



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107684884 B

(45) 授权公告日 2022.03.08

(21) 申请号 201710647234.9

(22) 申请日 2017.08.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107684884 A

(43) 申请公布日 2018.02.13

(30) 优先权数据
2016-153179 2016.08.03 JP

(73) 专利权人 住友化学株式会社
地址 日本国东京都

(72) 发明人 糸口聪 荒川雅幸 吉村直人

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 朱丹

(51) Int.Cl.

B01J 8/24 (2006.01)

B01J 8/28 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

审查员 季小菊

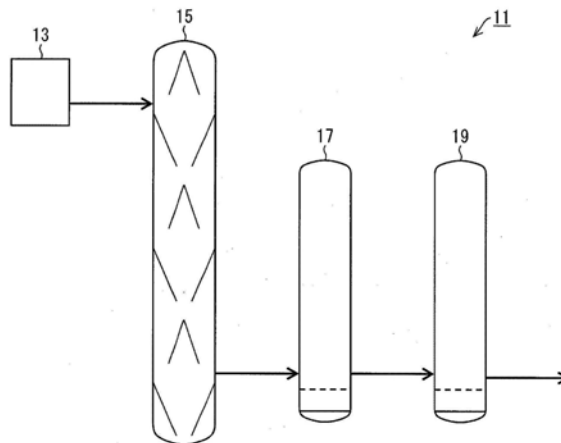
权利要求书1页 说明书32页 附图3页

(54) 发明名称

聚烯烃制造系统、聚烯烃的制造方法和多相
丙烯聚合材料的制造方法

(57) 摘要

提供能够减少包含所得聚烯烃的成形体中所含的凝胶、且能够稳定地连续制造聚烯烃的聚烯烃制造系统、聚烯烃的制造方法和多相丙烯聚合材料的制造方法。聚烯烃制造系统(1)具备：圆筒部，其沿铅直方向延伸；缩径部，其形成于圆筒部，越到下方则内径越小，且在下端具有气体导入用开口；喷流层型烯烃聚合反应区域(25)，其被缩径部的内表面和比缩径部靠上方的圆筒部的内表面包围，在其内部形成喷流层；以及，流动层型烯烃聚合反应区域，其连接于喷流层型烯烃聚合反应区域(25)的后段，喷流层型烯烃聚合反应区域(25)的数量为3个以上。



1. 一种多相丙烯聚合材料的制造方法,其是使用聚烯烃制造系统进行烯烃的聚合从而制造下述多相丙烯聚合材料的方法,

所述聚烯烃制造系统具备:

圆筒部,其沿铅直方向延伸;以及,

缩径部,其形成于所述圆筒部,越到下方则内径越小,且在下端具有气体导入用开口,

所述聚烯烃制造系统具备:

喷流层型烯烃聚合反应区域,其被所述缩径部的内表面和比该缩径部靠上方的所述圆筒部的内表面包围,在其内部形成喷流层;以及,

流动层型烯烃聚合反应区域,其连接于喷流层型烯烃聚合反应区域的后段,

所述喷流层型烯烃聚合反应区域的数量为3个以上,

所述多相丙烯聚合材料的制造方法包括:

工序(1),使用所述喷流层型烯烃聚合反应区域,使烯烃聚合,得到丙烯均聚物成分I-1或下述丙烯共聚物成分I-2或这两种成分;以及,

工序(2),在由所述工序(1)得到的丙烯均聚物成分I-1或丙烯共聚物成分I-2或这两种成分的存在下,使用流动层型烯烃聚合反应区域,使烯烃聚合,得到多相丙烯聚合材料,

多相丙烯聚合材料:包含丙烯均聚物成分I-1和下述丙烯共聚物成分II的丙烯聚合材料、或者包含丙烯共聚物成分I-2和下述丙烯共聚物成分II的丙烯聚合材料、或者包含丙烯均聚物成分I-1和丙烯共聚物成分I-2和丙烯共聚物成分II的丙烯聚合材料,

丙烯共聚物成分I-2:包含源自丙烯的单体单元、以及源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的共聚物成分,其是源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的含量为0.01重量%以上且不足15重量%的共聚物成分,其中,以丙烯共聚物成分I-2的总重量作为100重量%,

丙烯共聚物成分II:含有源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元、以及源自丙烯的单体单元的共聚物成分,其是源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的含量为15重量%以上且80重量%以下的丙烯共聚物成分,其中,以丙烯共聚物成分II的总重量作为100重量%,

多相丙烯聚合材料中所含的上述丙烯共聚物成分II的含量为32重量%以上,其中,以多相丙烯聚合材料的总重量作为100重量%。

2. 根据权利要求1所述的多相丙烯聚合材料的制造方法,所述聚烯烃制造系统中,连接于喷流层型烯烃聚合反应区域的后段的流动层型烯烃聚合反应区域的数量为2个以上。

3. 根据权利要求1所述的多相丙烯聚合材料的制造方法,所述聚烯烃制造系统在最后段具备流动层型烯烃聚合反应区域。

聚烯烃制造系统、聚烯烃的制造方法和多相丙烯聚合材料的 制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃制造系统、聚烯烃的制造方法和多相丙烯聚合材料的制造方法。

背景技术

[0002] 专利文献1中公开了简易构成且能缩小停留时间分布的烯烃聚合反应装置、聚烯烃制造系统和聚烯烃制造方法。

[0003] 另外,专利文献2中公开了一种丙烯系聚合物的制造方法,其为具有结晶性丙烯系聚合物部和非晶性丙烯系聚合物部的丙烯系聚合物的制造方法,能够得到减小了粘合性的聚合物颗粒。

[0004] 进而,专利文献3中公开了一种烯烃聚合物的制造方法,其能够有效地减少氢浓度,制造分子量更高的烯烃聚合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本公开特许公报“特开2009-161735号公报(2009年7月23日公开)”

[0008] 专利文献2:日本公开特许公报“特开2005-290102号公报(2005年10月20日公开)”

[0009] 专利文献3:日本公开特许公报“特开2010-59413号公报(2010年3月18日公开)”

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 于是,近年来,寻求进一步减少包含聚烯烃的成形体中所含的缺陷(凝胶)。另外,近年来,寻求共聚单体含量多的丙烯聚合材料、更稳定地连续制造这种丙烯聚合材料的方法。

[0012] 本发明是鉴于前述问题而做出的,其目的在于,提供能够减少包含所得聚烯烃的成形体中所含的凝胶、且能够稳定地连续制造聚烯烃的聚烯烃制造系统、聚烯烃的制造方法和多相丙烯聚合材料的制造方法。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 为了解决上述问题,本发明提供以下的方案。

[0015] 一种聚烯烃制造系统,其具备:圆筒部,其沿铅直方向延伸;以及缩径部,其形成于前述圆筒部,越到下方则内径越小,且在下端具有气体导入用开口,所述聚烯烃制造系统具备:喷流层型烯烃聚合反应区域,其被前述缩径部的内表面和比该缩径部靠上方的前述圆筒部的内表面包围,在其内部形成喷流层;以及,流动层型烯烃聚合反应区域,其连接于喷流层型烯烃聚合反应区域的后段,前述喷流层型烯烃聚合反应区域的数量为3个以上。

[0016] 一种使用上述聚烯烃制造系统来进行烯烃聚合的聚烯烃制造方法。

[0017] 一种多相丙烯聚合材料的制造方法,其是使用上述聚烯烃制造系统进行烯烃的聚

合从而制造下述多相丙烯聚合材料的方法，

[0018] 所述制造方法包括：

[0019] 工序(1)，在所述喷流层型烯烃聚合反应区域中，使烯烃聚合，得到丙烯均聚物成分(I-1)或下述丙烯共聚物成分(I-2)或这两种成分；以及，

[0020] 工序(2)，在由前述工序(1)得到的丙烯均聚物成分(I-1)或丙烯共聚物成分(I-2)或这两种成分的存在下，使用流动层型烯烃聚合反应区域，使烯烃聚合，得到多相丙烯聚合材料。

[0021] 多相丙烯聚合材料：包含丙烯均聚物成分(I-1)和下述丙烯共聚物成分(II)的丙烯聚合材料、或者包含丙烯共聚物成分(I-2)和下述丙烯共聚物成分(II)的丙烯聚合材料、或者包含丙烯均聚物成分(I-1)和丙烯共聚物成分(I-2)和丙烯共聚物成分(II)的丙烯聚合材料。

[0022] 丙烯共聚物成分(I-2)：包含源自丙烯的单体单元、以及源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的共聚物成分，其是源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的含量为0.01重量%以上且不足15重量%（其中，以丙烯共聚物成分(I-2)的总重量作为100重量%）的共聚物成分。

[0023] 丙烯共聚物成分(II)：含有源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元、以及源自丙烯的单体单元的共聚物成分，其是源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的含量为15重量%以上且80重量%以下（其中，以丙烯共聚物成分(II)的总重量作为100重量%）的丙烯共聚物成分。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明，可提供能够减少包含所得聚烯烃的成形体中所含的凝胶、且能够稳定地连续制造聚烯烃的聚烯烃制造系统、聚烯烃的制造方法和多相丙烯聚合材料的制造方法。

附图说明

[0026] 图1为本实施方式的聚烯烃制造系统的概略构成图。

[0027] 图2为图1中示出的多段气相聚合反应装置的放大截面示意图。

[0028] 图3为图2中示出的多段气相聚合反应装置的部分放大截面示意图。

[0029] 附图标记说明

[0030] 11 聚烯烃制造系统

[0031] 12 圆筒部

[0032] 15 多段气相聚合反应装置

[0033] 17、19 流动层型烯烃聚合反应装置

[0034] 25 反应区域

[0035] 30 筒状导流板(缩径部)

具体实施方式

[0036] 以下,详细说明本发明的实施方式。

[0037] <聚烯烃制造系统>

[0038] 本说明书中,“聚烯烃制造系统”是指:具备1个以上用于使烯烃聚合的聚合反应装置且用于制造聚烯烃的一系列装置。本实施方式的聚烯烃制造系统具备:圆筒部,其沿铅直方向延伸;以及,缩径部,其形成于圆筒部,越到下方则内径越小,且在下端具有气体导入用开口,所述聚烯烃制造系统具备:喷流层型烯烃聚合反应区域,其被缩径部的内表面和比缩径部靠上方的圆筒部的内表面包围,在其内部形成喷流层;以及,流动层型烯烃聚合反应区域,其连接于喷流层型烯烃聚合反应区域的后段,喷流层型烯烃聚合反应区域的数量为3个以上。此处,流动层型烯烃聚合反应区域是指在形成有流动层的状态下发生聚合反应的聚合区域,更具体而言,是指下述区域:具备沿铅直方向延伸的圆筒部和在圆筒部内沿水平方向形成的分散板,且被比分散板上部靠上方的圆筒部的内表面包围,在其内部形成有流动层的状态下发生聚合反应的聚合区域。需要说明的是,以下基于图1~图3说明本实施方式的聚烯烃制造系统的构成的一例,但本发明的聚烯烃制造系统的构成不限于于此。

[0039] 图1为本实施方式的聚烯烃制造系统的概略构成图,图2为图1中示出的多段气相聚合反应装置的放大截面示意图,图3为图2中示出的多段气相聚合反应装置的部分放大截面示意图。

[0040] 如图1所示,聚烯烃制造系统11主要具备:烯烃预聚合反应装置13、连接于烯烃预聚合反应装置13的后段的多段气相聚合反应装置15、连接于多段气相聚合反应装置15的后段的第一流动层型烯烃聚合反应装置17、以及连接于第一流动层型烯烃聚合反应装置17的后段的第二流动层型烯烃聚合反应装置19。需要说明的是,图1中,为了方便说明,烯烃预聚合反应装置13、多段气相聚合反应装置15、第一流动层型烯烃聚合反应装置17和第二流动层型烯烃聚合反应装置19分别以与其它装置分离的状态示出。另外,本说明书中,“后段”是指聚烯烃制造系统11中的下游侧。具体而言,在图1中,位于多段气相聚合反应装置15下游侧的流动层型烯烃聚合反应装置17是连接于多段气相聚合反应装置15的后段的聚合反应装置。以下,具体说明各装置。

[0041] (烯烃预聚合反应装置13)

[0042] 烯烃预聚合反应装置13是用于在烯烃聚合用催化剂的存在下使烯烃聚合而形成聚烯烃颗粒的装置。

[0043] 作为烯烃预聚合反应装置13,没有特别限定,例如可列举出浆料聚合反应装置、本体聚合反应装置、搅拌槽式气相聚合反应装置、流化床式气相聚合反应装置。需要说明的是,这些装置可以单独使用1种,也可以组合使用同一种类的多个装置,还可以将不同种类的装置组合使用2个以上。作为本体聚合反应装置,具体而言,例如可列举出文献:日本特公昭41-12916号公报、文献:日本特公昭46-11670号公报、文献:日本特公昭47-42379号公报中记载的搅拌槽型反应装置、环路型反应装置等公知的聚合反应装置。需要说明的是,本体聚合是指:在基本上不存在丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃、环戊烷、环己烷等脂环族烃等非活性溶剂的条件下,以丙烯、丁烯等烯烃单体作为烯烃聚合用催化剂,使烯烃聚合用催化剂分散在聚合溶剂中,在生成的聚合物不会溶解于聚合溶剂的状态下进行聚合的方法。该聚合在聚合溶剂保持为液态、且生成的聚合物不会溶解于聚合溶剂

的温度和压力下进行。此时,聚合温度通常为30~100℃、优选为40~80℃。另外,聚合压力通常为常压~10MPaG、优选为0.5~5MPaG。

[0044] (多段气相聚合反应装置15)

[0045] 本实施方式的多段气相聚合反应装置15是用于对由烯烃预聚合反应装置13生成的聚烯烃颗粒基本上在气相状态下进行烯烃聚合反应的装置。

[0046] 如图2所示,多段气相聚合反应装置15主要具备:沿铅直方向延伸的圆筒部12、设置在圆筒部12内的折流板20、以及设置于圆筒部12内的筒状导流板(缩径部)30。筒状导流板30形成于圆筒部12,越到下方则内径越小,在下端具有气体导入用开口30b。需要说明的是,本说明书中,喷流层型烯烃聚合反应区域25(以下也简称为“反应区域25”)是指由筒状导流板30的内表面(上侧表面)和比筒状导流板30靠上方的圆筒部12的内表面包围而成的区域。更具体而言,喷流层型烯烃聚合反应区域25是由筒状导流板30的内表面(上侧表面)和比筒状导流板30靠上方且比折流板20靠下方的圆筒部12的内表面包围而成的区域。需要说明的是,本说明书中,“形成于圆筒部”是指:不仅包括如上所述形成于圆筒部内的构成,还包括连接于圆筒部而形成的构成。换言之,本实施方式中,导流板可以采用如上所述设置于圆筒部内的构成,或者,也可以采用连接于该圆筒部的下方的构成。

[0047] 本实施方式中,也可以采用为了设置多个喷流层型烯烃聚合反应区域25而在圆筒部12内设有多个折流板20和多个筒状导流板30的多段气相聚合反应装置15。此时,折流板20和筒状导流板30优选沿圆筒部12的轴向交替配置。需要说明的是,此时,喷流层型烯烃聚合反应区域25是指:由比筒状导流板30靠上方且比折流板20靠下方的圆筒部12的内表面包围而成的区域。

[0048] 另外,也可以采用在多段气相聚合反应装置15中不仅设置喷流层型烯烃聚合反应区域25,还设置流动层型烯烃聚合反应区域(未图示)的构成。具体而言,例如可以在圆筒部12内设置分散板(未图示),并在分散板上方设置流动层型烯烃聚合反应区域(未图示)。由此,在圆筒部12内存在喷流层型烯烃聚合反应区域25和流动层型烯烃聚合反应区域。进而,也可以采用通过与具备分散板的圆筒部12组合而将多个喷流层型烯烃聚合反应区域25与多个流动层型烯烃聚合反应区域组合得到的多段气相聚合反应装置15。

[0049] 从喷流层的稳定化的观点出发,圆筒部12的内径优选为5m以下、更优选为3.5m以下。

[0050] 多段气相聚合反应装置15中,从抑制凝胶的观点出发,喷流层型烯烃聚合反应区域25的数量为3个以上、优选为4个以上、更优选为5个以上。

[0051] 各反应区域25内,含烯烃的气体以高速从形成于筒状导流板30的下端30b的气体导入用开口朝向上方流入,从而在反应区域25内形成聚烯烃颗粒的喷流层。折流板20发挥防止喷流的聚烯烃颗粒飞散的作用。由此,能够缩短安全超高区(freeboard zone),实现高的容积效率。

[0052] 折流板20呈上端20a封闭且越向下方则外径越大的圆锥形状,下端20b与圆筒部12的内壁分离。由此,吹起的颗粒撞击于折流板20的内表面,并被捕捉至喷流层的环状结构。另一方面,气体穿过下端20b与圆筒部12的内壁之间而向上方流通。

[0053] 筒状导流板30为越向下方则内径越小的锥形圆筒,上端30a与圆筒部12的内壁接触。由此,气体从下端30b的圆形气体导入用开口向上方流通,而不会从上端30a与圆筒部12

之间流通。

[0054] 作为各反应区域25之间的聚烯烃颗粒的输送,可列举出利用下降管的方法。设置于圆筒部12内的上方的筒状导流板30以将其贯通的方式设有下降管35a,最下段的筒状导流板30设有下降管35b。下降管35a使聚烯烃颗粒从上方的反应区域25向下方的反应区域25降落。下降管35b用于从最下段的反应区域25取出聚烯烃颗粒并向圆筒部12外排出。在该下降管35b上串联配置有2个阀V71、V72,通过将 these 阀逐个开闭,能够将聚烯烃颗粒排出至后续工序。

[0055] 为了在各反应区域25中形成稳定的喷流层,优选的是,筒状导流板30满足以下的条件。即,关于筒状导流板30,筒状导流板30的下端30b的气体导入用开口的开口直径 d_A 与圆筒部12的内径 d_B 的比率(d_A/d_B)优选为0.35以下。另外,图3中的筒状导流板30的倾斜角 α_{30} 、即筒状导流板30的内表面与水平面所成的角优选为存在于圆筒部12内的聚烯烃颗粒的休止角以上,倾斜角 α_{30} 更优选为休止角以上且为聚烯烃颗粒能通过重力而全部自然排出的角度以上。由此,实现了聚烯烃颗粒顺利向下移动。

[0056] 图3中的折流板20的倾斜角 α_{20} 、即折流板20的外表面(下侧表面)与水平面所成的角也优选为存在于圆筒部12内的聚烯烃颗粒的休止角以上。由此,能够充分防止聚烯烃颗粒附着于折流板20。

[0057] 聚烯烃颗粒的休止角例如为 $35\sim 50^\circ$ 左右,倾斜角 α_{30} 和 α_{20} 优选设为 55° 以上。

[0058] 需要说明的是,折流板20和筒状导流板30分别利用未图示的支撑件而被固定于圆筒部12,该支撑件几乎不对气体流动、聚烯烃流动造成影响。作为圆筒部12、折流板20和筒状导流板30的材质,例如可以使用碳钢、SUS304和SUS316L等。需要说明的是,SUS为JIS(日本工业标准)中规定的不锈钢标准。使用包含大量腐蚀成分(例如氯等卤素成分)的催化剂时,优选使用SUS316L。

[0059] 如图2所示,在圆筒部12的下部设有气体供给喷嘴40,气体状的烯烃单体借由线路L30和压缩机54被供给至圆筒部12的下部。另一方面,在圆筒部12的上部设有气体排出喷嘴61。在圆筒部12内上升的气体借由线路L40被排出至外部,根据需要利用设置的旋流器62排出气体中夹带的颗粒。气体经过换热器63、压缩机64、换热器65和气液分离器66的处理后,借由线路L35导入至线路L30内而进行再利用。需要说明的是,在圆筒部12的装置下部,除了气体供给喷嘴40之外,还可以设置能够在操作结束时排出聚烯烃颗粒的排出喷嘴(未图示)。另外,为了减少操作结束时的多段气相聚合反应装置15内的粉体存量,也可以在不会阻碍圆筒部12下部的流动的位置设置倒圆锥形状的内装物(未图示)。

[0060] 另外,圆筒部12设有液体供给喷嘴50,其用于将由气液分离器66分离的液体烯烃从圆筒部12的外部供给至规定的反应区域25内。更具体而言,如图3所示,液体供给喷嘴50配置在从上数起第2段的筒状导流板30的气体导入用开口附近,朝向喷流喷射液体烯烃。该液体供给喷嘴50连接有用于根据需要供应液化烯烃单体的泵和线路L20。另外,图3中,液体供给喷嘴50配置在筒状导流板30的气体导入用开口附近,但该液体供给喷嘴50的位置不限于此,例如,也可以配置在折流板20的下端附近。或者,液体供给喷嘴50也可以以贯通筒状导流板30的侧面的方式设置,使得能够向筒状导流板30的内表面供给液化烯烃单体。

[0061] 进而,圆筒部12的面对筒状导流板30外表面的部分可以设置多个气体排出喷嘴60。更具体而言,如图3所示,气体排出喷嘴60可以设置在面对从上数起第2段的筒状导流板

30的外表面的部分。该气体排出喷嘴60借由线路L41连接于线路L40。利用各个阀等进行控制,使得从气体排出喷嘴60排出的气体量几乎与从液体供给喷嘴50供给的气化的气体量相同。因此,即使在从液体供给喷嘴50向圆筒部12内供给液化烯烃的情况下,圆筒部12内的气体空塔速度也几乎在上下维持恒定。

[0062] 另外,圆筒部12的比最上段的筒状导流板30高的位置处连接线路L5,由烯烃预聚合反应装置13形成的含有烯烃聚合用催化剂固体颗粒的聚烯烃颗粒被供给至最上段的反应区域25。

[0063] 如此操作,本实施方式中,通过烯烃预聚合反应装置13和多段气相聚合反应装置15实现了两阶段的聚合工序。此外,利用烯烃预聚合反应装置13使聚烯烃颗粒聚合并生长,制成粒径优选为500 μm 以上、更优选为700 μm 以上、粒径特别优选为850 μm 以上的较大的聚烯烃颗粒,从而能够在多段气相聚合反应装置15中形成更稳定的喷流层。

[0064] 需要说明的是,本实施方式中,如图1所示,聚烯烃制造系统11采用具备烯烃预聚合反应装置13的构成,但本发明的聚烯烃制造系统也可以采用不具备烯烃预聚合反应装置的构成。此时,借由线路L5将预聚合催化剂或固体催化剂直接供给至多段气相聚合反应装置15,并在多段气相聚合反应装置15内进行烯烃的聚合。

[0065] 另外,本发明的聚烯烃制造系统也可以采用如上所述在一个多段气相聚合反应装置15内具有多个喷流层型烯烃聚合反应区域25的构成,或者,还可以通过连接多个具有一个喷流层型烯烃聚合反应区域的气相聚合反应装置(筒),从而构成聚烯烃制造系统。

[0066] (第一流动层型烯烃聚合反应装置17和第二流动层型烯烃聚合反应装置19)

[0067] 本实施方式的第一流动层型烯烃聚合反应装置17和第二流动层型烯烃聚合反应装置19(参照图1)是如下的装置,即,其用于以气相状态的烯烃单体作为介质,在该介质中使烯烃聚合用催化剂和聚烯烃(以下也有时称为烯烃聚合物)主要利用介质的流动而保持流动状态,同时使气相状态的烯烃单体聚合。

[0068] 本实施方式中,为了促进流化,可以分别在第一流动层型烯烃聚合反应装置17和第二流动层型烯烃聚合反应装置19上辅助地设置搅拌装置(未图示)。

[0069] 第一流动层型烯烃聚合反应装置17和第二流动层型烯烃聚合反应装置19中的聚合温度通常为0~120 $^{\circ}\text{C}$ 、优选为20~100 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为40~100 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,聚合压力只要是烯烃能够在流动层型烯烃聚合反应装置17、19内以气相的形式存在的范围内即可,通常为常压~10MPaG、优选为0.2~8MPaG、更优选为0.5~5MPaG。

[0070] 需要说明的是,本实施方式中,聚烯烃制造系统11采用第一流动层型烯烃聚合反应装置17和第二流动层型烯烃聚合反应装置19这两个装置连接于多段气相聚合反应装置15的后段的构成,由此说明了连接于喷流层型烯烃聚合反应区域25的后段的流动层型烯烃聚合反应区域为2个以上的构成,但本发明的聚烯烃制造系统中,连接于喷流层型烯烃聚合反应区域25的后段的流动层型烯烃聚合反应区域的数量没有特别限定。另外,从也能够稳定地制造共聚单体含量多的丙烯聚合材料等粘合性高的聚烯烃的观点出发,优选在最后段具备流动层型烯烃聚合反应区域,但不限于此。需要说明的是,“最后段”是指:对于聚烯烃制造系统而言,在进行聚烯烃聚合的多个聚合反应区域之中,进行聚合的最后区域,在该区域的后段不存在进行烯烃聚合的区域。

[0071] 例如,在后文详细说明的多相丙烯聚合材料的制造时,从在粘合性高的丙烯共聚

物成分(II)的聚合时能够通过改变烯烃气体的组成而稳定地得到聚合物组成不同的丙烯共聚成分的观点出发,优选的是,通过在多段气相聚合反应装置15的后段设置2个以上的流动层型烯烃聚合反应装置,从而在喷流层型烯烃聚合反应区域25的后段连接2个以上流动层型烯烃聚合反应区域。

[0072] 此时,2个以上流动层型烯烃聚合反应装置的连接方法没有特别限定。因此,例如也可以采用在一个流动层型烯烃聚合反应装置的流动层设置取出配管(未图示),并泵送至另一个流动层型烯烃聚合反应装置的构成。此时,向另一个流动层型烯烃聚合反应装置输送的入口(未图示)可以在流动层之中,也可以在流动层之上。

[0073] 需要说明的是,聚烯烃制造系统可以呈现包括在一个圆筒部中具备多个缩径部的反应器的构成,也可以呈现将一个圆筒部中具备一个缩径部的反应器连结多个而成的构成,还可以呈现将它们组合而成的构成。

[0074] 接着,再次参照图1说明使用本实施方式的聚烯烃制造系统11进行烯烃聚合的聚烯烃的制造方法。

[0075] <聚烯烃的制造方法>

[0076] 本实施方式的聚烯烃的制造方法(以下也简称为“聚烯烃的制造方法”)中,使用聚烯烃制造系统11进行烯烃的聚合,制造聚烯烃。

[0077] 本实施方式的聚烯烃的制造中使用的烯烃的种类没有限定,优选为碳数1~12的 α -烯烃。作为这种烯烃,例如可列举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯等,其中,优选乙烯、丙烯、1-丁烯。

[0078] 另外,本实施方式的聚烯烃的种类没有限定,优选为具有基于选自由碳数1~12的 α -烯烃组成的组中的一种以上烯烃的单体单元的聚烯烃。本实施方式中得到的聚烯烃更优选为具有基于丙烯的单体单元的聚烯烃。此处,“单体单元”是指源自单体的结构单元。需要说明的是,该聚烯烃可以为均聚物,也可以为共聚物。该均聚物具体是指具有基于选自由碳数1~12的 α -烯烃组成的组中的一种烯烃的单体单元的均聚物。另外,作为该共聚物,可列举出具有基于乙烯的单体单元和基于选自由碳数3~12的 α -烯烃组成的组中的一种以上烯烃的单体单元的共聚物、具有基于丙烯的单体单元和基于选自由碳数4~12的 α -烯烃组成的组中的一种以上烯烃的单体单元的共聚物等。作为具有基于乙烯的单体单元和基于选自由碳数3~12的 α -烯烃组成的组中的一种以上烯烃的单体单元的共聚物,例如可列举出乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物、乙烯-4-甲基-1-戊烯共聚物。作为具有基于丙烯的单体单元和基于选自由碳数4~12的 α -烯烃组成的组中的一种以上烯烃的单体单元的共聚物,例如可列举出丙烯-1-丁烯共聚物。本发明中,聚烯烃可以为包含上述均聚物和共聚物的组合物、或者与不同共聚物的组合物。特别是,本发明中,聚烯烃优选为均聚物和共聚物具有基于丙烯的单体单元的、包含均聚物和共聚物的组合物、或者与不同共聚物的组合物,即多相丙烯聚合材料。

[0079] 本发明中,聚烯烃在上述共聚物之中特别优选为具有基于丙烯的单体单元的丙烯共聚物。该丙烯共聚物中的源自丙烯的单体单元的含量例如为50重量%以上且95重量%以下、优选为70重量%以上且95重量%以下、更优选为75重量%以上且90重量%以下(其中,以丙烯共聚物的总重量作为100重量%)。

[0080] 丙烯共聚物中的源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的

至少一种烯烃的单体单元的含量例如为5重量%以上且50重量%以下、优选为5重量%以上且30重量%以下、更优选为10重量%以上且25重量%以下(其中,以丙烯共聚物的总重量作为100重量%)。

[0081] [使用聚烯烃制造系统11制造聚烯烃的方法的详情]

[0082] 本实施方式的聚烯烃的制造方法中,在分段气相聚合反应装置15中,对于聚烯烃颗粒,基本上在气相状态下进行烯烃聚合反应。此时,可以预先在烯烃预聚合反应装置13中使聚烯烃颗粒聚合并生长,并将生长的聚烯烃颗粒供给至分段气相聚合反应装置15。或者,也可以将预聚合催化剂或固体催化剂直接供给至分段气相聚合反应装置15,进行烯烃的聚合。

[0083] 分段气相聚合反应装置15中,可以从分段气相聚合反应装置15的下部连续地供给烯烃和氢气,分别在各反应区域25形成喷流层,控制烯烃和氢气的供给量,使得气体组成和压力保持恒定,从而进行烯烃的均聚。若使用图2具体说明,则将烯烃和氢气从气体供给喷嘴40连续地供给,分别在各反应区域25形成喷流层,从气体排出喷嘴61连续地排出气体。另外,也可以借由线路L41来进行供给至各反应区域25的气体流量的调整。

[0084] 另外,作为分段气相聚合反应装置15中使用的气体,除了烯烃和氢气之外,还可以使用氮气等非活性气体。为了抑制分段气相聚合反应装置15内的聚烯烃颗粒带电,也可以向分段气相聚合反应装置15中添加抗静电剂。

[0085] 另外,使用分段气相聚合反应装置15制造聚丙烯时,聚合温度例如为0~120℃、优选为20~100℃、更优选为40~100℃。

[0086] 另外,使用分段气相聚合反应装置15制造聚丙烯时的聚合压力例如为常压~10MPa、优选为0.2~8MPa、更优选为0.5~5MPa。

[0087] 另外,关于使用分段气相聚合反应装置15制造聚丙烯时的循环气体,为了在反应区域25稳定地形成喷流层,需要以达到文献日本特开2009-161735号公报中记载的最小气体空塔速度 U_{ms} 以上的方式进行供给。另外,通过在分段气相聚合反应装置15上设置分散板(未图示),在分段气相聚合反应装置15中设置流动层型烯烃聚合反应区域(未图示)的情况下,需要以达到文献日本特开2009-161735号公报中记载的最小流化速度 U_{mf} 以上的方式供给气体。

[0088] 另外,反应区域25内的喷流层高度为文献日本特开2009-161735号公报记载的最大喷流层高度 L_{sMAX} 以下,从形成稳定的喷流层的观点出发,该喷流层高度优选高于筒状导流板30。

[0089] 然后,将在分段气相聚合反应装置15内生成的聚丙烯颗粒输送至流动层型烯烃聚合反应装置17,向流动层型烯烃聚合反应装置17中连续供给丙烯、乙烯和氢气,一边以将气体组成和温度、压力保持恒定的方式调整气体供给量,一边在聚丙烯颗粒的存在下进行丙烯与乙烯的共聚。

[0090] 根据本实施方式,将在流动层型烯烃聚合反应装置17内生成的聚烯烃进一步输送至流动层型烯烃聚合反应装置19,在流动层型烯烃聚合反应装置19内进行与流动层型烯烃聚合反应装置17同样的操作,从而获得能够制造不同组成的聚合物材料、能够制造具有更多样组成的聚烯烃的效果。

[0091] 本发明中,作为用于制造聚烯烃的催化剂,可列举出齐格勒-纳塔型催化剂、茂金

属系催化剂等,优选为齐格勒-纳塔型催化剂。作为齐格勒-纳塔型催化剂,例如可列举出使钛化合物接触镁化合物而得到的固体催化剂成分等Ti-Mg系催化剂;包含使钛化合物接触镁化合物而得到的固体催化剂成分、有机铝化合物和根据需要的给电子性化合物等第三成分的催化剂等,优选为含有使钛化合物接触镁化合物而得到的固体催化剂成分、有机铝化合物和根据需要的给电子性化合物等第三成分的催化剂,进一步优选为含有使卤化钛化合物接触镁化合物而得到的固体催化剂成分、有机铝化合物和给电子性化合物的催化剂。作为催化剂,可以使用与少量烯烃接触而进行了预活化的催化剂。

[0092] 接着,作为本实施方式的聚烯烃的制造方法的一个具体例,再次参照图1具体说明使用聚烯烃制造系统11进行烯烃聚合的多相丙烯聚合材料的制造

[0093] <使用聚烯烃制造系统11制造多相丙烯聚合材料的方法>

[0094] 本实施方式的多相丙烯聚合材料的制造方法使用聚烯烃制造系统11进行烯烃的聚合,具体而言,包括如下工序:工序(1),使用多段气相聚合反应装置15使烯烃聚合,得到丙烯均聚物成分(I-1)或丙烯共聚物成分(I-2)或这两种成分;以及工序(2),在由该工序(1)得到的丙烯均聚物成分(I-1)或丙烯共聚物成分(I-2)或这两种成分的存在下,使用流动层型烯烃聚合反应装置17、进而流动层型烯烃聚合反应装置19,使烯烃聚合,得到多相丙烯聚合材料。

[0095] (多相丙烯聚合材料)

[0096] 本实施方式的多相丙烯聚合材料是指:

[0097] (i) 包含丙烯均聚物成分(I-1)和丙烯共聚物成分(II)的丙烯聚合材料;或者

[0098] (ii) 包含丙烯共聚物成分(I-2)和丙烯共聚物成分(II)的丙烯聚合材料;或者

[0099] (iii) 包含丙烯均聚物成分(I-1)和丙烯共聚物成分(I-2)和丙烯共聚物成分(II)的丙烯聚合材料。需要说明的是,“丙烯聚合材料”是指包含源自丙烯的单体单元的聚合物。

[0100] 本实施方式中,丙烯均聚物成分(I-1)是指由源自丙烯的单体单元形成的均聚物成分。

[0101] 另外,丙烯共聚物成分(I-2)和丙烯共聚物成分(II)具体如下。

[0102] 丙烯共聚物成分(I-2):

[0103] 包含源自丙烯的单体单元、以及源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的共聚物成分,源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的含量为0.01重量%以上且不足15重量%、优选为0.01重量%以上且不足12重量%、更优选为3重量%以上且不足10重量%(其中,以丙烯共聚物成分(I-2)的总重量作为100重量%)。

[0104] 丙烯共聚物成分(II):

[0105] 含有源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元、以及源自丙烯的单体单元的共聚物成分,源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的含量为15重量%以上且80重量%以下、优选为20重量%以上且70重量%以下、更优选为25重量%以上且60重量%以下(其中,以丙烯聚合物成分(II)的总重量作为100重量%)。

[0106] 作为丙烯共聚物成分(I-2),例如可列举出丙烯-乙烯共聚物成分、丙烯-1-丁烯共聚物成分、丙烯-1-己烯共聚物成分、丙烯-1-辛烯共聚物成分、丙烯-1-癸烯共聚物成分、丙

烯-乙烯-1-丁烯共聚物成分、丙烯-乙烯-1-己烯共聚物成分、丙烯-乙烯-1-辛烯共聚物成分、丙烯-乙烯-1-癸烯共聚物成分等,优选可列举出丙烯-乙烯共聚物成分、丙烯-1-丁烯共聚物成分、丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物成分。

[0107] 作为本实施方式的多相丙烯聚合材料,例如可列举出(丙烯)-(乙烯-丙烯)多相聚合物材料、(丙烯-乙烯)-(乙烯-丙烯)多相聚合物材料、(丙烯)-(乙烯-丙烯)-(乙烯-丙烯)多相聚合物材料等。

[0108] 本实施方式的多相丙烯聚合材料中,多相丙烯聚合材料中所含的丙烯聚合物成分(II)优选为32重量%以上、更优选为35重量%以上、进一步优选为40重量%以上(其中,以多相丙烯聚合材料的总重量作为100重量%)。

[0109] 本实施方式中,作为丙烯共聚物成分(I-2)或丙烯共聚物成分(II)中使用的碳数为4以上且12以下的 α -烯烃,可列举出1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、2-乙基-1-己烯、2,2,4-三甲基-1-戊烯等,优选为1-丁烯、1-己烯、1-辛烯,更优选为1-丁烯。

[0110] 以下,再次参照图1具体说明本实施方式的多相丙烯聚合材料的制造方法。

[0111] [使用聚烯烃制造系统11制造多相丙烯聚合材料的方法的详情]

[0112] 本实施方式的多相丙烯聚合材料的制造方法使用聚烯烃制造系统11进行烯烃的聚合,包括以下所示的工序(1)和工序(2)。

[0113] 工序(1)

[0114] 工序(1)中,例如可以使用多段气相聚合反应装置15,使烯烃聚合,得到丙烯均聚物成分(I-1)或丙烯共聚物成分(I-2)或这两种成分。

[0115] 丙烯均聚物成分(I-1)例如可以如下得到:从多段气相聚合反应装置15的下部连续供给丙烯和氢气,分别在多段气相聚合反应装置15的各反应区域25形成喷流层,控制丙烯和氢气的供给量,使得气体组成和压力保持恒定,从而得到。

[0116] 另外,丙烯共聚物成分(I-2)例如可以如下得到:从多段气相聚合反应装置15的下部连续供给源自丙烯、选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元和氢气,分别在多段气相聚合反应装置15的各反应区域25形成喷流层,控制上述各物质的供给量,使得气体组成和压力保持恒定,从而得到。

[0117] 需要说明的是,本实施方式的多相丙烯聚合材料的制造方法中,多段气相聚合反应装置15中的聚合温度例如为0~120℃、优选为20~100℃、更优选为40~100℃。

[0118] 另外,多段气相聚合反应装置15中的聚合压力例如为常压~10MPa、优选为0.2~8MPa、更优选为0.5~5MPa。

[0119] 另外,关于使用多段气相聚合反应装置15制造聚丙烯时的循环气体,为了在反应区域25稳定地形成喷流层,需要以达到文献日本特开2009-161735号公报中记载的最小气体空塔速度 U_{ms} 以上的方式进行供给。另外,通过多段气相聚合反应装置15中设置分散板(未图示)而在多段气相聚合反应装置15内设置流动层型烯烃反应区域的情况下,需要以达到文献日本特开2009-161735号公报中记载的最小流化速度 U_{mf} 以上的方式供给气体。

[0120] 另外,多段气相聚合反应装置15中,形成的喷流层为3个以上、优选为4个以上、更优选为5个以上。

[0121] 从抑制凝胶生成的观点出发,多段气相聚合反应装置15的各反应区域25中的颗粒

的平均滞留时间优选为0.1~1.5小时,此外,各反应区域25中的颗粒的平均滞留时间的合计优选为0.3~3.0小时。此处,“颗粒”是指丙烯均聚物成分(I-1)或丙烯共聚物成分(I-2)。此外,“平均滞留时间”是指反应区域内容纳的颗粒的质量(单位:kg)除以从该反应区域中取出的颗粒的质量流量(单位:kg/小时)而得到的值。

[0122] 从抑制凝胶生成的观点出发,在分段气相聚合反应装置15的各反应区域25之中,单位时间的聚合量最多的反应区域的聚合量与单位时间的聚合量最少的反应区域的聚合量之比优选不超过3倍、更优选不超过2倍。

[0123] 工序(2)

[0124] 工序(2)中,例如可以在由工序(1)得到的丙烯均聚物成分(I-1)或丙烯聚合物成分(I-2)或这两种成分的存在下,使用流动层型烯烃聚合反应装置17、进而流动层型烯烃聚合反应装置19,使烯烃聚合,得到多相丙烯聚合材料。此时,所使用的流动层型烯烃聚合反应装置的数量可以为1个,优选为2个以上。

[0125] 本实施方式的多相丙烯聚合材料的制造方法中,流动层型烯烃聚合反应装置17、19中的聚合温度例如为0~120℃、优选为20~100℃、更优选为40~100℃。

[0126] 另外,流动层型烯烃聚合反应装置17、19中的聚合压力例如为常压~10MPa、优选为0.2~8MPa、更优选为0.5~5MPa。

[0127] 另外,关于流动层型烯烃聚合反应装置17、19中的循环气体,需要以日本特开2009-161735号中记载的最小流化速度 U_{mf} 以上的速度供给气体。

[0128] 另外,流动层型烯烃聚合反应装置17、19中采用包括分散板(未图示)的构成时,从该分散板起算的流动层高度优选为塔直径的10倍以下。

[0129] 从抑制凝胶生成的观点出发,工序(2)的各流动层型烯烃聚合反应装置中的颗粒的平均滞留时间优选为0.5小时以上,此外,各流动层型烯烃聚合反应装置中的颗粒的平均滞留时间的合计优选为1.0小时以上、更优选为2.0小时以上。此处,“颗粒”是指多相丙烯聚合材料。此外,“平均滞留时间”是指流动层型烯烃聚合反应装置内容纳的颗粒的质量(单位:kg)除以从该反应区域中取出的颗粒的质量流量(单位:kg/小时)而得到的值。

[0130] 从抑制凝胶生成的观点出发,在各流动层型烯烃聚合反应装置中,单位时间的聚合量最多的流动层型烯烃聚合反应装置的聚合量与单位时间的聚合量最少的流动层型烯烃聚合反应装置的聚合量之比优选不超过3倍、更优选不超过2倍。

[0131] 根据本实施方式的多相丙烯聚合材料的制造方法,通过使用聚烯烃制造系统11,能够防止在所得多相丙烯聚合材料中大量产生凝胶。另外,根据该方法,在分段气相聚合反应装置15内不会产生块状物,因此能够稳定地连续制造多相丙烯聚合材料。

[0132] <总结>

[0133] 如下所述地总结本发明的一个实施方式。

[0134] <1>一种聚烯烃制造系统,其具备:圆筒部,其沿铅直方向延伸;以及,缩径部,其形成于前述圆筒部,越到下方则内径越小,且在下端具有气体导入用开口,所述聚烯烃制造系统具备:喷流层型烯烃聚合反应区域,其被前述缩径部的内表面和比该缩径部靠上方的前述圆筒部的内表面包围,在其内部形成喷流层;以及,流动层型烯烃聚合反应区域,其连接于喷流层型烯烃聚合反应区域的后段,前述喷流层型烯烃聚合反应区域的数量为3个以上。

[0135] <2>根据<1>所述的聚烯烃制造系统,其中,连接于喷流层型烯烃聚合反应区域的

后段的流动层型烯烃聚合反应区域的数量为2个以上。

[0136] <3>根据<1>或<2>所述的聚烯烃制造系统,其中,在最后段具备流动层型烯烃聚合反应区域。

[0137] <4>一种聚烯烃的制造方法,其中,使用<1>~<3>中任一项所述的聚烯烃制造系统,进行烯烃的聚合。

[0138] <5>根据<4>所述的聚烯烃的制造方法,其中,前述聚烯烃为丙烯共聚物,其含有源自丙烯的单体单元、以及源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元,前述丙烯共聚物中含有的前述源自丙烯的单体单元的含量为50重量%以上且95重量%以下,源自选自由前述乙烯和前述碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的含量为5重量%以上且50重量%以下(其中,以前述丙烯共聚物的总重量作为100重量%)。

[0139] <6>一种多相丙烯聚合材料的制造方法,其是使用<1>~<3>中任一项所述的聚烯烃制造系统进行烯烃的聚合从而制造下述多相丙烯聚合材料的方法,所述制造方法包括:工序(1),在前述喷流层型烯烃聚合反应区域中,使烯烃聚合,得到丙烯均聚物成分(I-1)或下述丙烯共聚物成分(I-2)或这两种成分;以及工序(2),在由前述工序(1)得到的丙烯均聚物成分(I-1)或丙烯共聚物成分(I-2)或这两种成分的存在下,使用流动层型烯烃聚合反应区域,使烯烃聚合,得到多相丙烯聚合材料。

[0140] 多相丙烯聚合材料:包含丙烯均聚物成分(I-1)和下述丙烯共聚物成分(II)的丙烯聚合材料、或者包含丙烯共聚物成分(I-2)和下述丙烯共聚物成分(II)的丙烯聚合材料、或者包含丙烯均聚物成分(I-1)和丙烯共聚物成分(I-2)和丙烯共聚物成分(II)的丙烯聚合材料。

[0141] 丙烯共聚物成分(I-2):包含源自丙烯的单体单元、以及源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的共聚物成分,其是源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的含量为0.01重量%以上且不足15重量%(其中,以丙烯共聚物成分(I-2)的总重量作为100重量%)的共聚物成分。

[0142] 丙烯共聚物成分(II):含有源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元、以及源自丙烯的单体单元的共聚物成分,其是源自选自由乙烯和碳数为4以上且12以下的 α -烯烃组成的组中的至少一种烯烃的单体单元的含量为15重量%以上且80重量%以下(其中,以丙烯共聚物成分(II)的总重量作为100重量%)的丙烯共聚物成分。

[0143] <7>根据<6>所述的多相丙烯聚合材料的制造方法,其中,多相丙烯聚合材料中所含的上述丙烯共聚物成分(II)的含量为32重量%以上(其中,以多相丙烯聚合材料的总重量作为100重量%)。

[0144] <附加事项>

[0145] 本发明不限于上述实施方式,可以在权利要求所示的范围内进行各种变更,将不同实施方式中分别公开的技术手段适当组合而得到的实施方式也包括在本发明的保护范围之内。

[0146] 实施例

[0147] 以下的各实施例和各比较例中示出的测定值在如下条件下测定得到。

[0148] (i) 特性粘度(单位:d1/g)

[0149] 以成为规定浓度的方式将聚合物溶解于1,2,3,4-四氢萘溶剂,制备3种试样。各个试样的聚合物浓度设为0.1g/d1、0.2g/d1和0.5g/d1。在温度为135℃的条件下使用乌氏粘度计测定这些试样的比浓粘度。根据“高分子溶液、高分子实验学11”(1982年、共立出版社出版)第491页中记载的计算法,相对于浓度标绘比浓粘度,将浓度外插至零,从而求出特性粘度。

[0150] (ii) 乙烯单元含量(单位:质量%)

[0151] 依照文献:高分子手册(1995年、纪伊国屋书店出版)第619页中记载的IR光谱测定,通过IR光谱法求出乙烯单元含量。需要说明的是,此处所说的“乙烯单元”是指源自乙烯的结构单元。

[0152] (iii) 各聚合工序中的聚合活性(单位:g/g)

[0153] 通过各聚合工序中生成的聚合物的质量(g)除以供给至该聚合工序的固体催化剂成分的质量(g),从而算出聚合活性。

[0154] (iv) 共聚物成分的含量FEP(单位:质量%)

[0155] 共聚物成分的含量FEP(单位:质量%)由下述式算出。式中,Wt表示单位时间的聚合物(均聚物成分和共聚物成分)的总制造量,WEP表示聚合工序(III)中的单位时间的共聚物成分的制造量。

$$[0156] \quad FEP = WEP / Wt \times 100$$

[0157] (v) 各聚合工序中生成的聚合物的特性粘度(单位:d1/g)

[0158] 后述聚合工序(I)中生成的聚合物成分的特性粘度 $[\eta]_{P1}$ 、聚合工序(II)中生成的聚合物成分的特性粘度 $[\eta]_{P2}$ 、聚合工序(III)中生成的共聚物成分的特性粘度 $[\eta]_{EP}$ 由下述式算出。

$$[0159] \quad [\eta]_{P1} = [\eta]_1$$

$$[0160] \quad [\eta]_{P2} = ([\eta]_2 - [\eta]_{P1} \times WP1 / (WP1 + WP2)) \times (WP1 + WP2) / WP2$$

$$[0161] \quad [\eta]_{EP} = ([\eta]_3 - [\eta]_{P1} \times WP1 / 100 - [\eta]_{P2} \times WP2 / 100) \times 100 / WEP$$

[0162] $[\eta]_1$: 聚合工序(I)的聚合物的特性粘度(d1/g)

[0163] $[\eta]_2$: 聚合工序(II)后的聚合物的特性粘度(d1/g)

[0164] $[\eta]_3$: 聚合工序(III)后的聚合物的特性粘度(d1/g)

[0165] WP1: 聚合工序(I)中的聚合物制造量(kg/小时)

[0166] WP2: 聚合工序(II)中的聚合物制造量(kg/小时)

[0167] (vi) 各聚合工序中生成的聚合物成分的乙烯单元含量(单位:质量%)

[0168] 通过聚合工序(III)生成的聚合物成分中的乙烯单元含量EEP(单位:质量%)由下述式算出。

$$[0169] \quad EEP = E3 \times 100 / FEP$$

[0170] E3: 聚合工序(III)后的聚合物的乙烯单元含量(单位:质量%)

[0171] (vii) 鱼眼数(单位:个/100cm²)

[0172] 向具备螺杆直径20mm ϕ 的单螺杆挤出机的T模薄膜加工机(田边塑料机械株式会社制造、T模宽度:100mm)中供给聚合物,在温度210℃的条件下制作厚度50 μ m的片。将所得

片载置在扫描仪(精工爱普生株式会社制造、商品名:GT-9600、分辨率为1600dpi)的原稿台上。然后,以HANSA硬铬铁型板(商品名、近江屋写真用品株式会社制造)的镜面处理面朝向片侧的方式将该铁型板载置在片上。将扫描仪的分辨率设定为900dpi、各像素的灰度设定为8bit,将片的图像以黑白图像的形式导入至电脑中,以位图形式保存。使用图像分析软件(Asahi Kasei Engineering Corporation.制造、商品名:A像君(日文:A像くん;注册商标))将该图像二值化。鱼眼被识别成比周围亮的部分。鱼眼的形状为不规则形状,因此将具有与鱼眼为相同面积的圆的直径作为鱼眼的尺寸,测定直径200 μm 以上的鱼眼的数量。鱼眼数设为每100 cm^2 片上的数量。

[0173] 操作性的评价如下所述地实施。

[0174] 操作性○:在气相聚合反应器内,没有产生块状物,能够稳定地连续制造。

[0175] 操作性×:气相聚合反应器内的颗粒的流动不良加剧,从反应器取出发生不良,反应器内产生块,无法稳定地操作。

[0176] (实施例1)

[0177] [烯烃聚合用催化剂(固体催化剂)的制备]

[0178] (1) 烯烃聚合用固体催化剂成分的合成

[0179] 工序(1-1A):将具备搅拌机、滴液漏斗、温度计的100mL烧瓶用氮气置换后,向该烧瓶中投入甲苯36.0mL、四氯化钛22.5mL并搅拌。使烧瓶内的温度为0 $^{\circ}\text{C}$ 后,在相同温度下每隔30分钟投入4次乙醇镁1.88g,然后,在0 $^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌1.5小时。接着,将2-乙氧基甲基-3,3-二甲基丁酸乙酯0.60mL投入至烧瓶内后,将烧瓶内的温度升温至10 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,在相同温度下搅拌2小时,投入甲苯9.8mL。接着,将烧瓶内的温度以1.2K/分钟的速度升温,在60 $^{\circ}\text{C}$ 的时刻向烧瓶内投入2-乙氧基甲基-3,3-二甲基丁酸乙酯3.15mL,升温至110 $^{\circ}\text{C}$ 。在相同温度下将投入至烧瓶内的成分搅拌3小时。将所得的混合物固液分离,得到固体。将该固体在100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下用甲苯56.3mL清洗3次。

[0180] 工序(1-1B):向清洗后的固体中投入甲苯38.3mL,形成浆料。向该浆料中投入四氯化钛15.0mL、2-乙氧基甲基-3,3-二甲基丁酸乙酯0.75mL,形成混合物,在110 $^{\circ}\text{C}$ 条件下将混合物搅拌1小时。然后,将经过搅拌的混合物固液分离,将该固体在60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下用甲苯56.3mL清洗3次,进一步在室温下用己烷56.3mL清洗3次,将清洗后的固体减压干燥,得到烯烃聚合用固体催化剂成分。对于该固体催化剂成分,钛原子含量为2.53重量%,乙氧基含量为0.44重量%,内部给电子体含量为13.7重量%,此外,基于激光衍射散射法的中值粒径为59.5 μm 。

[0181] [预聚合]

[0182] 在内容积3L的带搅拌机的SUS制反应釜中容纳经过充分脱水和脱气处理的正己烷1.3L、三乙基铝26毫摩尔、叔丁基正丙基甲氧基硅烷2.6毫摩尔。向其中添加上述固体催化剂成分10g,一边将反应釜内的温度保持在约10 $^{\circ}\text{C}$ 一边用约30分钟连续地供给丙烯10g,进行预聚合。然后,将预聚合浆料输送至内容积150L的带搅拌机的SUS316L制反应釜,加入液态丁烷100L,制成预聚合催化剂成分的浆料。

[0183] [聚合工序I(使用烯烃预聚合反应装置的丙烯均聚)]

[0184] 将带搅拌机的SUS304制Bessel型的浆料聚合反应器用作烯烃预聚合反应装置,进行丙烯的均聚。即,将丙烯、氢气、三乙基铝、叔丁基正丙基二甲氧基硅烷和预聚合催化剂成

分的浆料连续供给至反应器,进行聚合反应。反应条件如下所述。

[0185] 聚合温度:50℃、

[0186] 搅拌速度:150rpm、

[0187] 反应器的液位:18L、

[0188] 丙烯的供给量:18kg/小时、

[0189] 氢气的供给量:36NL/小时、

[0190] 三乙基铝的供给量:32.4毫摩尔/小时、

[0191] 叔丁基正丙基二甲氧基硅烷的供给量:0.64毫摩尔/小时、

[0192] 预聚合催化剂成分的浆料的供给量(聚合催化剂成分换算):0.49g/小时、

[0193] 聚合压力:2.6MPa(表压)。

[0194] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.38小时,排出的聚丙烯颗粒为0.44kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为912g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.99dl/g。

[0195] [聚合工序II(利用多段气相聚合反应装置的丙烯均聚(气相聚合))]

[0196] 准备在铅直方向上具有6段反应区域、其中最上段为流动层、其余5段为喷流层的多段气相聚合反应器作为多段气相聚合反应装置。

[0197] 将包含聚丙烯颗粒和液态丙烯的浆料在不使其失活的条件下从前段的浆料聚合反应器连续供给至上述多段气相聚合反应器的最上段的流动层。

[0198] 多段气相聚合反应器内的聚丙烯颗粒的段间输送以双阀方式进行。该输送方法是:用1英寸尺寸的配管将上段的反应区域与下段的反应区域连接,在配管上设置两个开闭阀,在下侧的阀关闭的状态下开启上侧的阀,从上段的反应区域使粉末存积在阀之间,然后,关闭上侧的阀之后打开下侧的阀,从而将聚丙烯颗粒输送至下段的反应区域。

[0199] 从上述构成的多段气相聚合反应器的下部连续供给丙烯和氢气。由此,分别在各反应区域形成流动层或喷流层,一边以气体组成和压力保持恒定的方式控制丙烯和氢气的供给量并吹扫过量气体,一边进一步进行丙烯的均聚。反应条件如下所述。

[0200] 聚合温度:70℃、

[0201] 聚合压力:2.0MPa(表压)、

[0202] 循环气体风量:27m³/小时、

[0203] 聚丙烯颗粒的保持量:第1段(流动层)3.1kg

[0204] 第2段(喷流层)6.9kg

[0205] 第3段(喷流层)6.7kg

[0206] 第4段(喷流层)5.5kg

[0207] 第5段(喷流层)6.1kg

[0208] 第6段(喷流层)6.5kg

[0209] 该反应器中,平均停留时间为3.4小时,反应器内气体的浓度比(氢气/(氢气+丙烯))为6.8摩尔%,排出的聚合物颗粒为16.3kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为32586g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为1.01dl/g。

[0210] [聚合工序III(利用流动层型烯烃聚合反应装置的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0211] 将前段的多段气相聚合反应器中排出的聚丙烯颗粒连续供给至作为流动层型烯

烃聚合反应装置的流动层型反应器。流动层型反应器具备气体分散板,从前段的多段气相聚合反应器向流动层型反应器输送聚丙烯颗粒的输送方法以上述双阀方式进行。

[0212] 向上述构成的流动层型反应器中连续供给丙烯、乙烯和氢气,一边以气体组成和压力保持恒定的方式调整气体供给量并吹扫过量气体,一边在聚丙烯颗粒的存在下进行丙烯与乙烯的共聚。反应条件如下所述。

[0213] 聚合温度:70℃、

[0214] 聚合压力:2.0MPa(表压)、

[0215] 循环气体风量:44m³/小时、

[0216] 聚合物颗粒保持量:17kg。

[0217] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为0.71小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为40.6摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为2.2摩尔%。排出的聚合物颗粒为24.0kg/小时,能够稳定地制造。该聚合工序中的聚合活性为15772g/g。所得的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为2.67dl/g,含量为32.0质量%,乙烯单元含量为43.5质量%。将结果示于表1。另外,最终得到的聚合物的乙烯单元含量为13.9质量%。将这些结果示于表1。

[0218] (实施例2)

[0219] [预聚合]

[0220] 通过与实施例1同样的方法实施预聚合。

[0221] [聚合工序I(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0222] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与实施例1的聚合工序I同样地操作,进行丙烯的均聚。

[0223] 三乙基铝的供给量:31.4毫摩尔/小时、

[0224] 叔丁基正丙基二甲氧基硅烷的供给量:0.61毫摩尔/小时、

[0225] 预聚合催化剂成分的浆料的供给量(聚合催化剂成分换算):0.53g/小时、

[0226] 聚合压力:2.7MPa(表压)。

[0227] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.37小时,排出的聚丙烯颗粒为0.48kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为895g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.99dl/g。

[0228] [聚合工序II(利用多段气相聚合反应器的丙烯均聚(气相聚合))]

[0229] 使用与实施例1的聚合工序II中使用的多段气相聚合反应器同样的多段气相聚合反应器,除了以下的反应条件之外,通过与实施例1同样的方法进一步进行丙烯的均聚。

[0230] 聚丙烯颗粒的保持量:第1段(流动层)3.1kg

[0231] 第2段(喷流层)7.3kg

[0232] 第3段(喷流层)7.5kg

[0233] 第4段(喷流层)6.0kg

[0234] 第5段(喷流层)6.8kg

[0235] 第6段(喷流层)6.5kg

[0236] 该反应器中,平均停留时间为3.6小时,反应器内气体的浓度比(氢气/(氢气+丙烯))为7.0摩尔%,排出的聚合物颗粒为16.5kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为30040g/

g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为1.02dl/g。

[0237] [聚合工序III(利用流动层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0238] 使用与实施例1的聚合工序III中使用的流动层型反应器同样的流动层型反应器,通过与实施例1同样的方法进行丙烯与乙烯的共聚。

[0239] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为0.78小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为39.4摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为2.0摩尔%。排出的聚合物颗粒为26.6kg/小时,能够稳定地制造。该聚合工序中的聚合活性为48141g/g。所得的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为2.88dl/g,含量为37.6质量%,乙烯单元含量为43.9质量%。另外,最终得到的聚合物的乙烯单元含量为16.5质量%。将这些结果示于表1。

[0240] (实施例3)

[0241] [预聚合]

[0242] 在内容积3L的带搅拌机的SUS制反应釜中容纳经过充分脱水和脱气处理的正己烷1.0L、三乙基铝20毫摩尔、叔丁基正丙基二甲氧基硅烷2.0毫摩尔。向其中添加实施例1中记载的固体催化剂成分7g,一边将反应釜内的温度保持在约10℃一边用约30分钟连续供给丙烯7g,进行预聚合。然后,将预聚合浆料输送至内容积150L的带搅拌机的SUS316L制反应釜,加入液态丁烷100L,制成预聚合催化剂成分的浆料。

[0243] [聚合工序I(使用浆料聚合反应器的丙烯-乙烯共聚)]

[0244] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与实施例1的聚合工序I同样地操作,进行丙烯与乙烯的共聚。

[0245] 丙烯的供给量:30kg/小时、

[0246] 乙烯的供给量:0.045kg/小时、

[0247] 氢气的供给量:5.4NL/小时、

[0248] 三乙基铝的供给量:17.9毫摩尔/小时、

[0249] 叔丁基正丙基二甲氧基硅烷的供给量:3.58毫摩尔/小时、

[0250] 预聚合催化剂成分的浆料的供给量(聚合催化剂成分换算):0.35g/小时、

[0251] 聚合压力:3.0MPa(表压)。

[0252] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.24小时,排出的聚丙烯颗粒为0.48kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为1377g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为2.13dl/g,乙烯单元含量为1.3质量%。

[0253] [聚合工序II(利用多段气相聚合反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0254] 使用与实施例1的聚合工序II中使用的多段气相聚合反应器同样的多段气相聚合反应器,除了以下的反应条件之外,通过与实施例1同样的方法进行丙烯与乙烯的共聚。

[0255] 聚合温度:57℃、

[0256] 聚合压力:1.7MPa(表压)、

[0257] 循环气体风量:32m³/小时、

[0258] 聚丙烯颗粒的保持量:第1段(流动层)3.0kg

[0259] 第2段(喷流层)6.3kg

[0260] 第3段(喷流层)7.1kg

[0261] 第4段(喷流层) 6.0kg

[0262] 第5段(喷流层) 5.8kg

[0263] 第6段(喷流层) 6.1kg

[0264] 该反应器中,平均停留时间为5.5小时,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为4.16摩尔%, (氢气/(氢气+丙烯))为1.1摩尔%,排出的聚合物颗粒为9.7kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为26139g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为2.26dl/g,乙烯单元含量为5.7质量%。

[0265] [聚合工序III-1(利用流动层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0266] 使用与实施例1的聚合工序III中使用的流动层型反应器同样的流动层型反应器,除了以下条件之外,通过与实施例1的聚合工序III同样的方法进行丙烯与乙烯的共聚。

[0267] 聚合压力:1.7MPa(表压)

[0268] 聚合物颗粒保持量:34kg

[0269] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为1.7小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为21.8摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为1.4摩尔%。排出的聚合物颗粒为10.3kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为29334g/g。

[0270] [聚合工序III-2(利用流动层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0271] 将从聚合工序III-1的流动层型反应器排出的聚丙烯颗粒进一步连续供给至后段的流动层型反应器。聚合工序III-2的流动层型反应器与聚合工序III-1的流动层型反应器同样地具备气体分散板,从聚合工序III-1的流动层型反应器向聚合工序III-2的流动层型反应器输送聚丙烯颗粒的输送方法以双阀方式进行。

[0272] 除了以下条件之外,通过与实施例1的聚合工序III同样的方法进行丙烯与乙烯的共聚。

[0273] 聚合温度:70℃、

[0274] 聚合压力:1.6MPa(表压)、

[0275] 循环气体风量:44m³/小时、

[0276] 聚合物颗粒保持量:14kg。

[0277] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为0.59小时。另外,将反应器内的气体浓度比调整为与聚合工序III-1同样的值。排出的聚合物颗粒为24.0kg/小时,能够稳定地制造。该聚合工序中的聚合活性为11371g/g。所得的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为2.93dl/g,含量为65.8质量%,乙烯单元含量为23.8质量%。另外,最终得到的聚合物的乙烯单元含量为17.6质量%。将这些结果示于表2。

[0278] (实施例4)

[0279] [预聚合]

[0280] 在内容积3L的带搅拌机的SUS制反应釜中容纳经过充分脱水和脱气处理的正己烷1.3L、三乙基铝26毫摩尔、叔丁基正丙基二甲氧基硅烷2.6毫摩尔。向其中添加实施例1的固体催化剂成分10g,一边将反应釜内的温度保持在约10℃一边用约30分钟连续地供给丙烯10g,进行预聚合。然后,将预聚合浆料输送至内容积150L的带搅拌机的SUS316L制反应釜,加入液态丁烷100L,制成预聚合催化剂成分的浆料。

[0281] [聚合工序I(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0282] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与实施例1的聚合工序I同样地操作,进行丙烯的均聚。

[0283] 氢气的供给量:36NL/小时、

[0284] 三乙基铝的供给量:33.6毫摩尔/小时、

[0285] 叔丁基正丙基二甲氧基硅烷的供给量:0.67毫摩尔/小时、

[0286] 预聚合催化剂成分的浆料的供给量(聚合催化剂成分换算):0.47g/小时、

[0287] 聚合压力:2.6MPa(表压)。

[0288] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.38小时,排出的聚丙烯颗粒为0.75kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为1575g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为1.00dl/g。

[0289] [聚合工序II(利用多段气相聚合反应器的丙烯均聚(气相聚合))]

[0290] 使用与实施例1的聚合工序II中使用的多段气相聚合反应器同样的多段气相聚合反应器,除了以下的反应条件之外,通过与实施例1同样的方法进行丙烯均聚。

[0291] 聚合温度:70℃、

[0292] 聚合压力:2.0MPa(表压)、

[0293] 循环气体风量:27m³/小时、

[0294] 聚丙烯颗粒的保持量:第1段(流动层)2.9kg

[0295] 第2段(喷流层)5.6kg

[0296] 第3段(喷流层)5.2kg

[0297] 第4段(喷流层)4.9kg

[0298] 第5段(喷流层)5.3kg

[0299] 第6段(喷流层)5.9kg

[0300] 该反应器中,平均停留时间为3.4小时,反应器内气体的浓度比(氢气/(氢气+丙烯))为6.8摩尔%,排出的聚合物颗粒为15.1kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为30197g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为1.00dl/g。

[0301] [聚合工序III-1(利用流动层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0302] 使用与实施例1的聚合工序III中使用的流动层型反应器同样的流动层型反应器,除了以下条件之外,通过与实施例1的聚合工序III同样的方法进行丙烯与乙烯的共聚。

[0303] 聚合温度:70℃、

[0304] 聚合压力:2.0MPa(表压)、

[0305] 循环气体风量:44m³/小时、

[0306] 聚合物颗粒保持量:27.5kg。

[0307] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为1.0小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为41.5摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为2.3摩尔%。排出的聚合物颗粒为26.6kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为24325g/g。由聚合工序III-1得到的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为2.71dl/g,乙烯单元含量为43.4质量%。将结果示于表3。

[0308] [聚合工序III-2(利用流动层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0309] 除了以下条件之外,使用与实施例3的聚合工序III-2同样的流动层型反应器,通

过同样的方法进行丙烯与乙烯的共聚。

[0310] 聚合压力:1.9MPa(表压)

[0311] 聚合物颗粒保持量:14.9kg

[0312] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为0.49小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为32.0摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为1.9摩尔%。

[0313] 排出的聚合物颗粒为30.6kg/小时,能够稳定地制造。该聚合工序中的聚合活性为8460g/g。由聚合工序III-2得到的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为3.10dl/g,乙烯单元含量为33.6质量%。另外,聚合工序III在总体中所占的聚合比例为52.4重量%,其明细为:聚合工序III-1为36.5重量%、聚合工序III-2为15.9重量%。另外,最终得到的聚合物的乙烯含量为21.2质量%。将这些结果示于表3。

[0314] (实施例5)

[0315] [预聚合]

[0316] 在内容积3L的带搅拌机的SUS制反应釜中容纳经过充分脱水和脱气处理的正己烷1.1L、三乙基铝22毫摩尔、叔丁基正丙基二甲氧基硅烷2.2毫摩尔。向其中添加实施例1中记载的固体催化剂成分5.5g,一边将反应釜内的温度保持在约10℃一边用约30分钟连续供给丙烯27.5g,进行预聚合。然后,将预聚合浆料输送至内容积150L的带搅拌机的SUS316L制反应釜,加入液态丁烷100L,制成预聚合催化剂成分的浆料。

[0317] [聚合工序I(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0318] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与实施例1的聚合工序I同样地操作,进行丙烯的均聚。

[0319] 氢气的供给量:59NL/小时、

[0320] 三乙基铝的供给量:24.1毫摩尔/小时、

[0321] 叔丁基正丙基二甲氧基硅烷的供给量:4.8毫摩尔/小时、

[0322] 预聚合催化剂成分的浆料的供给量(聚合催化剂成分换算):0.30g/小时、

[0323] 聚合压力:2.7MPa(表压)。

[0324] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.37小时,排出的聚丙烯颗粒为0.43kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为1436g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.84dl/g。

[0325] [聚合工序II(利用多段气相聚合反应器的丙烯均聚(气相聚合))]

[0326] 使用与实施例1的聚合工序II中使用的多段气相聚合反应器同样的多段气相聚合反应器,除了以下的反应条件之外,通过与实施例1同样的方法进一步进行丙烯均聚。

[0327] 聚合温度:70℃、

[0328] 聚合压力:2.0MPa(表压)、

[0329] 循环气体风量:27m³/小时、

[0330] 聚丙烯颗粒的保持量:第1段(流动层)2.9kg

[0331] 第2段(喷流层)5.9kg

[0332] 第3段(喷流层)5.2kg

[0333] 第4段(喷流层)4.9kg

[0334] 第5段(喷流层)5.3kg

[0335] 第6段(喷流层) 5.9kg

[0336] 该反应器中,平均停留时间为5.4小时,反应器内气体的浓度比(氢气/(氢气+丙烯))为12.3摩尔%,排出的聚合物颗粒为7.74kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为24278g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.85dl/g。将结果示于表3。

[0337] [聚合工序III-1(利用流动层型烯烃聚合反应装置的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0338] 准备通过在铅直方向上设置两个分散板而具有2段反应区域的流动层型反应器作为流动层型烯烃聚合反应装置。

[0339] 与实施例1的聚合工序III同样地以双阀方式将聚丙烯颗粒从前段的多段气相聚合反应器输送至上述流动层型反应器的上段的反应区域。另外,从流动层型反应器的上段流动层向下段流动层的聚丙烯颗粒输送也使用双阀方式。

[0340] 从上述构成的多段气相聚合反应器的下部连续供给丙烯、乙烯和氢气。由此,在各反应区域形成流动层,一边以气体组成和压力保持恒定的方式控制丙烯、乙烯和氢气的供给量并吹扫过量气体,一边进一步进行丙烯与乙烯的共聚。反应条件如下所述。

[0341] 聚合温度:70℃、

[0342] 聚合压力:2.0MPa(表压)、

[0343] 循环气体风量:37m³/小时、

[0344] 聚丙烯颗粒的保持量:第1段(喷流层)8.9kg

[0345] 第2段(喷流层)9.0kg

[0346] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为1.9小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为24.7摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为3.7摩尔%。排出的聚合物颗粒为10kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为7641g/g。

[0347] 由聚合工序III-1得到的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为2.21dl/g,乙烯单元含量为43.5质量%。将结果示于表3。

[0348] [聚合工序III-2(利用流动层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0349] 除了以下条件之外,使用与实施例3的聚合工序III-2同样的流动层型反应器,通过同样的方法进行丙烯与乙烯的共聚。

[0350] 聚合压力:1.9MPa(表压)、

[0351] 循环气体风量:40m³/小时、

[0352] 聚合物颗粒保持量:13kg。

[0353] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为1.2小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为13.4摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为0.11摩尔%。

[0354] 排出的聚合物颗粒为10.6kg/小时,能够稳定地制造。该聚合工序中的聚合活性为1861g/g。由聚合工序III-2得到的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为4.99dl/g,乙烯单元含量为23.7质量%。另外,聚合工序III在总体中所占的聚合比例为27.2重量%,其明细为:聚合工序III-1为21.5重量%、聚合工序III-2为5.8重量%。另外,最终得到的聚合物的乙烯含量为10.7质量%。将这些结果示于表3。

[0355] (比较例1)

[0356] [固体催化剂的制备]

[0357] 将内容积200L的带搅拌机的SUS制反应容器用氮气置换后,投入己烷80L、四丁氧基钛6.55摩尔、邻苯二甲酸二异丁酯2.8摩尔和四丁氧基硅烷98.9摩尔并制成均匀溶液。接着,一边将反应容器内的温度保持在5℃,一边用5小时缓慢滴加浓度为2.1摩尔/L的丁基氯化镁的二异丁醚溶液51L。滴加结束后在室温下进一步搅拌1小时,然后在室温下固液分离,用甲苯70L重复清洗3次。接着,以浆料浓度成为0.6kg/L的方式去除甲苯后,加入正丁醚8.9摩尔与四氯化钛274摩尔的混合液,然后进一步加入邻苯二甲酰氯20.8摩尔,在110℃条件下进行3小时反应。反应结束后,用95℃的甲苯进行2次清洗。接着,将浆料浓度调整为0.6kg/L后,加入邻苯二甲酸二异丁酯3.13摩尔、正二丁醚8.9摩尔和四氯化钛137摩尔,在105℃条件下进行1小时反应。反应结束后,在相同温度下固液分离后,用95℃的甲苯90L进行2次清洗。接着,将浆料浓度调整为0.6kg/L后,加入正二丁醚8.9摩尔和四氯化钛137摩尔,在95℃条件下进行1小时反应。反应结束后,在相同温度下固液分离,在相同温度下用甲苯90L进行3次清洗。接着,将浆料浓度调整为0.6kg/L后,加入正二丁醚8.9摩尔和四氯化钛137摩尔,在95℃条件下进行1小时反应。反应结束后,在相同温度下固液分离,在相同温度下用甲苯90L进行3次清洗后,进一步用己烷90L清洗3次,然后减压干燥,得到固体催化剂成分11.0kg。固体催化剂成分含有钛原子1.89重量%、镁原子20重量%、邻苯二甲酸酯8.6重量%、乙氧基0.05重量%、丁氧基0.21重量%,具有无微粉的良好颗粒性状。

[0358] [预聚合]

[0359] 在内容积3L的带搅拌机的SUS制反应釜中容纳经过充分脱水和脱气处理的正己烷1.5L、三乙基铝37.5毫摩尔、环己基乙基二甲氧基硅烷3.75毫摩尔。向其中添加上述固体催化剂成分15g,一边将反应釜内的温度保持在约10℃一边用约30分钟连续供给丙烯15g,进行预聚合。然后,将预聚合浆料输送至内容积150L的带搅拌机的SUS316L制反应釜,加入液态丁烷100L,制成预聚合催化剂成分的浆料。

[0360] [聚合工序I(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0361] 使用内容积42L的带搅拌机的SUS304制Bessel型的浆料聚合反应器,进行丙烯的均聚。即,将丙烯、氢气、三乙基铝、环己基乙基二甲氧基硅烷和预聚合催化剂成分的浆料连续供给至反应器,进行聚合反应。反应条件如下所述。

[0362] 聚合温度:70℃、

[0363] 搅拌速度:150rpm、

[0364] 反应器的液位:18L、

[0365] 丙烯的供给量:25kg/小时、

[0366] 氢气的供给量:215NL/小时、

[0367] 三乙基铝的供给量:35.1毫摩尔/小时、

[0368] 环己基乙基二甲氧基硅烷的供给量:5.3毫摩尔/小时、

[0369] 预聚合催化剂成分的浆料的供给量(聚合催化剂成分换算):0.57g/小时、

[0370] 聚合压力:4.1MPa(表压)。

[0371] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.79小时,排出的聚丙烯颗粒为4.93kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为8710g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.97dl/g。

[0372] [聚合工序II(利用喷流层型反应器的丙烯均聚(气相聚合))]

[0373] 准备在铅直方向上具有2段反应区域的喷流层型反应器。筒状导流板和折流板的材质采用SUS304(表面经过抛光#300精加工),除此之外的构件的材质采用SUS316(表面经过抛光#300精加工)。该反应器是改造带搅拌机的流动层型反应器而得到的。即,拆掉反应器内的搅拌机和分散板,代替这些构件,将由筒状导流板和折流板组成的组合在铅直方向上沿同轴配置2段,从而得到。需要说明的是,作为筒状导流板和折流板,使用与实施例3中使用的构件同样的形状和尺寸的构件。

[0374] 将包含聚丙烯颗粒和液态丙烯的浆料间歇地分数次从前段的浆料聚合反应器供给至喷流层型反应器的上段的反应区域。需要说明的是,浆料聚合反应器与喷流层型反应器通过配管连通,利用配置于该配管的开闭阀来调节供给至喷流层型反应器的浆料量。

[0375] 从上述构成的喷流层型反应器的下部连续供给丙烯和氢气。由此,分别在上段和下段的反应区域形成喷流层,一边以压力保持恒定的方式吹扫过量气体一边进一步进行丙烯的均聚。反应条件如下所述。

[0376] 聚合温度:70℃、

[0377] 聚合压力:1.8MPa(表压)、

[0378] 循环气体风量:140m³/小时、

[0379] 丙烯的供给量:20kg/小时、

[0380] 氢气的供给量:1360NL/小时、

[0381] 聚丙烯颗粒的保持量:57kg(上段:28.5kg,下段:28.5kg)。

[0382] 该反应装置中,浆料的平均停留时间为4.2小时,排出的聚丙烯颗粒为13.6kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为15300g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.97dl/g。

[0383] [聚合工序III(利用流动层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0384] 将从前段的喷流层型反应器排出的聚丙烯颗粒连续供给至流动层型反应器。该流动层型反应器为SUS316L制,具备气体分散板和搅拌机。

[0385] 向上述构成的流动层型反应器中连续供给丙烯、乙烯和氢气,一边以压力保持恒定的方式吹扫过量气体,一边在聚丙烯颗粒的存在下进行丙烯与乙烯的共聚。反应条件如下所述。

[0386] 聚合温度:70℃、

[0387] 聚合压力:1.4MPa(表压)、

[0388] 循环气体风量:140m³/小时、

[0389] 丙烯的供给量:34kg/小时、

[0390] 乙烯的供给量:7.3kg/小时、

[0391] 氢气的供给量:49NL/小时、

[0392] 聚合物颗粒保持量:55kg。

[0393] 该反应装置中,聚合物颗粒的平均停留时间为3.6小时。排出的聚合物颗粒为19.7kg/小时,能够稳定地制造。另外,该聚合工序中的聚合活性为10800g/g。另外,所得的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为4.30dl/g,含量为30.9质量%,乙烯单元含量为32质量%。另外,最终得到的聚合物的乙烯含量为10质量%。将这些结果示于表1。

[0394] (比较例2)

[0395] [预聚合]

[0396] 在内容积3L的带搅拌机的SUS制反应釜中容纳经过充分脱水和脱气处理的正己烷1.5L、三乙基铝30毫摩尔、环己基乙基二甲氧基硅烷3.9毫摩尔。向其中添加与比较例1中使用的固体催化剂成分同样的固体催化剂成分13.3g,一边将反应釜内的温度保持在约10℃一边用约30分钟连续供给丙烯26.6g,进行预聚合。然后,将预聚合浆料输送至内容积150L的带搅拌机的SUS316L制反应釜,加入液态丁烷100L,制成预聚合催化剂成分的浆料。

[0397] [聚合工序I-1(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0398] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与比较例1的聚合工序I同样地操作,进行丙烯的均聚。

[0399] 聚合温度:75℃、

[0400] 丙烯的供给量:20kg/小时、

[0401] 氢气的供给量:205NL/小时、

[0402] 三乙基铝的供给量:40.5毫摩尔/小时、

[0403] 环己基乙基二甲氧基硅烷的供给量:6.08毫摩尔/小时、

[0404] 预聚合催化剂成分的浆料的供给量(聚合催化剂成分换算):0.56g/小时、

[0405] 聚合压力:4.41MPa(表压)。

[0406] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.33小时,排出的聚丙烯颗粒为2.45kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为4352g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.93dl/g。

[0407] [聚合工序I-2(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0408] 将从前段的反应器排出的浆料直接供给至内容积163L的带搅拌机的SUS304制Bessel型的浆料聚合反应器,继续进行丙烯的均聚。反应条件如下所述。

[0409] 聚合温度:75℃、

[0410] 搅拌速度:150rpm、

[0411] 反应器的液位:44L、

[0412] 丙烯的供给量:11kg/小时、

[0413] 氢气的供给量:105NL/小时、

[0414] 聚合压力:4.0MPa(表压)。

[0415] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.57小时,排出的聚丙烯颗粒为5.9kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为6133g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.93dl/g。

[0416] [聚合工序I-3(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0417] 向与聚合工序I-2中使用的浆料聚合反应器同样构成的反应器中供给经由上述聚合工序I-2得到的聚丙烯颗粒。除了在下述项目中变更反应条件之外,与上述聚合工序I-2同样地操作,继续进行丙烯的均聚。

[0418] 聚合温度:70℃、

[0419] 丙烯的供给量:6kg/小时、

[0420] 氢气的供给量:35NL/小时、

[0421] 聚合压力:3.8MPa(表压)。

[0422] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.51小时,排出的聚丙烯颗粒为8.1kg/小时。

该聚合工序中的聚合活性为3813g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.93dl/g。

[0423] [聚合工序II(利用流动层型反应器的丙烯均聚(气相聚合))]

[0424] 将从前段的浆料聚合反应器排出的浆料直接供给至流动层型反应器,继续进行丙烯的均聚。

[0425] 向上述构成的流动层型反应器中连续供给丙烯和氢气,一边以气体组成和压力保持恒定的方式调整气体供给量并吹扫过量气体,一边聚丙烯颗粒的存在下进行丙烯的均聚。反应条件如下所述。

[0426] 聚合温度:80℃、

[0427] 聚合压力:1.8MPa(表压)、

[0428] 循环气体风量:100m³/小时、

[0429] 聚合物颗粒保持量:40kg。

[0430] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为2.69小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为12.6摩尔%。排出的聚合物颗粒为14.9kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为12162g/g。所得的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为0.90dl/g。将结果示于表1。

[0431] [聚合工序III(利用流动层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0432] 将从前段的浆料聚合反应器排出的浆料直接供给至流动层型反应器(内容积为1.0m³),进行丙烯与乙烯的共聚。

[0433] 向上述构成的流动层型反应器中连续供给丙烯、乙烯和氢气,一边以气体组成和压力保持恒定的方式调整气体供给量并吹扫过量气体,一边在聚丙烯颗粒的存在下进行丙烯与乙烯的共聚。反应条件如下所述。

[0434] 聚合温度:70℃、

[0435] 聚合压力:1.4MPa(表压)、

[0436] 循环气体风量:140m³/小时、

[0437] 聚合物颗粒保持量:70kg。

[0438] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为3.29小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为27.5摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为2.9摩尔%。排出的聚合物颗粒为21.3kg/小时,能够稳定地制造。该聚合工序中的聚合活性为11355g/g。所得的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为2.97dl/g,含量为30.0质量%,乙烯单元含量为34.0质量%。另外,最终得到的聚合物的乙烯含量为10.2质量%。将这些结果示于表1。

[0439] (比较例3)

[0440] [预聚合]

[0441] 在内容积3L的带搅拌机的SUS制反应釜中容纳经过充分脱水和脱气处理的正己烷1.7L、三乙基铝34毫摩尔、叔丁基正丙基二甲氧基硅烷3.4毫摩尔。向其中添加与实施例1中使用的固体催化剂成分同样的固体催化剂成分15.9g,一边将反应釜内的温度保持在约10℃一边用约30分钟连续供给丙烯15.9g,进行预聚合。然后,将预聚合浆料输送至内容积150L的带搅拌机的SUS316L制反应釜,加入液态丁烷100L,制成预聚合催化剂成分的浆料。

[0442] [聚合工序I-1(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0443] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与实施例1的聚合工序I同样地操作,进行

丙烯的均聚。

[0444] 聚合温度:78℃、

[0445] 丙烯的供给量:15kg/小时、

[0446] 氢气的供给量:69NL/小时、

[0447] 三乙基铝的供给量:41.4毫摩尔/小时、

[0448] 叔丁基正丙基二甲氧基硅烷的供给量:8.0毫摩尔/小时、

[0449] 预聚合催化剂成分的浆料的供给量(聚合催化剂成分换算):0.65g/小时、

[0450] 聚合压力:4.18MPa(表压)。

[0451] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.40小时,排出的聚丙烯颗粒为1.25kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为1919g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.90dl/g。将结果示于表1。

[0452] [聚合工序I-2(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0453] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与比较例2的聚合工序I-2同样地操作,继续进行丙烯的均聚。

[0454] 聚合温度:76℃、

[0455] 丙烯的供给量:7kg/小时、

[0456] 氢气的供给量:29NL/小时、

[0457] 聚合压力:3.8MPa(表压)。

[0458] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.75小时,排出的聚丙烯颗粒为1.85kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为2850g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.90dl/g。

[0459] [聚合工序I-3(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0460] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与比较例2的聚合工序I-3同样地操作,继续进行丙烯的均聚。

[0461] 聚合温度:69℃、

[0462] 丙烯的供给量:5kg/小时、

[0463] 氢气的供给量:16NL/小时、

[0464] 聚合压力:3.4MPa(表压)。

[0465] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.67小时,排出的聚丙烯颗粒为4.36kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为1939g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.90dl/g。将结果示于表1。

[0466] [聚合工序II(利用流动层型反应器的丙烯均聚(气相聚合))]

[0467] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与比较例2的聚合工序II同样地操作,继续进行丙烯的均聚。

[0468] 循环气体风量:120m³/小时、

[0469] 聚合物颗粒保持量:55kg。

[0470] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为4.12小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为8.5摩尔%。排出的聚合物颗粒为13.4kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为13830g/g。所得的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为0.90dl/g。将结果示于表1。

[0471] [聚合工序III(利用流动层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0472] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与比较例2的聚合工序III同样地操作,进行丙烯与乙烯的共聚。

[0473] 循环气体风量:160m³/小时、

[0474] 聚合物颗粒保持量:60kg。

[0475] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为3.24小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为29.6摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为2.2摩尔%。排出的聚合物颗粒为18.5kg/小时,能够稳定地制造。该聚合工序中的聚合活性为7948g/g。所得的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为2.73dl/g,含量为27.9质量%,乙烯单元含量为34.4质量%。另外,最终得到的聚合物的乙烯含量为9.6质量%。将这些结果示于表1。

[0476] (比较例4)

[0477] [预聚合]

[0478] 在内容积3L的带搅拌机的SUS制反应釜中容纳经过充分脱水和脱气处理的正己烷1.4L、三乙基铝28毫摩尔、环己基乙基二甲氧基硅烷2.8毫摩尔。向其中添加与比较例1中使用的固体催化剂成分同样的固体催化剂成分22g,一边将反应釜内的温度保持在约10℃一边用约30分钟连续供给丙烯44g,进行预聚合。然后,将预聚合浆料输送至内容积150L的带搅拌机的SUS316L制反应釜,加入液态丁烷100L,制成预聚合催化剂成分的浆料。

[0479] [聚合工序I(使用浆料聚合反应器的丙烯均聚)]

[0480] 除了在下述项目中变更反应条件之外,与比较例1的聚合工序I同样地操作,进行丙烯的均聚。

[0481] 丙烯的供给量:18kg/小时、

[0482] 氢气的供给量:180NL/小时、

[0483] 三乙基铝的供给量:43.2毫摩尔/小时、

[0484] 环己基乙基二甲氧基硅烷的供给量:6.8毫摩尔/小时、

[0485] 预聚合催化剂成分的浆料的供给量(聚合催化剂成分换算):0.66g/小时、

[0486] 聚合压力:4.3MPa(表压)。

[0487] 该反应器中,浆料的平均停留时间为0.38小时,排出的聚丙烯颗粒为1.99kg/小时。另外,该聚合工序中的聚合活性为3031g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.92dl/g。

[0488] [聚合工序II(利用多段气相聚合反应器的丙烯均聚(气相聚合))]

[0489] 使用与实施例1的聚合工序II中使用的多段气相聚合反应器同样的多段气相聚合反应器,除了以下的反应条件之外,通过与实施例1同样的方法进一步进行丙烯的均聚。

[0490] 聚合压力:1.8MPa(表压)、

[0491] 循环气体风量:25m³/小时、

[0492] 聚丙烯颗粒的保持量:第1段(流动层)2.6kg

[0493] 第2段(喷流层)5.9kg

[0494] 第3段(喷流层)5.9kg

[0495] 第4段(喷流层)5.9kg

[0496] 第5段(喷流层)5.8kg

[0497] 第6段(喷流层) 6.0kg

[0498] 该反应器中,平均停留时间为4.1小时,反应器内气体的浓度比(氢气/(氢气+丙烯))为13.8摩尔%,排出的聚合物颗粒为10.8kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为13437g/g。另外,所得的聚丙烯颗粒的特性粘度为0.93dl/g。将结果示于表1。

[0499] [聚合工序III-1(利用喷流层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0500] 准备在铅直方向上具有2段反应区域的喷流层型反应器。

[0501] 与实施例1的聚合工序III同样地以双阀方式将聚丙烯颗粒从前段的多段气相聚合反应器输送至上述喷流层型反应器的上段的反应区域。从喷流层型反应器的上段喷流层向下段喷流层的聚丙烯颗粒输送也使用双阀方式。

[0502] 从上述构成的多段气相聚合反应器的下部连续供给丙烯、乙烯和氢气。由此,在各反应区域形成喷流层,一边以气体组成和压力保持恒定的方式控制丙烯、乙烯和氢气的供给量并吹扫过量气体,一边进一步进行丙烯与乙烯的共聚。反应条件如下所述。

[0503] 聚合温度:70℃、

[0504] 聚合压力:1.8MPa(表压)、

[0505] 循环气体风量:22m³/小时、

[0506] 聚丙烯颗粒的保持量:第1段(喷流层)8.9kg

[0507] 第2段(喷流层)7.0kg

[0508] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为1.20小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,乙烯/(丙烯+乙烯)为25.6摩尔%,氢气/(氢气+丙烯+乙烯)为2.2摩尔%。排出的聚合物颗粒为14.1kg/小时。该聚合工序中的聚合活性为4977g/g。

[0509] [聚合工序III-2(利用喷流层型反应器的丙烯-乙烯共聚(气相聚合))]

[0510] 准备在铅直方向上具有1段反应区域的喷流层型反应器。

[0511] 与实施例1的聚合工序III同样地以双阀方式将聚丙烯颗粒从前段的喷流层型反应器输送至上述喷流层型反应器的反应区域。

[0512] 除了以下的反应条件之外,与聚合工序III-1的喷流层型反应器同样地进一步进行丙烯与乙烯的共聚。

[0513] 聚丙烯颗粒的保持量:8.9kg

[0514] 该反应器中,聚合物颗粒的平均停留时间为0.58小时。另外,关于反应器内气体的浓度比,调整为与聚合工序III-1同样。

[0515] 排出的聚合物颗粒为15.5kg/小时,但在聚合工序III中,由于颗粒的流动不良而频发颗粒的输送故障,无法稳定地制造。该聚合工序中的聚合活性为2147g/g。所得的聚合物颗粒中所含的共聚物成分的特性粘度为2.76dl/g,含量为30.1质量%,乙烯单元含量为31.2质量%。另外,最终得到的聚合物的乙烯含量为9.4质量%。将这些结果示于表1。

[0516] [表1]

[0517]

	工艺		结构					凝胶数	操作性	乙烯单元含量 [质量%]
	均聚	EP	[η] p [dl/g]	[η] ep [dl/g]	C2' / EP [wt%]	EP [wt%]	凝胶 200 μ m > 个/100cm ²			
实施例1	L+F+S×5	F	1.01	2.67	43.5	32.0	162	少	○	13.9
实施例2	L+F+S×5	F	1.02	2.88	43.9	37.6	302	少	○	16.5
比较例1	L+S+S	F	0.97	4.30	32.0	30.9	879	多	○	10
比较例2	L+L+L+F	F	0.90	2.97	34.0	30.0	681	多	○	10.2
比较例3	L+L+L+F	F	0.90	2.73	34.4	27.9	1244	多	○	9.6
比较例4	L+F+S×5	S	0.93	2.76	31.2	30.1	103	少	×	9.4

[0518]

[表2]

※ L: 本体聚合、S: 喷流层、F: 流动层

[0519]

实施例3	工艺		结构						操作性	乙烯单元含量 [质量%]			
	RC	EP	[η]	rc	[η]	ep	C2'	/RC			C2'	/EP	EP
			[dl/g]	[dl/g]	[dl/g]	[wt%]	[wt%]	[wt%]			[wt%]		
L+F+S×5	F+F	2.26	2.93	5.70	23.8	65.8	17.6						

[0520]

[表3]

※L: 本体聚合、S: 喷流层、F: 流动层

[0521]

	工艺		结构										凝胶		操作性	乙烯单元含量 [质量%]
	均聚	E P	[η] p [dl/g]	[η] ep1 [dl/g]	[η] ep2 [dl/g]	C2' /EP1 [wt%]	C2' /EP2 [wt%]	EP1 [wt%]	EP2 [wt%]	EPt [wt%]	200 μM> 个/100cm ²	0	0			
实施例4	L+F+S×5	F+F	1.00	2.71	3.10	43.4	33.6	36.5	15.9	52.4					21.2	
实施例5	L+F+S×5	F+F+F	0.85	2.21	4.99	43.5	23.7	21.5	5.8	27.2	0	0			10.7	

※L: 本体聚合、S: 喷流层、F: 流动层

[0522] 产业上的可利用性

[0523] 使用本发明的聚烯烃制造系统得到的聚烯烃例如可以用作汽车内饰部件和外饰

部件等汽车部件、食品/医疗容器、家具和/或电器的部件、土木/建筑材料等的原料。

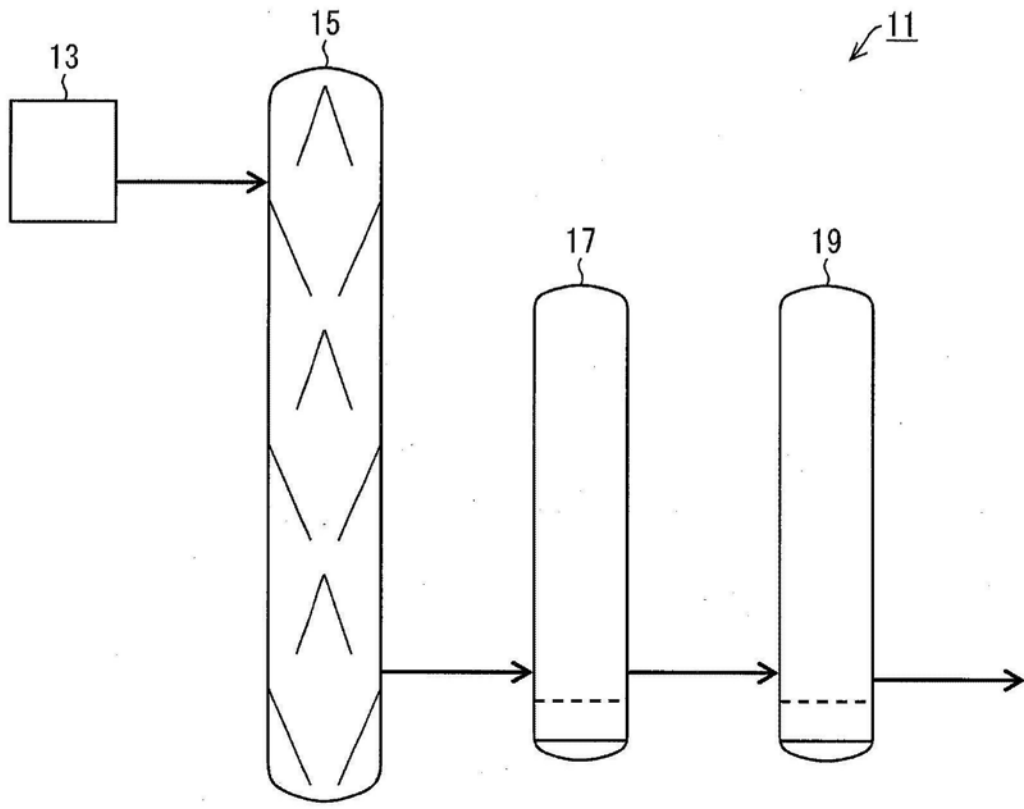


图1

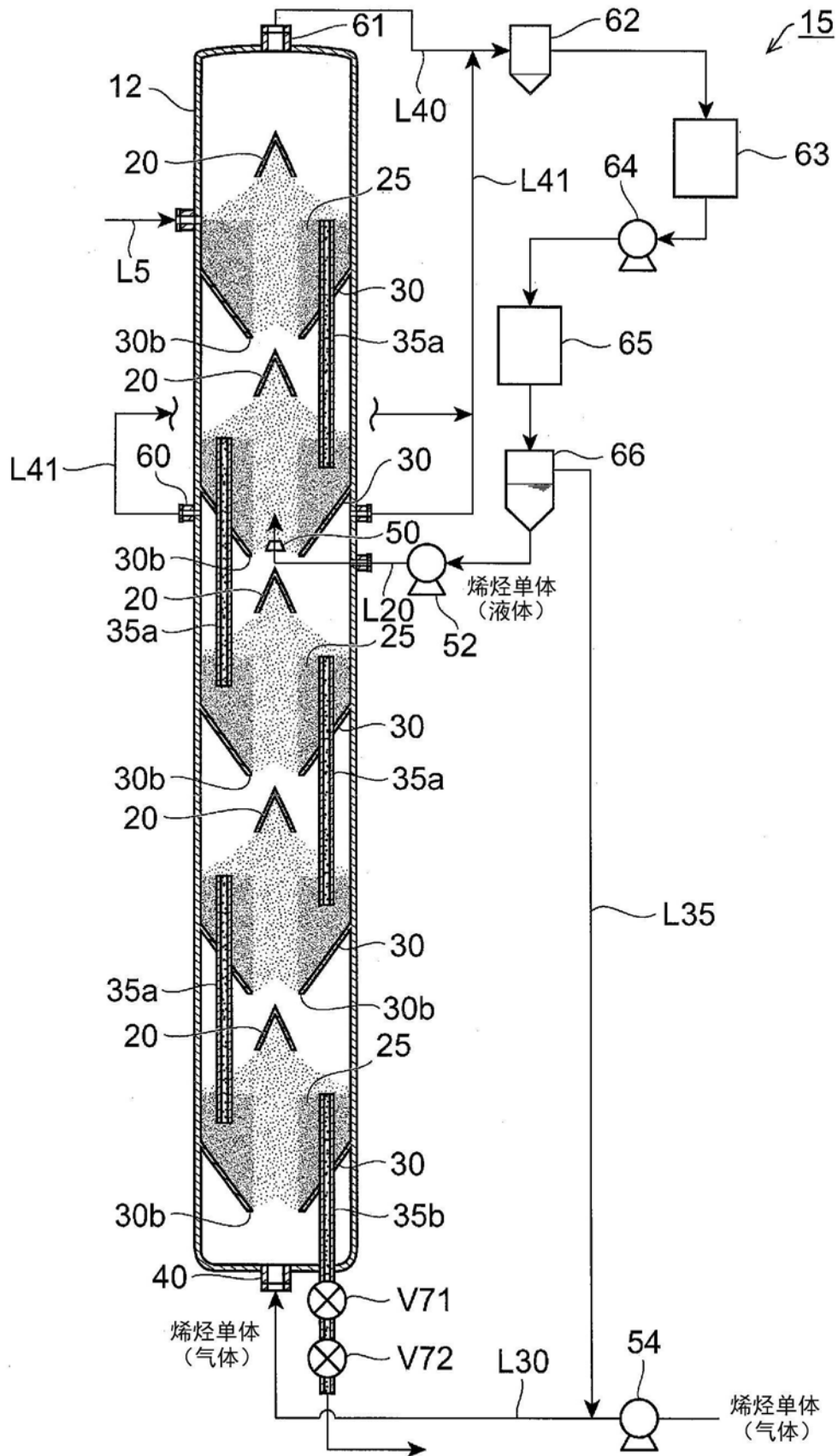


图2

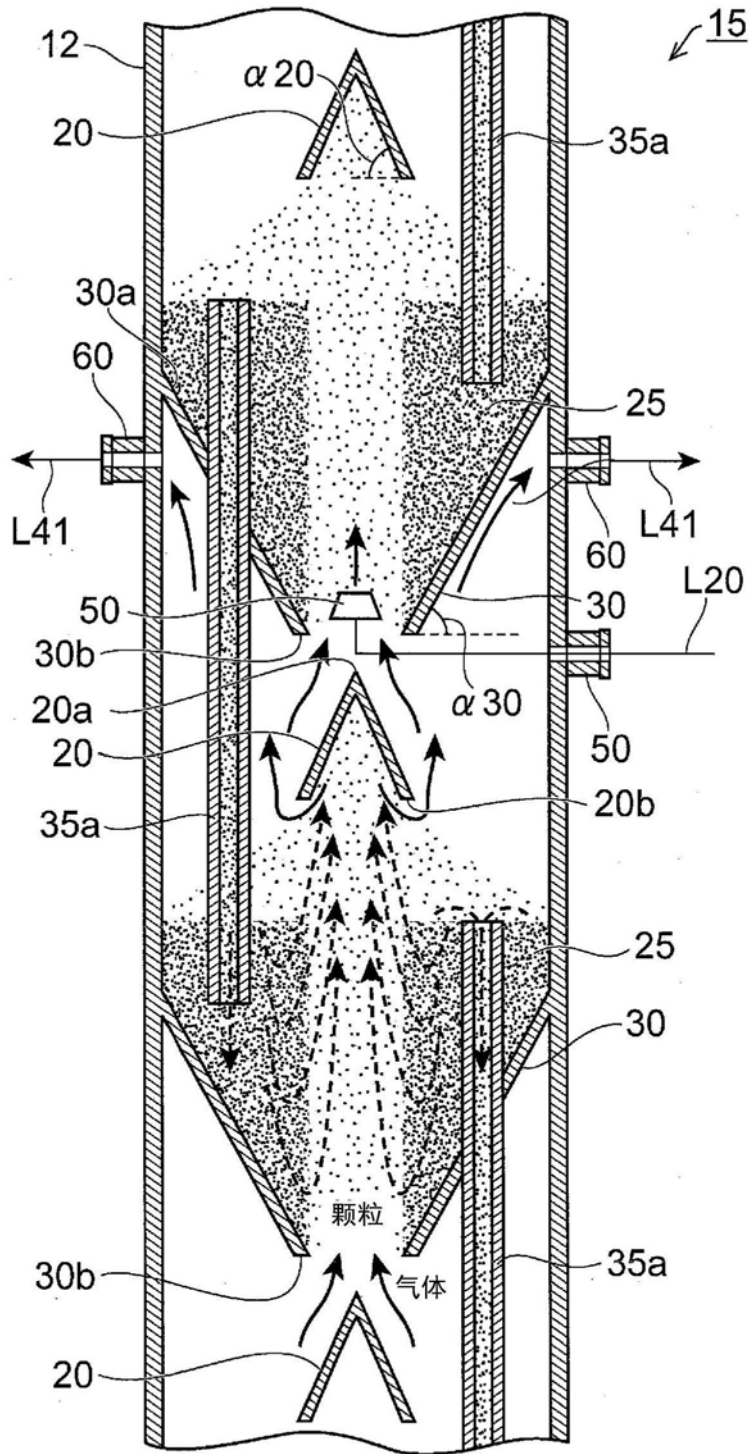


图3