各供給物は、同じ CTA 系を含む。さらなる実施形態において、各供給物の CTA 系は、単一の CTA を含む。

10

【0045】

一実施形態において、狭いMWDを有するポリマーを生成するための反応ゾーン1におけるピーク重合温度は、<260、または<255、または<250、または<245である。一実施形態において、狭いMWDを有するポリマーを生成するための反応ゾーン1および2におけるピーク重合温度は、<260、または<255、または<250、または<245である。一実施形態において、狭いMWDを有するポリマーを生成するための反応ゾーン1、2および3におけるピーク重合温度は、<260、<255、または<250、または<245である。

20

【0046】

一実施形態において、広いMWDを有するポリマーを生成するための反応ゾーン1におけるピーク重合温度は、>300、または>305、または>310、または>315である。一実施形態において、広いMWDを有するポリマーを生成するための反応ゾーン1および2におけるピーク重合温度は、>300、または>305、または>310、または>315である。一実施形態において、広いMWDを有するポリマーを生成するための反応ゾーン1、2および3におけるピーク重合温度は、>300、または>305、または>310、または>315である。

30

【0047】

一実施形態において、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、-オレフィン、またはそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの CTA をさらに含む。一実施形態において、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、-オレフィン、またはそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの CTA をさらに含む。一実施形態において、混合物は、<1.00、または<0.80、<0.60、<0.40 の Cs 値を有する CTA を含む。一実施形態において、混合物は、1つ以上の CTA を含み、各 CTA は、<1.00、または<0.80、<0.60、<0.40 の Cs 値を有する。

40

【0048】

一実施形態において、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、LDPE である。一実施形態において、エチレン系ポリマーは、少なくとも1つのコモノマーを含むエチレン系インターポリマーである。一実施形態において、エチレン系ポリマーは、エチレンおよび1つ以上のコモノマー、ならびに好ましくは1つのコモノマーを含む。コモノマーは、限定されないが、-オレフィン、アクリレート、メタクリレートおよび無水物を含み、各々が、典型的には20個以下の炭素原子を有する。モノマーと CTA とを合わせた機能性を有する -オレフィンコモノマーは、3～10、または3～8個の炭素原子を有し得る。例示的なアルファ -オレフィンとして、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン

50

、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、および/または4メチル-1-ペンテンが挙げられるが、これらに限定されない。さらに、-オレフィンコモノマーは、プロピレンおよび/または1-ブテンから選択される。

【0049】

フリーラジカル開始剤は、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、本明細書で使用される場合、化学的手段および/または放射線手段によって発生させたフリーラジカルを指す。フリーラジカル開始剤は、環状過酸化物、ジアシル過酸化物、ジアルキル過酸化物、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、およびペルオキシケターを含む有機過酸化物を含む。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およびt-ブチルペルオキシ-2-ヘキサノエート、またはそれらの混合物である。一実施形態において、これらの有機過酸化物開始剤は、重合性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。一実施形態において、開始剤は、>255、好ましくは>260の1秒間半減期温度を有する少なくとも1つの反応ゾーンに加えられる。一実施形態において、そのような開始剤は、320~350のピーク重合温度で使用される。さらなる実施形態において、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み、そのような開始剤として、TRIGONOX(商標)301(3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル-1,4,7-トリペルオキソナン)およびTRIGONO(商標)311(3,3,5,7,7-ペンタメチル-1,2,4-トリオキセパン)(両方ともAkzo Nobelから入手可能)、ならびにUnited Initiatorsから入手可能なHMCH-4-AL(3,3,6,6,9,9-ヘキサメチル-1,2,4,5-テトロキソナン)が挙げられる。WO02/14379およびWO01/68723も参照されたい。さらに、開始剤として酸素を使用することができる。反応ゾーンiに注入される、潜在的に溶媒で希釈される単一または複数の開始剤の混合物は、反応ゾーンiのための開始系と称される。

【0050】

一実施形態において、反応器の第1の入口で測定される重合圧力は、1000バール~3200バール、または1200~3100バール、または1400~3000バール、または1600~2800バール、または1800~2600バールである。

【0051】

一実施形態において、本発明は、反応器入口圧力およびエチレン転化率を維持しながら、ピーク温度、開始温度および再開温度、CTAおよび補給エチレン分布、複数の反応ゾーンへのエチレン系供給流等のプロセス条件によって、生成物のMWDならびに関連する生成物特性、例えば、溶融弾性率G'および溶融強度を制御するためのプロセスを提供する。溶融弾性、溶融強度および/または他のレオロジー特性は、MWDの影響を受ける。最終的な最終用途に応じて、各生成物のグレードごとに異なる生成物の品質目標が設定される。本発明のプロセスは、本明細書に記載の2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。

【0052】

本発明はまた、本発明のプロセスによって作製されるエチレン系ポリマーを提供する。

【0053】

一実施形態において、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。

【0054】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、LDPエ。

【0055】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.910~0.940g/cc、または0.912~0.937g/cc、または0.914~0.935g/cc、または0.916~0.932g/ccの密度を有する。一実施形態において、エチレン系ポリマーは、0.1~1000g/10分、または0.1~500g/10分、または0.1~

10

20

30

40

50

100 g / 10分、または0.1~50 g / 10分、または0.1~20 g / 10分のマルトイソデックスを有する。

【0056】

本発明のポリマーは、本明細書に記載の2つ以上の実施形態の組み合わせを含み得る。本発明はまた、本発明のエチレン系ポリマーを含む組成物を提供する。一実施形態において、組成物は、別のエチレン系ポリマー、例えばLLDPEをさらに含む。本発明の組成物は、1つ以上の添加剤、例えば、安定剤（例えば酸化防止剤）、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、粘度調整剤およびブロッキング防止剤を含み得る。ポリマー組成物は、組成物の重量に基づいて、1つ以上の添加剤の合計重量の10重量%未満を占めることができる。本発明のポリマー、ポリマーブレンド、および組成物は、種々の基材上への押出コーティング；単層フィルムおよび多層フィルム；ブロー成形、射出成形、またはロト成形物品等の成形物品；コーティング；織維；ならびに織布または不織布を含む有用な物品を生成するための、従来のさまざまな熱可塑性製造プロセスに利用され得る。本発明のポリマーは、限定されないが、透明および/または収縮フィルム、照合収縮フィルム、延伸収縮膜、サイレージ用フィルム、伸縮フード、封止剤、おむつの裏面シート、ワイヤおよびケーブル、ガスケットおよびプロファイル、接着剤、靴用部品、ならびに自動車内装部品を含む、多様なフィルムに使用され得る。

10

【0057】

定義

20

反対の記載がないか、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的でない限り、全ての部およ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現在で最新のものである。「組成物」という用語は、本明細書で使用される場合、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および分解生成物を含む材料の混合物を含む。「ブレンド」または「ポリマーブレンド」という用語は、使用される場合、2つ以上のポリマーの混合物を指す。ブレンドは、混和性であってもなくてもよい（分子レベルで相分離していない）。ブレンドは、相分離していてもいなくてもよい。「～を含む（containing）」、「～を含む（including）」、「～を有する（having）」という用語、およびそれらの派生語は、任意の追加の構成要素、ステップ、または手順が具体的に列挙されているか否かにかかわらず、それらの存在を排除しない。「～から本質的になる」という用語は、操作性に必須ではないものを除いて、あらゆる後続の記載の範囲から、任意の他の構成要素、ステップ、または手順を排除する。「～からなる」という用語は、具体的に列挙されていない任意の構成要素、ステップ、または手順を排除する。

30

【0058】

「高圧管状重合プロセス」という用語は、本明細書で使用される場合、少なくとも1000バール（100 MPa）の高圧で実行されるフリーラジカル重合プロセスを指す。

【0059】

「供給物」、「供給フロー」、または「供給流」という用語は、本明細書で使用される場合、入口で反応ゾーンに添加される補給および/または再循環成分（例えば、エチレン、開始剤、CTA、および/または溶媒）を指す。「エチレン系供給流」または「エチレン供給物」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、本明細書で使用される場合、反応ゾーンへの供給流を指し、供給流中の全ての構成成分のモル量に基づいて過半量のエチレンを含む。任意選択的に、1つ以上のCTA、コモノマー、他のプロセス成分（潤滑油、溶媒等）、および/または不純物（例えば、開始剤分解生成物）が供給流中に存在してもよい。

40

【0060】

「エチレン転化率」という用語は、生成される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総量の重量パーセントを指し、{（生成されるポリマーの重量）/（反応器に供給されるエチレンの総重量）×100} = エチレン転化率（重量%）である

50

。プロピレンが連鎖移動剤として使用される場合、プロピレンの量が計算に含まれるため、 $\{ [(\text{生成されるポリマーの重量}) / (\text{反応器に供給されるエチレンおよびプロピレンの総重量}) \times 100] \}$ = エチレン転化率(重量%)となる。

【0061】

「L C B 含量」という用語は、ポリマーに組み込まれた1000個の炭素(全炭素)当たりの長鎖分岐のレベルを指す。L C B 含量は、エチレンおよび任意選択的に存在するコモノマーの「ポリマーへの移動」および「成長」の速度論を用いて計算される。L C B 含量は、最終ポリマー(最終生成物 L C B f)、反応器に沿って進行するポリマー形成(累積 L C B f)または反応器内の局所重合条件(局所 L C B f)の関数として局所的に形成されるポリマーにおけるレベルとして示すことができる。

10

【0062】

「組成物」という用語は、本明細書で使用される場合、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および分解生成物を含む材料の混合物を含む。「ポリマー」という用語は、同じ種類であるか異なる種類であるかにかかわらず、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。したがって、ポリマーという一般名称は、ホモポリマーという用語(微量の不純物がポリマー構造に組み込まれ得るという理解の下に、唯一の種類のモノマーから調製されるポリマーを指す)、および以下に定義される「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、ポリマー中および/またはポリマー内に組み込まれてもよい。「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は、コポリマー(2つの異なるモノマーから調製されるポリマーを指す)と、2つを超える異なる種類のモノマーとから調製されるポリマーを含む。

20

【0063】

「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と、任意選択的に、少なくとも1つのコモノマーとを含むポリマーを指す。「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と、少なくとも1つのコモノマーと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、コポリマーの重量に基づいて過半量の重合エチレンと、唯一のモノマー種としてコモノマーとを含むコポリマーを指す。

30

【0064】

「側流」または「側方供給流」という用語は、本明細書で使用される場合、連続反応ゾーンへの、エチレン系供給流、C T A 系供給流、および/または開始剤系を指す。

【0065】

「反応器システム」という用語は、本明細書で使用される場合、ポリマーを重合および単離するために使用されるデバイスを指す。そのようなデバイスは、限定されないが、1つ以上の反応器、反応器予熱器(複数可)、モノマー-反応器冷却デバイス(複数可)、二次圧縮機(複数可)(またはハイパー圧縮機(複数可))、一次圧縮機(複数可)、および/またはブースター圧縮機(複数可)を含む。「管型反応器システム」という用語は、本明細書で使用される場合、反応器システムの反応器(複数可)として1つのみまたはそれより多くの管型反応器(複数可)を備える反応器システムを指し、オートクレーブ反応器を排除する。1つより多くの管型反応器が使用される場合、それらは好ましくは直列構成で使用される。「反応器構成」という用語は、本明細書で使用される場合、ポリマーを重合するために使用される、1つ以上の反応器と、任意選択的に、1つ以上の反応器予熱器とを指す。

40

【0066】

「入口圧力」、「反応器入口圧力」、または「第1の反応ゾーンの入口圧力」という用語は、本明細書で使用される場合、第1の反応ゾーンの第1の入口における圧力レベルを指す。

【0067】

「反応ゾーン」という用語は、本明細書で使用される場合、フリーラジカル、またはフ

50

リーラジカルに解離するおよび／もしくはフリーラジカルを発生させる構成成分の添加によって重合反応が開始または再開される反応器ゾーンを指す。典型的には、反応媒体は、反応器の周囲のジャケットを通って流れる熱伝達媒体によって加熱および／または冷却される。反応ゾーンはまた、補給および／もしくは再循環エチレン、ならびに／あるいはフリーラジカル、またはフリーラジカルに解離するおよび／もしくはフリーラジカルを発生させる構成成分の添加によって開始し得る。「第1の反応ゾーン」という用語は、本明細書で使用される場合、ラジカル、ならびに／またはラジカルに解離するおよび／もしくはラジカルを発生させる構成成分の添加によって重合が開始される第1の反応器ゾーンを指す。第1の反応ゾーンは、ラジカル、ならびに／またはラジカルに解離するおよび／もしくはラジカルを発生させる構成成分、さらに任意選択的に、補給ならびに／または再循環エチレンおよび／もしくはコモノマー（複数可）の新たな供給が存在する点で終端する。「後続の反応ゾーン」という用語および同様の用語は、本明細書で使用される場合、前の反応ゾーンが終端した後の反応ゾーンであって、ラジカル、ならびに／または、ラジカルに解離するおよび／もしくはラジカルを発生させる構成成分、さらに任意選択的に、補給および／もしくは再循環エチレンおよび／もしくはコモノマー（複数可）の新たな供給が、反応システムの新たな下流で反応システムに供給されることによって開始される反応ゾーンを指す。

【0068】

「反応ゾーンのピーク温度」または「ピーク温度」という句は、本明細書で使用される場合、反応ゾーンで測定される最高温度を指す。「反応ゾーン内の最大値またはピーク温度の平均」という句は、本明細書で使用される場合、反応ゾーン内の最大温度またはピーク温度の和を反応ゾーンの数で除したもの指す。

【0069】

「再循環される」という用語は、反応物質（すなわち、「再循環エチレン」、「再循環CTA」）に関して本明細書で使用される場合、高压分離器（複数可）および／または低圧分離器（複数可）において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。

【0070】

「CTA系」という用語は、典型的にはメルトイ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CTAまたはCTAの混合物を含む。CTA系は、ラジカルを含む成長中のポリマー分子に水素原子を移動させることができる構成成分を含み、それによってポリマーラジカルが停止し、CTA分子上に新たなラジカルが形成され、次いで新しいポリマー鎖を開始することができる。CTAは、テロゲンまたはテロマーとしても知られている。「CTA活性」または「連鎖移動活性係数（Cs値）」という用語は、本明細書で使用される場合、「連鎖移動の速度」と「エチレン成長の速度」との比を指す。後述の実験の項に提供されるMortimerの参考文献を参照されたい。

【0071】

本明細書で使用される「Z₁ / Z_i」という用語は、以下のように決定される。「反応器ゾーンiにおけるCTA_jの反応器ゾーンモル濃度（[CTA]_{j,i}）」は、「反応器ゾーンk = 1 ~ k = iに供給されるそのCTAの合計モル量」を「反応器ゾーン1 ~ iに供給されるエチレンの合計モル量」で除したものとして定義される。I = 1であることに留意されたい。この関係は、式ACに示される。

【0072】

【数10】

$$[CTA]_{j,i} = \frac{\sum_{k=1}^i n_{CTA,j_k}}{\sum_{k=1}^i n_{eth_k}} \quad (\text{式AC})$$

10

20

30

40

50

【0073】

式 A C において、 $j = 1$ であり、

【0074】

【数 11】

n_{CTA,j_k}

【0075】

は、「 k 番目の反応器ゾーンに注入される j 番目の CTA のモル量 ($K = 1 \sim i$)」で
あり、

【0076】

【数 12】

n_{eth_k}

10

【0077】

は、「 k 番目の反応器ゾーンに注入されるエチレンのモル量 ($k = 1 \sim i$)」である。
「反応器ゾーン I における CTA (系) の移動活性または活性 (Z_i)」は、「反応器ゾーン
における各 CTA の反応器ゾーンモル濃度の和」に連鎖移動活性定数 (C_s) を乗じ
たものとして定義される (式 B C を参照されたい)。連鎖移動活性定数 (C_s) は、基準
圧力 (1360 気圧) および基準温度 (130) での反応速度の比、 K_s / K_p である
。この関係は、式 B C に示され、 n_{comp_i} は反応器ゾーン i における CTA の総数であ
る。 $i = 1$ 、および $n_{comp_i} = 1$ であることに留意されたい。

20

【0078】

【数 13】

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp_i}} [CTA]_{j_i} \cdot C_{s,j} \quad (式 B C)$$

30

【0079】

一実施形態において、 Z_1 / Z_i は、1 を超えるように制御される。別の実施形態にお
いて、 Z_1 / Z_i は、1 未満となるように制御される。別の実施形態において、 Z_1 / Z_i
は、0.2 ~ 2.0、または 0.3 ~ 1.8、または 0.4 ~ 1.6 または 0.5 ~ 1.
5 となるように制御される。本明細書で使用される「 C_s narrow MWD process」という用語は、狭い MWD のポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口
における CTA 系の平均 C_s 値を指す。本明細書で使用される「 C_s broad MWD p
rocess」という用語は、広い MWD のポリマーを生成するために用いられる反応器構
成の反応器出口における CTA 系の平均 C_s 値を指す。

40

【0080】

「反応器構成の出口における平均 C_s 」という用語は、反応器構成の出口において連鎖
移動活性を示す構成成分のモル重量の組成 C_s を指し、各個々の C_s 値の和に、反応器構
成の反応器出口における全 CTA 系の各個々のモル分率を乗じたものとして計算される。
例えば、0.3 の C_s および 0.2 のモル分率を有する CTA A、0.05 の C_s およ
び 0.2 のモル分率を有する CTA B、0.01 の C_s および 0.6 のモル分率を有する
CTA C。反応器構成の出口における平均 C_s は、 $0.3 * 0.2 + 0.05 * 0.2 + 0.01 * 0.6 = 0.076$ である。出口の CTA 量は、オンライン FTIR 分析
装置のようなオンライン分析装置によって測定することができる。

【0081】

「開始剤系」という用語は、重合プロセスに添加される溶媒 (例えば、炭化水素溶媒)

50

中に各々が典型的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。

【0082】

「補給」という用語は、供給成分に関して本明細書で使用される場合（すなわち、「補給エチレンまたは補給エチレン供給物」、「補給 CTA または補給 CTA 供給物」）、重合によって消費された、および / または、例えば、プロセスからのエチレン系バージを通して失われた、エチレン、もしくは CTA、もしくは他のそれぞれの構成成分、ならびにポリマー中の残留成分を補うために提供される供給物を指す。

【0083】

「モル分率」という用語は、本明細書で使用される場合、混合物の構成成分の総モル数に対する混合物中の 1 つの構成成分のモル比を指す。モル分率は、モル量またはモル流量の比を計算することによって決定することができる。

10

【0084】

「第 1 の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率 (F E 1)」という句は、本明細書で使用される場合、（正面の流れによって）第 1 の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル量を、全ての反応ゾーンに供給されるエチレン + 任意選択的なコモノマー（複数可）+ 任意選択的な CTA（複数可）のモル量で除したものを指す。「第 n の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率 (F E n)」という句は、本明細書で使用される場合、（側流によって）第 n 番目の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル量を、（側流によって）反応ゾーンに供給されるエチレン + 任意選択的なコモノマー（複数可）+ 任意選択的な CTA（複数可）のモル量で除したものを指す。「 $R F E n = F E 1 / F E n$ 」という用語は、本明細書で使用される場合、反応ゾーン n の場合、「反応ゾーン n に供給される補給エチレンのモル分率 (F E n)」に対する「第 1 の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率 (F E 1)」の比を指す。エチレン系供給流中の補給（新しい）エチレン比の計算例：F E 1、F E 2、F E 3 ならびに R F E 2 および R F E 3。図 1 ~ 図 5 までの全ての構成における R F E n の計算に用いられる仮定：流れ 1 3 および 1 5 は同じ量の CTA を有する。HPS から LPS に向かうポリマーは、20% の追加のエチレンを含む。流れ 1 3 は、流れ 1 2 のポリマー生産量の 20% である。流れ 1（補給エチレン）は、エチレン転化率 + 1% であるバージフロー（流れ 1 6）である。F E 1 は、正面のエチレン系供給流中の補給（新しい）エチレンの量対正面のエチレン系供給流の総量の比である。F E 2 は、第 1 の側のエチレン系供給流補給（新しい）エチレンの量対第 1 の側のエチレン系供給流の総量の比である。F E 2 は、第 2 の側のエチレン系供給流における補給（新しい）エチレンの量対第 2 の側のエチレン系供給流の総量の比である。

20

【0085】

実施例 P E B 2 0 - エチレン転化率：34.9%。バージフロー：1%。LPR からのポリマー中のエチレン：7%。一次の出口における補給エチレン濃度 = (34.9% + 1%) / (34.9% + 1% + 7%) = 84%。正面（ゾーン 1）への補給エチレン濃度 F E 1 = 84% * 25% / 25% = 0.84。第 1 の側流（ゾーン 2）中の補給エチレン濃度 F E 2 = 84% * (34.9% + 1% + 7% - 25%) / 25% = 0.6。第 2 の側流（ゾーン 3）中の補給エチレン濃度 F E 3 = 0。R F E 2 = F E 1 / F E 2 = 0.84 / 0.6 = 1.4。R F E 3 = F E 1 / F E 3 = 0.84 / 0（無限）。実施例 P E N 2 0 - エチレン転化率：28.2%。バージフロー：1%。LPR からのポリマー中のエチレン：5.6%。一次の出口における補給エチレン濃度 = (28.2% + 1%) / (28.2% + 1% + 5.6%) = 84%。正面（第 1 の反応ゾーン）への補給エチレン濃度、F E 1 = 0。第 1 の側流中の補給エチレン濃度、F E 2 = 0。第 2 の側流中の補給エチレン濃度、F E 3 = (28.2% + 1%) / 50% = 0.58。R F E 2 = F E 1 / F E 2 = 0 / 0 = 無限。R F E 3 = F E 1 / F E 3 = 0 / 0.58 = 0。

30

【0086】

試験方法

メルトイインデックス：メルトイインデックスまたは I 2 を ASTM D 1238、条件 1 90 / 2.16 kg に従って測定し、10 分当たりの溶出量をグラムで報告した。I 1

40

50

0をASTM D 1238、条件190 / 10kgに従って測定し、10分当たりの溶出量をグラムで報告した。密度：密度測定のための試料を、ASTM D 1928に従って調製する。試料を190および30,000psiで3分間、次いで(21)および207MPaで1分間圧縮する。測定は、ASTM D792、方法Bを用いて、試料圧縮の1時間以内に測定を行った。

【0087】

実験

PE1～PE10、PE5.1、PE6.1に使用されるフロースキーム

各重合について、管型反応器システムにおいて、各反応ゾーンの入口で注入および/または活性化されるフリーラジカル開始系によって重合が開始される。各反応ゾーンの最高温度は、各反応ゾーンの開始時に開始系の濃度を調節することおよび/または組成物を調整することによって設定点で制御される。反応が終了し、複数の冷却ステップを適用した後、反応混合物は、(10)において減圧および/または冷却され、圧分離器(HPS)内で分離される。HPSは、反応混合物を、少量のワックスおよび/または同伴ポリマーを含むエチレンに富んだ流れ(15)と、さらなる分離のためにLPSに送られるポリマーに富んだ流れ(11)とに分離するエチレン流(15)が冷却され、流れ(17)中で洗浄される。流れ(16)は、不純物および/または不活性物質を除去するためのページ流である。LPS中で分離されたポリマーは、(12)でポリマーペレットになるようさらに処理される。LPSで除去されたエチレン(13)は、ブースターに供給され、そこで圧縮中に、溶媒、潤滑油、および他の構成成分等の凝縮物が、流れ(14)を通して回収され、除去される。ブースターの出口は、補給エチレン流(1)と合わされ、一次圧縮機によってさらに圧縮される。

【0088】

図1は、管型反応器を含む模擬高圧重合プラントの汎用フロースキームを示し、ハイパー圧縮機からの全圧縮フローが反応器の第1の(正面の)反応ゾーンに送られ、これは100/0/0/0のエチレン系供給分布を表す。流れ(1)は、一次によってブースターの出口と一緒に流れ(2)へと圧縮されるエチレン補給である。流れ(2)は、ライン(3)への高圧再循環流(HPR)ライン(18)と合わされ、二次圧縮機システム(ハイパー)の入口に送られる。二次圧縮機システムは、エチレン系供給流を十分なレベルまで加圧し、高圧管型反応器(反応器)に供給する。流れ(4)は、ハイパーの入口(複数可)、段間(複数可)、または出口内に供給され得る、この反応器構成におけるCTA系補給(新しい)供給物を示す。あるいは、流れ(4)は、ブースターまたは一次圧縮機システムの入口、段間(複数可)または出口に供給されてもよい。CTA系は、单一または複数の構成成分からなってもよく、様々な組成物を含み得る。流れ(6)は、潜在的なコモノマー供給を示す。コモノマー流(6)は、二次圧縮機システムの入口(複数可)、段間(複数可)、出口(複数可)に供給され得、かつ/または反応ゾーン内に直接供給され得る。あるいは、流れ(6)は、ブースターまたは一次圧縮機システムの入口、段間(複数可)または出口に供給されてもよい。二次圧縮機システムの吐出温度は、典型的には60～100の範囲である。第1の反応ゾーンゾーンへのエチレン系供給物は、典型的には、130～180の温度まで予熱される。

【0089】

PEB11～PEB18のフロースキーム：図2は、管型反応器を含む模擬高圧重合プラントの汎用フロースキームを示す。このフローシートでは、エチレン系供給流が50/50/0/0のエチレン系供給構成に従って反応器の正面および側面に分配され、全エチレン系供給流の50%が第1の反応に供給され、残りの50%が第2の反応ゾーンに送られる。流れ(1)は、一次によってブースターの出口と一緒に流れ(2)へと圧縮されるエチレン補給である。HPRからの再循環流(17)および(18)は、流れ(4)に分割され、ハイパー圧縮機システムに送られ、続いてライン(8)および(20)を通って反応器の側面に送られる。より小さな流れ(ライン19)は、一次圧縮機システムから流れ(5)への流れ(2)と合わされ、ハイパー圧縮機システムに送られ、ライン(9)を

10

20

30

40

50

介して反応器の第1の反応ゾーンに供給される。流れ(6)および/または流れ(7)は、CTA系の補給(新しい)供給物を示す。任意選択的に、コモノマー(複数可)が、流れ(6)および/または(7)を通して供給されてもよい。CTA補給流(4)および/または(5)は、第2の圧縮機システムの入口(複数可)、段間(複数可)、出口(複数可)、および/または反応ゾーンの入口(複数可)に供給されてもよい。あるいは、流れ(6)および/または(7)は、ブースターまたは一次圧縮機システムの入口、段間(複数可)または出口に供給されてもよい。残りのスキームについては上記を参照されたい。

【0090】

PEN11～PEN18に使用されるフロースキーム：図3は、エチレン系供給流が50/50/0/0の供給分布で反応器の正面(流れ9)および側面(流れ20)に送られる高圧重合を表す。図3において、HPRからの主要な流れ(ライン17)は、ハイパーの吸引部に送られ、吐出流が反応器の正面(ライン9)にわたって分配される。残りのHPRフローは、非常に低いCTAレベルを含む一次圧縮器(ライン2)からの流れと合わされ、ハイパーに送られ、吐出流が反応器の側面(ライン20)に分配される。このスキームは、反応器の正面が、高いCTAレベルを有する最大HPRを受け取る一方で、反応器の側面が、狭いMWDのポリマーを作製するために使用される最大補給エチレンを受け取ることを示している。残りの流れについては上記を参照されたいPEB19～PEB23のフロースキーム：図4は、3つのエチレン系供給分布(25/25/50/0/0)および4つの反応ゾーンを有する高圧重合を表す。HPRフローの大部分(ライン18)は、第3の反応ゾーン(ライン21)に送られ、残りの流れは、第1圧縮機(ライン2)からの残りのハイパー吐出流と組み合わされ、第2の反応ゾーン(ライン20)にわたって分配される。ほとんどCTAを含まない一次圧縮器からの流れは、主にハイパーの吸引部に送られ、そこでエチレン系供給物はライン9を介して第1の反応ゾーンに送られる。このフロースキームでは、第1の反応ゾーン(ライン9)が一次(ライン2)から最大量の補給エチレンを受け取り、側流(ライン20および21)がHPRフローから最大量のCTAを受けることに留意されたい。他の全ての残りの流れについては上に論じられる。

【0091】

PEN19～PEN23およびPEN19.1、PEN19.2のフロースキーム：図5は、3つのエチレン系供給分布(25/25/50/0/0)および5つの反応ゾーンを有する高圧重合を表す。高レベルのCTAを含むHPRフロー(ライン18)は、主にハイパーの吸引部に送られ、吐出流が反応器システムの正面(ライン9-第1の反応ゾーン)および側面(ライン20-第2の反応ゾーン)にわたって分配される。残りのHPRフローは、ほとんどCTAを含まない一次圧縮機フロー(ライン2)と合わされ、ハイパーに送られる。ハイパーからのこの吐出流は、ライン21を介して第3の反応ゾーンに送られる。他の全ての残りの流れについては上に論じられる。PEB19.1およびPEB19.2に使用されるフロースキーム：図6は、3つのエチレン系供給分布(25/25/50/0/0)を有するPEB19.1およびPEB19.2に使用される、管型反応器を含む模擬高圧重合反応器システムの汎用フロースキームを示す。このフロースキームでは、高圧再循環フロー(ライン17)が一次圧縮機フロー(ライン2)と合わされ、ハイパーの吸引部にわたって分配される。これは、CTAレベルが反応ゾーンにわたって均等に分配されることを意味する。ハイパーは、高圧管型反応器(反応器)に供給するのに十分なレベルまでエチレン供給流を加圧する。ハイパーの吐出温度は、典型的には、60～100である。第1の反応ゾーンへのエチレン供給物は、典型的には、130～180の温度まで予熱され、一方、反応器への副供給物に供給されるエチレンは、ハイパー吐出温度で供給されるか、または反応器に供給される前に冷却される。ハイパーからの吐出流は、次いで、反応器の正面(第1の反応ゾーン-ライン9)および側面(ライン20および21)に分配される。その結果、均等なCTA分布プロセスがもたらされる。流れ(6)および/または(7)は、CTA系の補給(新しい)供給物を示す。CTA補給は、原則として、側面(ライン8)および正面(ライン9)にわたって供給および/または分配される主圧縮流にわたって自由に分配され得る。CTA補給(ライン6)および/ま

10

20

30

40

50

たは(ライン7)は、ハイパーの入口(複数可)、段間(複数可)、出口(複数可)、および/または反応ゾーンの入口(複数可)に供給されてもよい。コモノマー流は、ライン6および/またはライン7を介してハイパーの吸引部に供給されてもよい。反応器システムの残りの部分については上記を参照されたい。

【0092】

重合シミュレーション

適用される反応スキームおよび速度論を用いた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))。他の反応器および生成物のモデル化フレームワークは、Aspen Technology, Inc. (Burlington, Massachusetts, USA)のASPEN PLUS、およびDr. Wulkow, Computing in Technology GmbH (CiT) (Rastede, Germany)のPREDICIによって入手可能である。これらのモデルフレームワークによって予測されるプロセスおよび生成物の反応は、反応器パラメータ、適用される反応スキーム、および速度論パラメータによって決定される。適用される反応スキームおよび速度論パラメータを以下に記載する。重合シミュレーションは、上述のように、Goto、LDPEシミュレーションモデルを用いて達成された。Gotoらによって使用された速度論データは、以下の参考文献に記載されるように、様々な温度、圧力およびポリマー濃度で行われる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。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)。素反応ステップは、Gotoらによって以下のように記載されている: i) エチレンの成長、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) ポリマーへの移動またはLCB形成、v) ビニル形成をもたらす第二級ラジカルの脱離、およびvi) ビニリデン形成をもたらす第三級ラジカルの脱離。主反応の速度論データを表1に示す: koは、前指数因子または頻度因子であり、Eaは、温度依存性を反映する活性化エネルギーであり、Vは、圧力依存性を反映する活性化体積である。全ての速度定数はGotoらからのものであるが、但し、圧力およ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のレベル(C13 NMRによる)をより良好に反映するように最適化されたバックバイティングのko、Ea、およびV値を例外とする。

【0093】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1 : 主反応の速度定数

反応	ko	Ea	ΔV
単位	[m ³ /(時間*kmol)]	cal/mol	cc/mol
成長	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
sec rad の β 脱離	5.82E+11	15760	-22.6
tert rad の β 脱離	8.51E+10	14530	-19.7

【0094】

選択された CTA の速度論データを表 2 に示す。速度定数は、Mortimer (後述の参考文献を参照) によって決定された Cs 値 (ks / kp) の速度定数、および Goto によって示されたエチレン成長速度論を用いて計算した (表 1 を参照)。

【0095】

【表 2】

表 2 : 選択された CTA の速度定数

構成成分	調整剤に対する連鎖移動			反応性比	
	ko [m ³ /(時間*kmol)]	Ea (cal/mol)	ΔV (cc/mol)	r ₁ (k ₁₁ /k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ /k ₂₁)
プロピレン (CTA)	2.20E+11	13220	-16.7	3.10	0.77
プロピオノアルデヒド (CTA)	1.07E+11	9720	-8.4	0.00	0.00
イソブタン (CTA)	3.51E+11	14020	-16.7	0.00	0.00

【0096】

プロピレンは、CTA の機能性の他に、コモノマーとしても作用し、さらなるメチル分岐を生じる。これらのさらなるメチル分岐は、典型的にはポリマーの密度を 0.001 ~ 0.004 g / cc 低下させる。さらに、コモノマー活性は、反応器の流路当たりの全体的な消費レベルを増加させるため、CTA およびコモノマーとしての消費量を補うためにより多くのプロピレンを添加しなければならない。参考文献：一般：G. Luft, Chem. - Ing. - Tech., Hochdruck-Polyäthylen, Vol. 51 (1979) Nr. 10, pages 960 - 969. Peroxide efficiency: T. van der Molen et al., Ing. Chim. Ital., "Light-off" temperature and consumption of 16 initiators in LDPE production, Vol. 18, N. 1 - 2, Feb 1982, pages 7 - 15。連鎖移動活性データは、以下に記載される：P. Ehrlich, G. A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, 386 - 448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Vol. 4, p 881 - 900 (1966); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization

10

20

30

40

50

. Part IV. Additional study at 1360 atm and 130 ; Vol. 8, p 1513 - 1523 (1970) ; G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; Vol. 8, p 1535 - 1542 (1970) ; G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure, Vol. 8, p 1543 - 1548 (1970) ; および G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization VI I. Very reactive and depleteable transfer agents, Vol. 10, p 163 - 168 (1972) . S. 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 element ary reaction rates obtained experimentally) に記載される LDPE 模擬実験モデルを参照されたい。

【0097】

管型反応器模擬実験の詳細：表3および表4は、本発明および比較例の重合のための反応器構成およびプロセス条件を示す。メルトイインデックスを制御するために模擬実験に使用されるCTAの種類は、プロピオンアルデヒド(PA)、プロピレンおよびイソブタンである。PAは0.33の活性(Cs)および約10%の反応器エチレン転化率を有し、プロピレンは、CTAおよびコモノマーの両方の機能性を有するため、0.012のCsおよび約20%の推定反応器エチレン転化率を有し、イソブタンは0.0072のCsおよび約1%の反応器エチレン転化率/補給を有する。模擬実験で使用されるポリマーのメルトイインデックスは、0.2g/10分、1g/10分および10g/10分であり、より広範なMI範囲に容易に拡張され得る。60メトリックトン/時間のエチレン系のスループットを用いて、320MPa(3200バール)以下の反応器入口圧力で動作する高圧管型反応器について重合の模擬実験を行う。ハイパー圧縮機からのエチレン系供給フローは、100/0/0/0(P E 1 ~ P E 10)、または50/50/0/0(P E B 1 1 ~ P E B 1 8 および P E N 1 1 ~ P E N 1 8)または25/25/50/0(P E B 1 9 ~ P E B 2 3、P E N 1 9 ~ P E N 2 3)に分割される。管型反応器構成は、4つ以上の反応ゾーンの場合、最長で数千メートルの全長を有する。本発明において、反応器の長さは、反応器構成に応じて1250~1450メートルまで様々である。反応器管の内径は、エチレン系供給分布に応じて、第1の反応ゾーンでは27mm~54mm、反応器の残りの部分では38mm~54mmまで様々である。反応器の寸法は、約12~14m/秒の良好なプロセス速度を維持するように選択される。反応器にわたる圧力降下は、全ての模擬実験で約500バールである。全ての模擬実験において、側流は、反応器に供給される前に60~40まで冷却され、135を超える再開温度をもたらす。

【0098】

複数の单一開始剤の混合物を含む開始剤系が、複数の反応ゾーンを形成するように異なる位置で反応器に注入され、それによって4つのピーク温度プロファイルを形成し、全体的なエチレン転化率を上昇させる。典型的には、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート(TBPO)およびジ-tert-ブチルペルオキシド(DTBP)の混合物が使用されてきたが、開始温度および/または再開温度が低かった。tert-ブチルペルオキシピバレート(TBPIV)を添加するか、またはピーク温度が270以下の場合には、DTBPを過酢酸tert-ブチル(TBPA)に交換した。反応ゾーンを冷却または加熱するための加圧水温度は、190で操作される反応ゾーン1(予熱ゾー

10

20

30

40

50

ンを含む)を除いて、155 の入口温度で操作される。全てのゾーンを、向流冷却 / 加熱構成を用いて模擬実験を行った。あるいは、加圧水温度は、他の均一または不均一な設定で操作されてもよい。冷却ゾーンは、並流および / または向流モードで操作することができる。模擬実験は、150 の第1の反応ゾーンの入口温度で行った。

【0099】

正規化された分子量分布 (MWD)

分子量分布 ((d_w / d_{10gM}) と log Mとの関係を表す) は、重合設計、プロセス開発、改善および操作に使用される重要なパラメータである。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)を決定することが必要である。ポリマーのポピュレーションバランス式を解くことを通して、重合速度論(本試験では Gotō速度論)からMWDを構築するために、市販の PREDICI ソフトウェアパッケージ(Dr. M. Wulkow, Computing in Technology, GmbH (Pater-Klbe-Strasse 7, D-26180 Rastede, Germany)により使用許諾される)を使用して正規化されたMWDデータを得ることができる。PREDICIに必要な入力には、用いられた Gotō速度論、ならびにモノマーおよび / またはコモノマー、開始剤および CTA 流量、温度および圧力プロファイル、さらには経過時間が含まれ、これらは全てプロセスの模擬実験から得ることができる。PREDICI ソフトウェアパッケージを使用して、正規化されたMWDデータを生成することができる。本試験では、各ポリマーのMWDを計算し、続いて PE3 のMWD (100 / 0 / 0 / 0) で正規化した(式5)。

【0100】

【数14】

$$MWD_{normalized} = \frac{MWD_{example}}{MWD_{PE3}} \times 100\% \quad (式5)$$

【0101】

管型反応器での重合: PE1 ~ PE10

ポリマー PE1 ~ PE10 の模擬実験は、反応器構成 100 / 0 / 0 / 0 (エチレン系供給流が第1の反応ゾーンに完全に送られる場合) で行われた。反応器の内管の直径は 54 mm であり、反応器の全長にわたって約 13 ~ 14 m / 秒の平均プロセス速度が得られる。ポリマーの所望のMWDに応じて、反応器入口圧力は 2400 バール(非常に広いMWD) ~ 3200 バール(非常に狭いMWD)まで様々である。狭いMWDの場合、PE2、PE6、PE8 および PE10 に示されるように、反応器入口圧力および全エチレン転化レベルは、それぞれ 3200 バールおよび最低エチレン転化レベル 28.2% に維持される。表3 および表4 に示されるように、広範囲のメルトイインデックス(0.2 ~ 1.0 MI) およびいくつかの CTA の種類を有する生成物について模擬実験を行った。反応器構成 100 / 0 / 0 / 0 の模擬実験では、補給または再循環される全ての CTA が第1の反応ゾーンに供給される。正規化された分子量分布:

(MWD) は 100 % であり、すなわち:

【0102】

【数15】

$$MWD_{normalized} = \frac{MWD_{Example}}{MWD_{PE3}} \times 100\% = 100\% \quad である。$$

【0103】

PE3 のMWDは、表5に報告される正規化されたMWD値を計算するために用いられる。PE1、PE5、PE7 および PE9 において、エチレンは、非常に広いポリマーを作製するために、4つの反応ゾーンで 315、315、315 および 315 のピーク温度、ならびに 2400 バールの圧力で重合される。表6に明確に示されるように、同じ動作条件(温度および圧力)、および 0.33 の活性(Cs)を有する CTA として PA を

10

20

30

40

50

用いる場合、対応する正規化されたMWD(169%)は、CTAとしてMEKを用いた場合(Cs = 0.06、正規化されたMWD = 201%)およびCTAとしてイソブタンを用いた場合(Cs = 0.0072、正規化されたMWD = 261%)よりもはるかに低い。この影響は、驚くべきことにLCB含量の著しい変動を伴わなかつた(LCB_fは約5.4 / 1000Cである)。PE2、PE4、PE6、PE8、PE10と名付けられた非常に狭いMWDのポリマーは、最初のピークでは230のピーク温度で模擬実験を行い、約28.2%の最小エチレン転化レベルを維持するように連続ピーク温度を調節した(表4参照)。正規化されたMWDは、PAおよびMEKの例では100%未満であり、イソブタンの例では100%をわずかに上回る。最終的なLCB_fは、約2.09 / 1000Cまで低下する。PE3およびPE4の追加の模擬実験は、一定圧力(2800バール)およびエチレン転化レベル(31.9%)で行われたPE3では、ピーク温度290、290、290、および290に維持したが、PE4では、31.9%のエチレン転化率を維持するために、最初のピーク温度の低下(240)および調節した最後の3つのピーク温度を適用した。驚くべきことに、第1のピークを低下させると、より広いポリマー(PE4の103%対PE3の100%正規化MWD)が得られることが分かった。このことは、3.13 / 1000C(PE3) ~ 3.32 / 1000C(PE4)に増加させたLCB含量にも反映されている。

【0104】

管型反応器での広範な重合：PEB11 ~ PEB18

PEB11 ~ PEB18の実施例は、反応ゾーンにわたって50 / 50 / 0 / 0のエチレン系供給分布を有する高圧反応器構成を表す。0.2 ~ 10g / 10分の様々なMIを有する生成物について、異なるCTA活性(Csは0.007 ~ 0.33まで様々である)を用いて模擬実験を行つた。PEB11、PEB12およびPEB13は、290 / 290 / 290 / 290 ~ 296 / 296 / 296 / 296のピーク温度で実行された模擬実験を示しており、圧力は、それぞれ、2400バール、2800バール ~ 3200バールまで様々であり、31.9%のエチレンレベルであった。これらは模擬実験には、Cs = 0.33のCTAが使用された。これらの実施例では、(i)一次圧縮機からの補給エチレンは主に第1の反応ゾーンにわたって分配され、(ii)HPRからの再循環エチレンおよび補給CTAは反応器の側面にわたって分配されるため、反応器の正面には低いCTA濃度(Z1 / Z2 = 0.45)がもたらされ、したがって、特定のエチレン転化レベル(本試験では31.9%)で広いポリマーが作製されることに留意されたい。補給エチレンおよび補給CTAの分布の影響を表5に示す(補給エチレンの影響についてはRFE2およびRFE3、CTA濃度の影響についてはZ1 / Z2を参照されたい)。圧力レベルがポリマー特性に与える影響は、より高い動作圧で明らかに見られ、著しくより低いLCBレベルをもたらす(MWDがより狭くなる)(PEB11、PEB12およびPEB13を参照されたい)。

【0105】

PEB14では、315、315、315および315の反応ピーク温度、ならびに2400バールの反応器入口圧力等のより極端な条件下で非常に広いMWDの生成物の模擬実験が行われており、したがってエチレン転化率が35.8%まで増加する。PEB11 ~ PEB13と比較して、PEB14は、はるかに広いMWD(正規化されたMWDは348%対213%)を示し、著しく高いLCBレベル(5.26対3.891 / 1000C)を有する。メルトインデックスおよびCTAの種類がポリマー特性に与える影響をPEB15 ~ PEB18において調べたところ、より高いMIと比較して、より低いMIがより広い正規化されたMWDをもたらすことが示された(PEB16対PEB15)。驚くべきことに、CP15のLCBは、PEB16よりもはるかに高い(4.96 / 1000C対5.68 / 1000C)。また、より低いCTA活性、例えばi-C4(Cs = 0.007)を用いて作製されたポリマーは、PEB14、PEB17、およびPEB18に示されるように、MEK(Cs = 0.06)またはPA(Cs = 0.33)を用いて作製されたポリマーよりもはるかに広い。PAを用いて作製されたポリマー(正規化され

10

20

30

40

50

たMWDは348%よりもi-C4を用いて作製されたポリマー（正規化されたMWDは488%）のMWDが著しく広いにもかかわらず、ポリマーの最終LCBレベルは依然として非常に近いままであったことは驚きに値する（i-C4の5.37/1000C対PAの.5.26/1000C）（模擬ポリマー特性については表5を参照のこと）。

【0106】

管型反応器のための広いポリマー：PEB19～PEB23、PEB19.1およびPEB19.2

PEB19～PEB23のプロセス条件および生成物特性は、25/25/50/0のエチレン系供給分布について模擬実験を行った。PEB11～PEB18に類似するこれらの実施例では、非常に広いMWDを作製するために、一次圧縮器からの補給エチレンが反応器の第1の反応域に分配され、HPRからの再循環エチレンおよびCTA（補給および再循環）が反応器の側面にわたって分配される。したがって、第1の反応ゾーンにおいて低いCTA供給物濃度がもたらされる（表5を参照）。PEB19が、290、290、290、290および2800バールのプロセス条件、かつ31.9%の一定のエチレン転化率で実行されたのに対し、他の模擬実験は、非常に広いMWDを作製するためのより極端な条件で行われてあり、したがってより高い転化率がもたらされたことに留意されたい。また、PEB19.1およびPEB19.2は、MWD範囲の下限を確立するために、反応器の正面および側面への均等なCTA分布による重合を示している（Z1/Zi = 1）：図7および図8にプロットされている「MWD対エチレン系供給分布」のより低い曲線を参照されたい。315/315/315/315および293/293/293/293のピーク温度がPEB19.1およびPEB19.2に適用され、それぞれ35.6%および31.9%のエチレン転化率を示している。また、異なるCTAによって作製されたポリマーについても調べた。また、より多くのエチレン系供給分布を有する反応器構成は、同じ反応器入口圧力および反応ピーク温度で操作された場合により広い正規化されたMWDをもたらすことも調査されており（25/25/50/0対50/50/0/0の反応器構成を参照）、より広いMWDの能力が示唆される。狭いおよび広いMWDのポリマーを作製するためのSCBレベルは、18～30（1/1000）まで様々であり、0.915～0.933g/cm³の範囲の生成物密度をもたらす。

10

20

30

【0107】

本発明の重合PEN11～PEN18

本発明のポリマーは、異なる反応器構成および動作条件、ならびに補給エチレンおよび/または補給CTA分布（詳細については表3および表4を参照）等の他の重要なプロセスパラメータを用いて模擬実験を行った。PEN11～PEN13（エチレン系供給分布50/50/0/0）は、最初のピーク温度を240まで低下させながら、2400、2800および3200バールの圧力レベルで実行し、31.9%のエチレン転化率を維持するように残りのピーク温度を調節したPEBの実施例とは対照的に、これらの模擬実験では、一次圧縮機からの補給エチレンは、主に反応器の側面に送られ、HPRからの再循環エチレンおよび新しい/補給CTAは、好ましくは第1の反応ゾーンに送られ、メルトイントンデックスを制御するために反応器の正面に高いCTA濃度をもたらし（表4参照）、したがって特定のエチレン転化レベルで狭いポリマーが作製される。表5に見られるように、PEN11～PEN13は、広いポリマーPEB11～PEB13よりもはるかに低い正規化されたMWDレベルを示した。驚くべきことに、PEB11対PEN11、PEB12対PEN12およびPEB13対PEN13に見られるのと同じ圧力およびエチレン転化レベルでは、たとえ樹脂が著しく狭くても（より低いSCB数によって示されるようにより高い生成物密度を有する）、LCBレベルは同じレベルである。IP19の実施例（25/25/50/0のエチレン系供給分布）についても同様の効果が得られた。IP14およびIP19に示されるように、ピーク温度を低下させ、より高い圧力レベル（例えば、3200バール）を適用することにより、ポリマーをさらに狭くすることができ、エチレン転化率は最低でも28.2%のレベルに維持される。PEN15～PEN18およびPEN21～PEN23に示されるように、メルトイントンデックスおよびCTAの

40

50

種類がポリマー特性に与える影響を網羅するために追加の模擬実験が行われた。より狭いMWDのポリマーは、より高いメルトインデックスおよびより高い活性を有するCTAを用いて製造される。

【0108】

分子量分布生成物の能力：非常に広いMWDのポリマーのMWD比と非常に狭いMWDのポリマーのMWD比との関係を、反応器の正面へのエチレン系供給フローの関数として図7にプロットした。見て取れるように、反応器の正面に送られるエチレン系供給フローを低下させることにより、MWD生成物の能力が拡張する。CTA系がMWD比に重要な影響を及ぼすこと、例えば、より低いCs値を有するCTA系はMWDを増加させることができた。驚くべきことに、広いMWDの生成物と狭いMWDの生成物とのMWD比は、異なるCs値を有するCTA系が適用された場合に強く影響を受ける。MWD比に対するこの影響は、以下の因子によって反映され得る：(式a)に記載される正規化されたMWD容量：

$$(0.1 * \ln(C_{S\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{S\text{broad}} \text{MWD process}) + 1) * (-2.3 * \log(m) + 7) \quad Q \quad (0.1 * \ln(C_{S\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{S\text{broad}} \text{MWD process}) + 1) * (-13.0 * \log(m) + 29.8) \quad (\text{式a})$$
、 $T = (0.1 * \ln(C_{S\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{S\text{broad}} \text{MWD process}) + 1)$ 。

【0109】

広いMWDと狭いMWDとの能力の比の下限は、CTA選択の関数としての現在のMWDの能力、および第1の反応ゾーンに送られる全エチレン系供給フローの割合を反映し、上限は、本発明の操作による広いMWDと狭いMWDとの能力の最大比を反映する。下限値と上限値との間の値は、式(a)に示される本発明の動作空間を反映する。プロセス条件の詳細については、表3および表4を参照されたい。式aに使用され、かつ図7にプロットされたデータは、表6a、bおよびcに見出すことができる。さらに、トレーンが一定のエチレン転換レベルで操作される場合、各反応器構成について模擬実験を行ったポリマーから得られる広いMWDと狭いMWDとの比(Y)の計算が報告され、式(b)の上限値および下限値と比較される。式を構築するためのデータおよび式を検証するためも模擬実験を行ったテストケースは、表7aおよび7bに報告されており、図8にプロットされている。

$$(0.1 * \ln(C_{S\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{S\text{broad}} \text{MWD process}) + 1) * (-1.1 * \log(m) + 3) \quad Y$$

$$(0.1 * \ln(C_{S\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{S\text{broad}} \text{MWD process}) + 1) * (-6.23 * \log(m) + 13.5) \quad (\text{式b})$$

さらに、一定のエチレン転化レベルでの広いMWDと狭いMWDとの比に対する反応器入口圧力の影響は、式(c)によって説明され、表8中に計算されている。

【0110】

【数16】

$$\{(0.1 * \ln(C_{S\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{S\text{broad}} \text{MWD process}) * (-1.1 * \log(m) + 3.0)) * [(1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}})]\} \leq W \leq$$

$$\{(0.1 * \ln(C_{S\text{narrow}} \text{MWD process} / C_{S\text{broad}} \text{MWD process}) * (-6.23 * \log(m) + 13.5)) * [(1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}})]\}; \quad (\text{式c})$$

【0111】

P_BおよびP_Nは、それぞれ広いMWDおよび狭いMWDを作製する際に使用される反応器入口圧力である。図7および図8に示されるように、一定のエチレン転化レベルでトレーンを操作することにより、様々なエチレン転化レベルで操作した場合よりも狭い生成物の能力(広いMWDと狭いMWDとの比)が得られる。a)より少ないエチレンを第1の反応ゾーンに送ること、b)反応器の側面における供給流の流量および/もしくは数を増加させること、ならびに/またはc)動作条件を変化させることが、管型反応器構成の

10

20

30

40

50

MWD能力を拡張するために用いられ得ることが分かった。

【0112】

概要：エチレン系のスプリット比（反応器の正面に送られるエチレンの割合）およびプロセス条件（圧力、温度、CTA系の選択、ならびに補給エチレンおよび/または補給CTAの分布）が生成物特性に与える影響（正規化されたMWD、LCBfによって表される）について調査した。本発明の重合は、高いエチレン転化率で狭いMWDおよび広いMWDのポリマーの生成を可能にする。例えば、(i)一定のエチレン転化レベルで、正面の反応ゾーンおよび側面の反応ゾーン（複数可）にわたる全エチレン系供給物の分布を用いた反応器構成で、入口圧力を変化させ、全てのピーク温度を一定の高レベルで操作することにより、MWD能力が拡張する。CTA系、圧力レベル、補給CTAおよび補給エチレン分布の影響もまた、管状トレーンの生成物の能力を最大限に高め、改善するために発明的に適用されている。3のエチレン供給物を有する反応器は、2つのエチレン供給物を有する、および/またはより多くの全エチレン系供給流を正面の反応ゾーンに送る反応器と比較して、より広いMWDの生成物の能力をもたらすことも判明した。複数(2)のエチレン系供給物を用いたLDPEの生成、および第1、第2または第3の反応ゾーンにおける低いピーク温度（複数可）を含む本発明の動作条件の適用は、一定および/または高いエチレン転化レベルで、狭いMWDおよび広いMWDのポリマーの生成を可能にすることが明らかになった。さらに、驚くべきことに、第1、第2または第3の反応ゾーンに低いピーク温度（複数可）を適用し、補給エチレンを主に反応器の側面に分配し、かつ/または補給CTAを主に第1および/もしくは第2の反応ゾーンに分配し、異なるCs値を有するCTA系を選択することにより、高いエチレン転化レベルおよび低い動作圧で狭いMWDのポリマーを生成することができることが発見された。

【0113】

10

20

30

40

50

【表3-1】

表3：プロセス構成および動作条件

エチレン系供給分布	実施例	側面のエチレン系供給物の温度 [°C]	各 rmx ゾーンのピーク温度 [°C]	各 rmx ゾーンの開始/再開温度 [°C]	エチレン転化率 (%)	反応器入口圧力バル
60トン/時間のエチレンスループットを有する反応器全長1408(m)および反応器内径54(mm)						
100/0/0/0	PE1	該当なし	315/315/315/315	150/262/270/281	35.9	2400
	PE2	該当なし	230/276/276/276	150/206/245/251	28.2	3200
	PE3	該当なし	290/290/290/290	150/251/253/262	31.9	2800
	PE4	該当なし	240/302/302/302	150/211/263/270	31.9	2800
	PE5	該当なし	315/315/315/315	150/263/270/280	35.8	2400
	PE6	該当なし	230/278/278/278	150/207/246/252	28.2	3200
	PE5.1	該当なし	292/292/292/292	150/253/247/258	31.9	2400
	PE6.1	該当なし	291/291/291/291	150/261/260/269	31.9	3200
	PE7	該当なし	315/315/315/315	150/263/270/280	35.7	2400
	PE8	該当なし	230/278/278/278	150/207/247/252	28.2	3200
50/50/0/0	PE9	該当なし	315/315/315/315	150/264/270/280	35.4	2400
	PE10	該当なし	230/282/282/282	150/208/250/255	28.2	3200
60トン/時間のエチレンスループットを有する反応器全長1272(m)および反応器内径38/54/54/54(mm)						
PEB11	40	293/293/293/293	150/168/253/254	31.9	2400	
PEN11	60	240/297/297/297	150/138/258/256	31.9	2400	
PEB12	40	290/290/290/290	150/168/253/258	31.9	2800	
PEN12	60	240/295/295/295	150/140/289/261	31.9	2800	
PEB13	40	296/296/296/296	150/173/271/269	31.9	3200	
PEN13	60	240/297/297/297	150/142/273/269	31.9	3200	
PEB14	40	315/315/315/315	150/182/262/276	35.3	2400	
PEN14	60	230/270/270/270	150/144/233/242	28.2	3200	
PEB15	40	315/315/315/315	150/180/250/264	38.1	2400	
50/50/0/0	PEN15	60	230/261/261/261	150/144/234/243	28.2	3200
	PEB16	40	315/315/315/315	150/183/271/283	33.4	2400
	PEN16	60	230/280/280/280	150/145/248/258	28.2	3200
	PEB17	40	315/315/315/315	150/182/263/276	35.2	2400
	PEN117	60	230/271/271/271	150/144/234/243	28.2	3200
	PEB18	40	315/315/315/315	150/182/263/275	34.9	2400
	PEN18	60	230/274/274/274	150/144/238/246	28.2	3200

【0114】

10

20

30

40

50

【表 3 - 2】

表 3 : 続き

エチレン系供給分布	実施例	側面のエチレン系供給物の温度 [°C]	各 rxn x ゾーンのピーク温度 [°C]	各 rxn x ゾーンの開始／再開温度 [°C]	エチレン転化率 (%)	反応器入口圧力バル
60 トン/時間のエチレンスループットを有する反応器全長 1289 (m)および反応器内径 27/38/54/54 (mm)						
25/25/50/0	PEB19	40	290/290/290/290	150/165/168/231	31.9	2800
	PEN19	40	240/240/300/300	150/139/140/238	31.9	2800
	PEB19.1	40 (均一な CTA)	315/315/315/315	150/161/177/239	35.6	2400
	PEN19.1	60	267/267/267/267	150/151/158/242	28.2	3200
	PEB19.2	40 (均一な CTA)	293/293/293/293	150/161/172/226	31.9	2400
	PEN19.2	40	287/287/287/287	150/154/168/242	31.9	3200
	PEB20	40	315/315/315/315	150/169/179/240	34.9	2400
	PEN20	60	230/230/276/276	150/141/147/217	28.2	3200
	PEB21	40	315/315/315/315	150/169/179/240	34.9	2400
	PEN21	60	230/230/276/276	150/142/147/214	28.2	3200
	PEB22	40	315/315/315/315	150/169/179/240	34.7	2400
	PEN22	60	230/230/273/273	150/141/147/218	28.2	3200
	PEB23	40	315/315/315/315	150/169/178/239	34.6	2400
	PEN23	60	230/230/281/281	150/142/147/221	28.2	3200

【0115】

10

20

30

40

50

【表4-1】

表4：補給エチレン分布ならびにC T Aの特性および分布（比較例および本発明）

エチレン供給分布	実施例	MI (dg/分)	Cs	FE1	FE2	FE3	RFE2	RFE3	Z1/Z2	Z1/Z3
100/0/0/0	PE1	1.0	0.33	0.4	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE2	1.0	0.33	0.3	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE3	1.0	0.33	0.3	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE4	1.0	0.33	0.3	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE5	1.0	0.06	0.4	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE6	1.0	0.06	0.3	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE5.1	1.0	0.33	0.3	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE6.1	1.0	0.33	0.3	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE7	1.0	0.012	0.4	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE8	1.0	0.012	0.3	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
50/50/0/0	PE9	1.0	0.0072	0.4	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PE10	1.0	0.0072	0.3	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし
	PEB11	1.0	0.33	0.7	0	該当なし	無限	該当なし	0.45	該当なし
	PEN11	1.0	0.33	0	0.7	該当なし	0	該当なし	1.55	該当なし
	PEB12	1.0	0.33	0.7	0	該当なし	無限	該当なし	0.45	該当なし
	PEN12	1.0	0.33	0	0.7	該当なし	0	該当なし	1.55	該当なし
	PEB13	1.0	0.33	0.7	0	該当なし	無限	該当なし	0.45	該当なし
	PEN13	1.0	0.33	0	0.7	該当なし	0	該当なし	1.55	該当なし
	PEB14	1.0	0.33	0.7	0	該当なし	無限	該当なし	0.45	該当なし
	PEN14	1.0	0.33	0	0.6	該当なし	0	該当なし	1.55	該当なし
PEN15	PEB15	10.0	0.33	0.8	0	該当なし	無限	該当なし	0.45	該当なし
	PEN15	10.0	0.33	0	0.6	該当なし	0	該当なし	1.55	該当なし
	PEB16	0.2	0.33	0.7	0	該当なし	無限	該当なし	0.45	該当なし
	PEN16	0.2	0.33	0	0.6	該当なし	0	該当なし	1.55	該当なし
	PEB17	1.0	0.06	0.7	0	該当なし	無限	該当なし	0.47	該当なし
	PEN17	1.0	0.06	0	0.6	該当なし	0	該当なし	1.53	該当なし
	PEB18	1.0	0.0072	0.7	0	該当なし	無限	該当なし	0.48	該当なし
	PEN18	1.0	0.0072	0	0.6	該当なし	0	該当なし	1.52	該当なし

10

20

30

【0116】

40

50

【表4-2】

表4：続き

エチレン供給分布	実施例	MI (dg/分)	Cs	FE1	FE2	FE3	RFE2	RFE3	Z1/Z2	Z1/Z3
25/25/50/0	PEB19	1.0	0.33	0.8	0.5	0	1.6	無限	0.5	0.22
	PEN19	1.0	0.33	0	0	0.7	該当なし	0	1.07	1.68
	PEB19.1	1.0	0.33	0.4	0.4	0.4	1.3	無限	1	1
	PEN19.1	1.0	0.33	0	0	0.6	該当なし	0	1.28	1.48
	PEB19.2	1.0	0.33	0.4	0.4	0.4	1	1	1	1
	PEN19.2	1.0	0.33	0	0	0.7	該当なし	0	1.28	1.48
	PEB20	1.0	0.33	0.8	0.6	0	1	1	0.5	0.22
	PEN20	1.0	0.33	0	0	0.7	該当なし	0	1.07	1.68
	PEB21	1.0	0.06	0.8	0.6	0	1.3	無限	0.48	0.22
	PEN21	1.0	0.06	0	0	0.6	該当なし	0	1.04	1.59
	PEB22	1.0	0.012	0.8	0.6	0	1.3	無限	0.53	0.22
	PEN22	1.0	0.012	0	0	0.6	該当なし	0	1.19	1.88
	PEB23	1.0	0.0072	0.8	0.6	0	1.3	無限	0.47	0.22
	PEN23	1.0	0.0072	0	0	0.6	該当なし	0	1.01	1.54

B) Z1/Z2は、第2のエチレン供給物 (Z2) 中のCTA系の活性に対する第1のエチレン供給物 (Z1) 中のCTA系の活性の比である。C) Z1/Z3は、第3のエチレン供給物 (Z3) 中のCTA系の活性に対する第1のエチレン供給物 (Z1) 中のCTA系の活性の比である。RZ1、RZ2およびRZ3は、約60%のエチレン系供給物が高压再循環 (HPR) 流から得られるという仮定を用いて計算される。残りの約40重量%のエチレン系供給物は、補給エチレンおよび低圧再循環 (LPR) フローを含む一次からのものである。補給 (新しい) エチレンは33.3モル%であり、これはページフローによって転化され、失われたエチレンを含む。したがって、LPRフローは6.7モル%であり、これはLPRからのエチレンおよび二次圧縮機のグランドリークを含む。

【0117】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5 : 比較例および本発明の実施例の予想される生成物特性

エチレン系 供給分布	実施例	LCB 1/1000C	SCB 1/1000C	Mw/Mn	Mw/Mn 正規化%
100/0/0/0	PE1	5.35	28	13.6	169
	PE2	1.89	19	5.2	65
	PE3	3.13	23	8.1	100
	PE4	3.32	23	8.3	103
	PE5	5.35	28	16.2	201
	PE6	1.93	19	6	75
	PE5.1	3.86	25	9.32	116
	PE6.1	2.61	21	7.37	92
	PE7	5.4	30	18.8	233
	PE8	1.99	24	7.1	89
50/50/0/0	PE9	5.44	28	21	261
	PE10	2.15	21	8.8	109
	PEB11	3.89	25	17.2	213
	PEN11	3.83	24	7.5	93
	PEB12	3.22	23	15.8	196
	PEN12	3.1	22	6.5	81
	PEB13	2.71	21	13.9	173
	PEN13	2.6	20	5.8	72
	PEB14	5.26	27	28	348
	PEN14	1.77	18	4.2	52
	PEB15	5.68	28	23.2	288
	PEN15	2.02	20	3.6	44
	PEB16	4.96	27	31.2	388
	PEN16	1.95	19	5.3	66
	PEB17	5.25	27	32	398
	PEN17	1.77	18	4.7	58
	PEB18	5.37	28	39.3	488
	PEN18	1.98	20	6.6	82
25/25/50/0	PEB19	3.43	23	33.6	417
	PEN19	3.09	22	7	87
	PEB19.1	5.45	27	24.5	305
	PEN19.1	1.85	18	5.4	67
	PEB19.2	4.00	25	15.8	197
	PEN19.2	2.61	20	8.1	101
	PEB20	5.41	27	46.4	577
	PEN20	1.75	18	4	50
	PEB21	5.41	27	50.3	624
	PEN21	1.8	18	4.7	58
	PEB22	5.48	30	54.5	677
	PEN22	1.89	24	5.2	65
	PEB23	5.56	28	57.4	713
	PEN23	2.01	20	7	87

【0118】

10

20

30

40

50

【表 6 a】
 表 6 a : 広いMWD対狭いMWDの比、 $C_{\text{S narrow MWD process}} / C_{\text{S broad MWD process}} = 1$ と合致するデータが図 7 に使用されている。RX1 は最初の反応ゾーンである

RX1 (m*)へのエチレン系供給分布	広い MWD の例 / 狹い MWD の例	$C_{\text{Narrow MWD process}} / C_{\text{Spread MWD process}}$	log (m)	T	$(T) \times [-2.3 \times \log(m) + 7.0]$	$(T) \times [-13.0 \times \log(m) + 29.8]$	Q	$(T) \times$
100	PE1/PE2	1.0	2	1.0	2.4	2.6	2.6	3.8
100	PE5/PE6	1.0	2	1.0	2.4	2.7	2.7	3.8
100	PE7/PE8	1.0	2	1.0	2.4	2.6	2.6	3.8
100	PE9/PE10	1.0	2	1.0	2.4	2.4	2.4	3.8
50	PEB14/PEN14	1.0	1.70	1.0	3.1	6.7	6.7	7.7
50	PEB17/PEN17	1.0	1.70	1.0	3.1	6.9	6.9	7.7
50	PEB18/PEN18	1.0	1.70	1.0	3.1	5.9	5.9	7.7
25	PEB20/PEN20	1.0	1.40	1.0	3.8	11.5	11.5	11.7
25	PEB21/PEN21	1.0	1.40	1.0	3.8	10.7	10.7	11.7
25	PEB22/PEN22	1.0	1.40	1.0	3.8	10.5	10.5	11.7
25	PEB23/PEN23	1.0	1.40	1.0	3.8	8.2	8.2	11.7

* m = (反応器に供給されるエチレン系供給物の総モル数に基づく) 第 1 の反応ゾーンへのエチレン系供給物のモル%

【表 6 b】

表 6 b : 広いMWD対狭いMWDの比、 $C_{\text{narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}} = 1$ と合致するデータが図7に使用されている。

RX1 (m)へのエチレン系供給分布*	広いMWDの例/狭いMWDの例	$C_{\text{narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}$	T	$(T \times [-2.3 \times \log(m)] + 7.0)$	Q
100	PE5.1/PE6.1	1.0	1.0	2.4	2.5
25	PEB19.1/PEN19.1	1.0	1.0	3.8	4.6

*m = (反応器に供給されるエチレン系供給物の総モル数) / 第1の反応ゾーンへのエチレン系供給物のモル%。

【0 1 2 0】

【表 6 c】

表 6 c : 狹くなる $C_{\text{Narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}$ に対する広い MWD 対狭い MWD の比、 $T = (0.1 * \ln (C_{\text{Narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}) + 1)$ であり、反応器システムの出口における CTA 系の活性に影響する。

RX1 (m)へのエチレン 系供給分布*	広い MWD の例/ 狭い MWD の例	$C_{\text{Narrow MWD process}} / C_{\text{broad MWD process}}$	T	$(T) \times [-2.3 \times \log(m) + 8.0]$	Q	$(T) \times [-13.0 \times \log(m) + 29.8]$
100	PE1/PE10	0.021	0.61	1.5	1.6	2.3
50	PEB14/PEN18	0.021	0.61	1.9	4.2	4.7
25	PEB20/PEN23	0.021	0.61	2.3	6.6	7.1
100	PE9/PE2	47.1	1.39	3.3	4.0	5.2
50	PEB18/PEN14	47.1	1.39	4.3	9.4	10.7
25	PEB23/PEN20	47.1	1.39	5.3	14.2	16.1

* $m = ($ 反応器に供給されるエチレン系供給物の総モル数に基づく $) / ($ 第 1 の反応ゾーンへのエチレン系供給物のモル% $)$

【 0 1 2 1 】

【表 7 a】

表7 a : 広いMWD対狭いMWDの比、一定のエチレン転化レベルで $C_{S\text{ narrow MWD process}} / C_{S\text{ broad MWD process}}$ = 1 と合致するデータが図 8 に使用されている。

RXI (m)へのエチレン系供給分布*	広いMWDの例/狭いMWDの例	$C_{S\text{narrow MWD process}} / C_{S\text{broad MWD process}}$	T	$(T) \times [-1.1 \times \log(m) + 3.0]$	Y	$(T) \times [-6.2 \times \log(m) + 13.5]$
100	PE3/PE4	1	1	0.8	0.97	1.1
50	PEB12/PEN12	1	1	1.1	2.4	3.0
25	PEB19/PEN19	1	1	1.5	4.79	4.83

*m = (反応器に供給されるエチレン系供給物の総モル数に基づく) 第1の反応ゾーンへのエチレン系供給物のモル%。

【0 1 2 2】

【表 7 b】

表 7 b : 広いMWD対狭いMWDの比、一定のエチレン転化レベルで $C_{\text{S narrow MWD process}} / C_{\text{S broad MWD process}} = 1$ となるデータが図 8 に使用されている。

RX1 (m)～のエチレン系供給分布*	広いMWD狭いMWD の例	$C_{\text{S narrow MWD process}} / C_{\text{S broad MWD process}}$		T	$(T) \times [1.1 \times \lg(m) + 3.0]$	Y
		C _{S narrow MWD process}	C _{S broad MWD process}			
100	PE3/PE4	1	1	1.00	0.8	0.97
50	PEB19.2/PEN19.2	1	1	1.00	1.46	1.95

*m = (反応器に供給されるエチレン系供給物の総モル数に基づく) 第1の反応ゾーンへのエチレン系供給物のモル%。

【 0 1 2 3 】

【表 8】

RX1 (n)への エチレン系供 給分布*	C _{Shallow} MWD process /C _{Shallow} MWD process	C _{Shallow} /C _{Shallow} MWD の比		C _{Shallow} MWD の MWD 対狭い MWD の比。
		$\frac{[(T) x (-1.1 x \log(m) + 3.0)] x [(1 - \frac{P_B - P_N}{400})]}{0.1115 * (\frac{P_B - P_N}{400})}$	$\frac{[(T) x (-6.23 x \log(m) + 13.5)] x [(1 - 0.1115 * \frac{P_B - P_N}{400})]}{0.1115 * (\frac{P_B - P_N}{400})}$	
50	PEB11/PEN13	1	1	1.4
50	PEB12/PEN13	1	1	1.3
50	PEB13/PEN13	1	1	1.1

*m = (反応器に供給されるエチレン系供給物の総モル数に基づく) 第1の反応ゾーンへのエチレン系供給物のモル%。

10

20

30

40

なお、本発明には、以下の実施形態が包含される。

「1」エチレン系ポリマーを形成するためのプロセスであって、前記プロセスは、少なくとも1つのフリーラジカル開始剤の存在下で、少なくとも2つのエチレン系供給流と、少なくとも3つの反応ゾーンを備える反応器構成とを備える管型反応器システムにおいて、エチレンを含む混合物を重合することを含み、

第1の反応ゾーンの入口圧力は3200バール以下であり、前記重合は、28%のエチレン転化率および20モル%～70モル%のm値を有し、mは、前記反応器構成に供給されるエチレン系供給流の総モル数に基づく前記第1の反応ゾーンへのエチレン系供給流のモル%であり、

50

「重合された狭いポリマーの MWD_N 」に対する「重合された広いポリマーの MWD_B 」の比 (Q) は、 $\{ (T) * (-2.3 \times \log(m) + 7) \} / Q = \{ (T) * (-13.0 \times \log(m) + 29.8) \}$ であり、「 MWD_B ポリマー」および「 MWD_N ポリマー」は両方とも同じメルトインデックスを有し、「 T 」は「連鎖移動活性比」であり、「 T 」は $0.6 \sim 1.6$ であり、 T は $T = \{ [0.1 * \ln(C_{narrow} MWD_{process} / C_{broad} MWD_{process})] + 1 \}$ の通り定義され、 $C_{narrow} MWD_{process}$ および $C_{broad} MWD_{process}$ は、それぞれ、狭い MWD のポリマーおよび広い MWD のポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口における CTA 系の平均 C_s 値であり、 $MWD_B > MWD_N$ である、プロセス。

〔2〕エチレン系ポリマーを形成するためのプロセスであって、前記プロセスは、少なくとも 1 つのフリーラジカル開始剤の存在下で、少なくとも 2 つのエチレン系供給流と、少なくとも 3 つの反応ゾーンを備える反応器構成とを備える管型反応器システムにおいて、エチレンを含む混合物を重合することを含み、

第 1 の反応ゾーンの入口圧力は 3200 バール以下であり、前記重合は、28% のエチレン転化率および 20 モル% ~ 70 モル% の m 値を有し、 m は、前記反応器構成に供給されるエチレン系供給流の総モル数に基づく前記第 1 の反応ゾーンへのエチレン系供給流のモル% であり、

重合された「狭いポリマーの MWD_N 」に対する「重合された広いポリマーの MWD_B 」の比 (W) は、

【数 1】

$$\frac{P_B - P_N}{\{[(T) \times (-1.1 \times \log(m) + 3.0)] * [(1 - 0.115 * \frac{400 \text{ Bar}}{400 \text{ Bar}})]\}} \leq W \leq \{[(T) \times (-6.2 \times \log(m) + 13.5)] * [(1 - 0.115 * \frac{P_B - P_N}{400 \text{ Bar}})]\}$$

であり、 P_B は「 MWD_B 広いポリマー」の入口圧力であり、 P_N は「 MWD_N ポリマー」の入口圧力であり、「 MWD_B ポリマー」および「 MWD_N ポリマー」は両方とも同じメルトインデックスを有し、「 T 」は「連鎖移動活性比」であり、 $T = \{ [0.1 * \ln(C_{narrow} MWD_{process} / C_{broad} MWD_{process})] + 1 \}$ であり、「 T 」は $0.4 \sim 1.6$ であり、 $MWD_B > MWD_N$ であり、 $C_{narrow} MWD_{process}$ および $C_{broad} MWD_{process}$ は、それぞれ、狭い MWD のポリマーおよび広い MWD のポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口における CTA 系の平均 C_s 値であり、 $MWD_B > MWD_N$ であり、重合された広いポリマーの重合のエチレン転化率は、重合された狭いポリマーの重合の転化率に等しい、プロセス。

〔3〕エチレン系ポリマーを形成するためのプロセスであって、前記プロセスは、少なくとも 1 つのフリーラジカル開始剤の存在下で、少なくとも 2 つのエチレン系供給流と、少なくとも 3 つの反応ゾーンを備える反応器構成とを備える管型反応器システムにおいて、エチレンを含む混合物を重合することを含み、

第 1 の反応ゾーンの入口圧力は 3200 バール以下であり、前記重合は、28% のエチレン転化率および 20 モル% ~ 70 モル% の m 値を有し、 m は、前記反応器に供給されるエチレン系供給流の総モル数に基づく前記第 1 の反応ゾーンへのエチレン系供給流のモル% であり、

重合された狭い「 MWD_N ポリマー」に対する、重合された「広いポリマーの MWD_B 」の比 (Y) は、 $\{ (T) \times (-1.1 \times \log(m) + 3.0) \} / Y = \{ (T) \times (-6.2 \times \log(m) + 13.5) \}$ であり、「 MWD_B ポリマー」および「 MWD_N ポリマー」は両方とも同じメルトインデックス (I2) を有し、「 T 」は「連鎖移動活性比」であり、 $T = \{ [0.1 * \ln(C_{narrow} MWD_{process} / C_{broad} MWD_{process})] + 1 \}$

であり、「 MWD_B ポリマー」および「 MWD_N ポリマー」は両方とも同じメルトインデックス (I2) を有し、「 T 」は「連鎖移動活性比」であり、「 T 」は $0.4 \sim 1.6$ であり、 $MWD_B > MWD_N$ であり、重合された広いポリマーの重合のエチレン転化率は、重合された狭いポリマーの重合の転化率に等しい、プロセス。

10

20

30

40

50

MWD_process)] + 1 } であり、「T」は 0.4 ~ 1.6 であり、Cs_narrow_MWD_process および Cs_broad_MWD_process は、それぞれ、狭い MWD のポリマーおよび広い MWD のポリマーを生成するために用いられる反応器構成の出口における CTA 系の平均 Cs 値であり、MWD_B > MWD_N であり、重合された広いポリマーの重合のエチレン転化率は、重合された狭いポリマーの重合のエチレン転化率に等しく、前記重合された広いポリマーの前記重合の入口圧力は、前記重合された狭いポリマーの前記重合の入口圧力に等しい、プロセス。

〔4〕エチレン系供給流は、前記第1の反応ゾーン(1)および以下から選択される2つ以上の後続の反応ゾーンに供給される：ゾーンnおよびゾーンn+1、またはゾーンn+2(n>1)、前記〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のプロセス。

10

〔5〕以下の比、

a) 反応ゾーンnの場合、「反応ゾーンnに供給される補給エチレンのモル分率(FEn)」に対する「前記第1の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率(FE1)」の比であるRFEnは($RFEn = FE1 / FEn$)であり、 $FE1 / FEn > 1$ である、

b) b) 反応ゾーンn+1の場合、「反応ゾーンn+1に供給される補給エチレンのモル分率(FEn+1)」に対する「前記第1の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率(FE1)」の比であるRFEn+1は($RFEn+1 = FE1 / FEn+1$)であり、 > 1 である、

c) 反応ゾーンn+2の場合、「反応ゾーンn+2に供給される補給エチレンのモル分率(FEn+2)」に対する「前記第1の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率(FE1)」の比であるRFEn+2は($RFEn+2 = FE1 / FEn+2$)であり、1である、のうちの少なくとも2つが満たされ、「重合プロセスに供給されるエチレンの総量」は、少なくとも1つの補給エチレン系供給流および少なくとも1つの再循環エチレン系供給流に由来する、前記〔4〕に記載のプロセス。

20

〔6〕以下の比、

a) 反応ゾーンnの場合、「反応ゾーンnに供給される補給エチレンのモル分率(FEn)」に対する「前記第1の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率(FE1)」の比であるRFEnは $RFEn = FE1 / FEn$ であり、 $0 < RFEn < 1$ である、

b) 反応ゾーンn+1の場合、「反応ゾーンn+1に供給される補給エチレンのモル分率(FEn+1)」に対する「前記第1の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率(FE1)」の比であるRFEn+1は $RFEn+1 = FE1 / FEn+1$ であり、 $0 < RFEn+1 < 1$ である、

30

c) 反応ゾーンn+2の場合、「反応ゾーンn+2に供給される補給エチレンのモル分率(FEn+2)」に対する「前記第1の反応ゾーンに供給される補給エチレンのモル分率(FE1)」の比であるRFEn+2は $RFEn+2 = FE1 / FEn+2$ であり、 $0 < RFEn+2 < 1$ である、のうちの少なくとも2つが満たされ、

「重合プロセスに供給されるエチレンの総量」は、少なくとも1つの補給エチレン系供給流および少なくとも1つの再循環エチレン系供給流に由来する、前記〔4〕に記載のプロセス。

40

〔7〕前記第1のエチレン系供給流は、少なくとも1つのCTAを含み、前記第1のエチレン系供給流中のCTA系の活性は、各後続のエチレン系供給流のCTA系の活性よりも高いかまたはそれに等しい、前記〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のプロセス。

〔8〕前記第1のエチレン供給流は、少なくとも1つのCTAを含み、前記第1のエチレン供給流中のCTA系の活性は、各後続のエチレン供給流のCTA系の活性よりも低い、前記〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のプロセス。

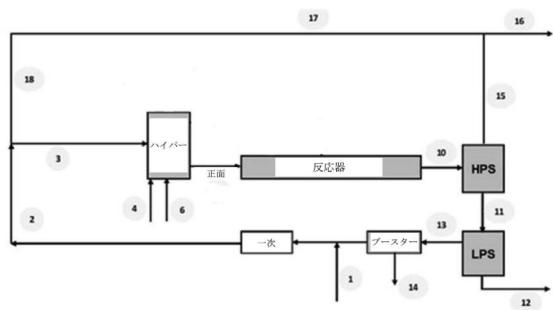
〔9〕前記エチレン系ポリマーは、0.1～50g/10分のメルトイントインデックスを有する、前記〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のプロセス。

〔10〕前記エチレン系ポリマーは、0.910～0.940g/ccの密度を有する、前記〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載のプロセス。

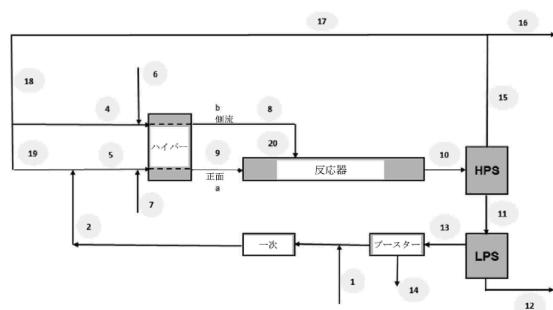
50

【図面】

【図 1】

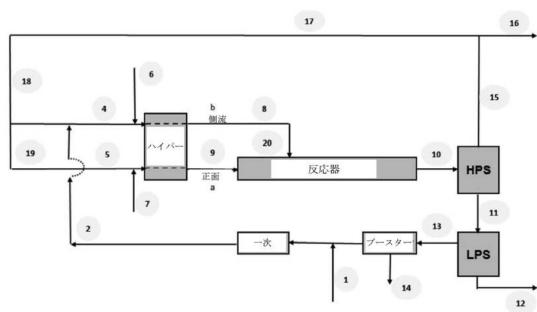


【図 2】

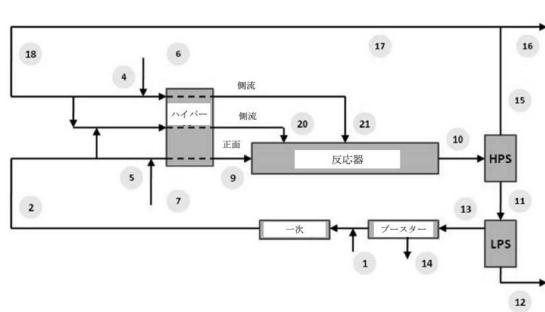


10

【図 3】

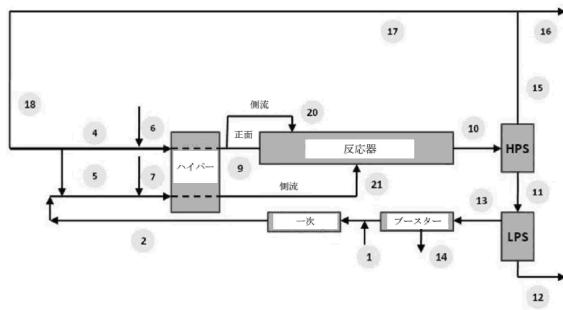


【図 4】

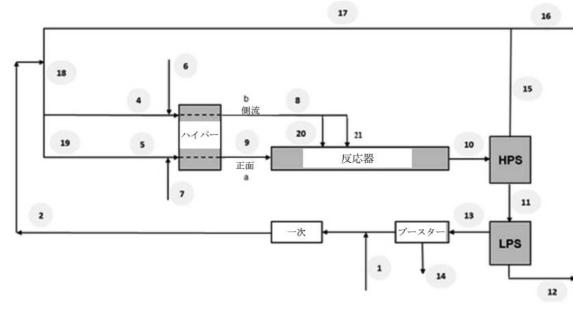


20

【図 5】



【図 6】

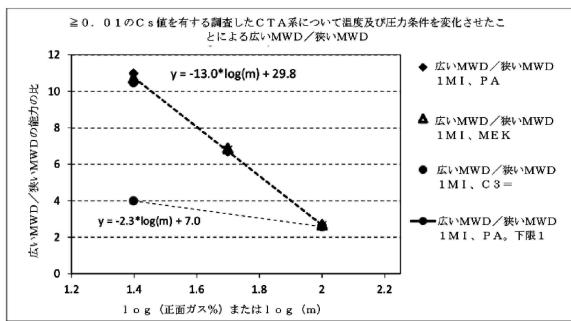


30

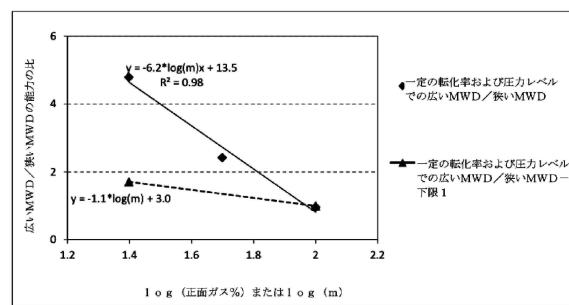
40

50

【図 7】

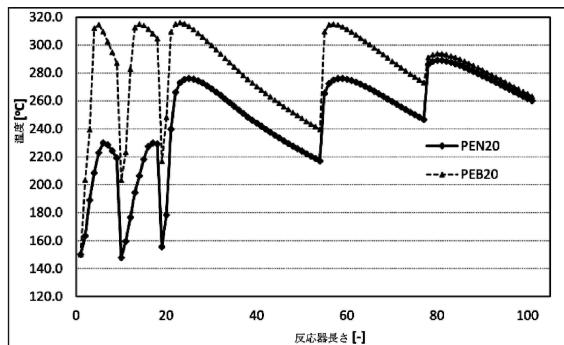


【図 8】

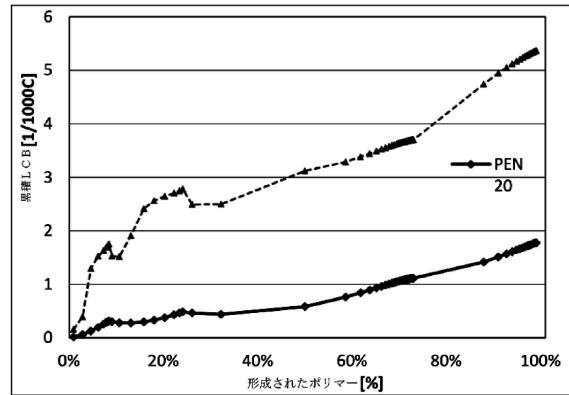


10

【図 9】



【図 10】



20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 ニー・ティー・ワイ・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

(72)発明者 ホアキン・フローレス
スペイン王国 アギラル・デ・カンポー 34810 コルドビージャ・デ・アギラル カージェ・
レアル ヌメロ 1

(72)発明者 コーネリス・ジェイ・エフ・ホスマン
スペイン王国 アギラル・デ・カンポー 34810 コルドビージャ・デ・アギラル カージェ・
レアル ヌメロ 1

合議体

審判長 吉澤 英一

審判官 小出 直也

審判官 海老原 えい子

(56)参考文献 特表2017-502131 (JP, A)
特表2012-505292 (JP, A)
特開2016-106173 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F2/00-2/60, 6/00-246/00