

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】令和 3 年 1 月 28 日 (2021.1.28)

【公表番号】特表 2018-522972 (P2018-522972A)

【公表日】平成 30 年 8 月 16 日 (2018.8.16)

【年通号数】公開・登録公報 2018-031

【出願番号】特願 2017-565050 (P2017-565050)

【国際特許分類】

C 08 F 10/02 (2006.01)

【FI】

C 08 F 10/02

【誤訳訂正書】

【提出日】令和 2 年 12 月 14 日 (2020.12.14)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

管状反応器システムにおけるフリーラジカル高圧重合プロセスから形成されるエチレンホモポリマーを生成するためのプロセスであって、

前記プロセスが、第 1 の管状反応ゾーン 1 及び最終管状反応ゾーン i を含み、i が () 3 以上である、反応構成で、かつ高圧重合条件下で、エチレン及び少なくとも 1 つのフリーラジカルを含む反応混合物を重合させることを含み、「前記重合の入口圧力」が、[1800 パール + (100 パール × 反応ゾーン数)] 以上であり、前記第 1 の反応ゾーン 1 が、320 のピーク温度を有し、前記最終反応ゾーン i が、290 のピーク温度を有し、

前記ホモポリマーが、以下の特性：

(A) 0.9190 ~ 0.9250 g / cc 未満の密度、

(B) 前記ポリマーの総重量に基づき、2.6 重量 % 以下であるヘキサン抽出物レベル

、

(C) 以下の方程式：

$$G' = D + E [\log (I_2)]$$
 (式中、 $D = 150 \text{ Pa}$ 、及び $E = -60 \text{ Pa} / [\log (d \text{ g / 分})]$) を満たす G' ($G'' = 500 \text{ Pa}$ 、170 における)、ならびに

(D) 1.0 ~ 2.0 d g / 分のメルトインデックス (I_2) を含み、

前記 I_2 は ASTM D1238、条件 190 / 2.16 kg に従って測定される、プロセス。

【請求項 2】

前記ホモポリマーが、
以下：

(1) 前記エチレン系ポリマーの総重量に基づき、(A + (B * 密度 (g / cc)) + (C * $\log (MI) d \text{ g / 分})$) (式中、 $A = 250.5 \text{ 重量} \%$ 、 $B = -270 \text{ 重量} \%$ / (g / cc)、 $C = 0.25 \text{ 重量} \%$ / [$\log (d \text{ g / 分})$]、 MI は ASTM D1238、条件 190 / 2.16 kg に従って測定されるメルトインデックス)、または
(2) 前記ポリマーの総重量に基づき、2.0 重量 %、のうちの低い方よりも大きい、ヘキサン抽出物レベルを有する請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記ポリマーが、1000個の総炭素当たり0.15のビニル基以下のビニル含有量を有する、請求項1または2に記載のプロセス。

【請求項 4】

i が、4である、請求項1～3のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 5】

Z1の移動活性を有する第1のCTA（連鎖移動剤）系が、管状反応ゾーン1に供給され、Ziの移動活性を有する第2のCTA系が、管状反応ゾーンiに供給され、Z1/Zi比が、0.7以上であり、ここで、

【数 9】

$$Z_1 = \sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]j_1 \cdot Cs_j \quad \text{および}$$

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]j_i \cdot Cs_j \quad \text{および}$$

$$[CTA]j_i = \sum_{k=1}^i n_{CTA,jk} / \sum_{k=1}^i n_{ethk}$$

であり、j = 1であり、 $n_{comp,i}$ は、反応器ゾーンi内のCTAの総数であり、連鎖移動活性定数（Cs）は、参照圧力（1360 atm）及び参照温度（130）での反応速度の比 K_s / K_p であり、

【数 10】

$$n_{CTA,j_i}$$

は、「i 番目の反応器ゾーンに注入される j 番目の C T A のモル量」であり、

【数 11】

$$n_{eth_i}$$

は、「i 番目の反応器ゾーンに注入されるエチレンのモル量」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】

Z1の移動活性を有する第1のCTA系が、管状反応ゾーン1に供給され、Ziの移動活性を有する第2のCTA系が、管状反応ゾーンiに供給され、前記Z1/Zi比が、1.3以下であり、

【数 1 2】

$$Z_1 = \sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]j_1 \cdot Cs_j \quad \text{および}$$

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]j_i \cdot Cs_j \quad \text{および}$$

$$[CTA]ji = \sum_{k=1}^i n_{CTA,jk} / \sum_{k=1}^i n_{eth_k}$$

であり、 $j = 1$ であり、 $n_{comp,i}$ は、反応器ゾーン i 内の C T A の総数であり、連鎖移動活性定数 (Cs) は、参照圧力 (1360 atm) 及び参照温度 (130) での反応速度の比 K_s / K_p であり、

【数 1 3】

$$n_{CTA,j_i}$$

は、「 i 番目の反応器ゾーンに注入される j 番目の C T A のモル量」であり、

【数 1 4】

$$n_{eth_i}$$

は、「 i 番目の反応器ゾーンに注入されるエチレンのモル量」である、

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 7】

Z_1 の移動活性を有する第 1 の C T A 系が、管状反応ゾーン 1 に供給され、 Z_i の移動活性を有する第 2 の C T A 系が、管状反応ゾーン i に供給され、前記 Z_1 / Z_i 比が、 $(0.8 - 0.2 * \log(Cs))$ 以下であり、式中、 Cs が、 $0.0001 \sim 10$ の範囲内であり、ここで、

【数 1 5】

$$Z_1 = \sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]j_1 \cdot Cs_j \quad \text{および}$$

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]j_i \cdot Cs_j \quad \text{および}$$

$$[CTA]ji = \sum_{k=1}^i n_{CTA,jk} / \sum_{k=1}^i n_{eth_k}$$

であり、 $j = 1$ であり、 $n_{comp,i}$ は、反応器ゾーン i 内の C T A の総数であり、連鎖移動活性定数 (Cs) は、参照圧力 (1360 atm) 及び参照温度 (130) での反応速度の比 K_s / K_p であり、

【数 1 6】

$$n_{CTA,ji}$$

は、「 i 番目の反応器ゾーンに注入される j 番目の C T A のモル量」であり、

【数 1 7】

$$n_{ethi}$$

は、「 i 番目の反応器ゾーンに注入されるエチレンのモル量」である、

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 0 4

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 0 4】

本発明は、管状反応器システムにおけるフリーラジカル高圧重合プロセスから形成されるエチレンホモポリマーを提供し、該ホモポリマーは、以下の特性：

(A) $0.9190 \sim 0.9250 \text{ g/cc}$ 未満の密度、

(B) ポリマーの総重量に基づき、 2.6 重量% 以下であるヘキサン抽出物レベル、

(C) 以下の方程式：

$G' = D + E [\log(I_2)]$ (式中、 $D = 150 \text{ Pa}$ 、及び $E = -60 \text{ Pa} / [\log(d \text{ g/分})]$) を満たす G' ($G'' = 500 \text{ Pa}$ 、 170 における)、ならびに

(D) $1.0 \sim 2.0 \text{ d g/分}$ のメルトインデックス (I_2) を含む。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 0 8

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 0 8】

一実施形態において、エチレンホモポリマーは、以下：

(1) エチレン系ポリマーの総重量に基づき、 $(A + (B * \text{密度}(\text{g/cc})) + (C * \log(MI) \text{ d g/分}))$ (式中、 $A = 250.5$ 重量%、 $B = -270$ 重量% / (g/cc)、 $C = 0.25$ 重量% / $[\log(d \text{ g/分})]$)、または

(2) ポリマーの総重量に基づき、 2.0 重量%、のうちの低い方よりも大きい、ヘキサン抽出物レベルを有する。

【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 1】

一実施形態において、 Z_1 の移動活性を有する第 1 の C T A 系は、管状反応ゾーン 1 に供給され、 Z_i の移動活性を有する第 2 の C T A 系は、管状反応ゾーン i に供給され、 Z_1 / Z_i 比は、 $(0.8 - 0.2 * \log(C_s))$ 以下であり、式中、 C_s は、 0.0

0 0 1 ~ 1 0、または 0 . 0 0 1 0 ~ 8 . 0、または 0 . 0 0 5 0 ~ 6 . 0、または 0 . 0 1 0 ~ 1 . 0 0、または 0 . 0 1 0 ~ 0 . 5 0 0 の範囲内である。

【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 2 2

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 2 2】

一実施形態において、 Z_1 / Z_i 比 ($i = 3$ であり、 i は、最終反応ゾーンである) は、 1.3 、または 1.2 、または 1.1 である。一実施形態において、 Z_1 / Z_i 比 ($i = 3$ であり、 i は、最終反応ゾーンである) は、 0.1 、または 0.2 、または 0.3 である。一実施形態において、 Z_1 / Z_i は、 $(0.8 - 0.2 * \log(C_s))$ であり、式中、 C_s は、 $0.0001 \sim 10$ の範囲内である。一実施形態において、 Z_1 / Z_i は、 $(0.75 - 0.2 * \log(C_s))$ であり、式中、 C_s は、 $0.0001 \sim 10$ の範囲内である。一実施形態において、 Z_1 / Z_i は、 $(0.7 - 0.2 * \log(C_s))$ であり、式中、 C_s は、 $0.0001 \sim 10$ の範囲内である。一実施形態において、プロセスは、エチレンが反応器通過毎に部分的にのみ変換または消費されるため、エチレン効率を改善するための高圧及び低圧再利用ループを含む。典型的には、反応器通過毎の変換レベルは、 $20\% \sim 40\%$ である。一実施形態において、重合は、マルチゾーン反応器、ならびにエチレン対 CTA 比及びしたがってポリマー特性を制御するためにエチレンを供給する交互の位置を開示する、WO 2013 / 059042 に記載される管状反応器において行われてもよい。エチレンは、所望のエチレン対 CTA 比を達成するために、複数の位置で同時に添加されてもよい。同様に、WO 2013 / 078018 に記載されるポリマー特性を制御するために、CTA 添加点の追加は、慎重に選択され得る。CTA は、所望の CTA 対エチレン比を達成するために、複数の位置で同時に添加されてもよい。一実施形態において、連鎖移動剤は、第 1 の、または第 2 の、または第 1 及び第 2 の反応ゾーンに添加される。

【誤訳訂正 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 5 8

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 5 8】

【表 1】

表1 (130°C及び1360atm)

	C_s (130°C, 1360 atm)	(0.8- $0.2 * \log(C_s)$)	(0.75- $0.2 * \log(C_s)$)		C_s (130°C, 1360 atm)	(0.8- $0.2 * \log(C_s)$)	(0.75- $0.2 * \log(C_s)$)
メタノール	0.0021	1.34	1.29	プロピレン	0.0122	1.18	1.13
プロパン	0.00302	1.30	1.25	イソプロパ ノール	0.0144	1.17	1.12
エチルアセ テート	0.0045	1.27	1.22	アセトン	0.0168	1.15	1.10
n-ブタン	0.005	1.26	1.21	ブテン-1	0.047	1.07	1.02
イソブタン	0.0072	1.23	1.18	MEK	0.06	1.04	0.99
エタノール	0.0075	1.22	1.17	PA	0.33	0.90	0.85
シクロヘキ サン	0.0095	1.20	1.15	n-ブタンチ オール	5.8	0.65	0.60

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】 0085

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0085】

G'、密度、及びヘキサン抽出物を予測するための相関の導出

プロセスシミュレーションからの主要な出力に基づき、かつ測定されたポリマー特性に基づき、本明細書に定義される種類のポリマーに対して効果的な経験的モデルが得られる。市販のソフトウェアJMP（登録商標）PROバージョン11.1.1を使用して、線形回帰を有するモデルが得られる。密度は、以下の方程式でモデル化される。密度 $[g/cc] = 0.9541 - (0.001152 * SCB \text{ 頻度 } [1/1000C]) - (0.000502 * LCB \text{ 頻度 } [1/1000C]) + (0.002547 * \log MI [dg/分])$ 方程式G。方程式Gによって計算される密度は、対応するポリマー試料中の実際の測定された密度を表す。試料CE3'～CE12'に基づき、このモデルは、0.979の相関係数R2を有する。予測された密度は、測定された密度が利用可能である試料を含む全ての試料に関して、表7に示される。G' (G' = 500Pa、170Cにおける) は、以下の方程式でモデル化される。G' (G' = 500Pa、170Cにおける) ($[Pa] = 10^{(2.0113 - (0.2616 * \log MI [dg/分]) + (0.07186 * LCB \text{ 頻度 } [1/1000C]) - (0.1995 * Z1/Zi) - (0.0176 * \log Cs))}$) 方程式H。方程式Hによって計算されるG'値は、対応するポリマー試料中の実際の測定されたG'値を表す。試料CE3'～CE12'に基づき、このモデル ($\log G'$ 形態で) は、0.986の相関係数R2を有する。予測されたG' (G' = 500Pa、170Cにおける) は、測定されたG'が利用可能である試料を含む全ての試料に関して、表7に示される。

【誤訳訂正8】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0099

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0099】

【表9】

表9：比較例の市販の樹脂

		MI d g/分	密度 g/cc	G' (G' = 500 Pa、170℃) Pa	ヘキサン抽出物、重量%	密度 g/cc *	G' (G' = 500 Pa、170℃) Pa *	ヘキサン抽出物、重量%
Borealis CT7200	管	4.7	0.9189	128	4.1	0.9190～0.9240	110	2.0
Dow Agility EC 7000	管	3.9	0.9188	140	3.4	0.9190～0.9240	115	2.0
Dow PG7004	AC	4.1	0.9215	146	1.4	0.9190～0.9240	113	1.9
Dow LD410E	管	2.0	0.9242	89*	1.1～1.3	0.9190～0.9240	132	1.0
Dow LD450E	管	2.0	0.9231	113*	1.0～1.4	0.9190～0.9240	132	1.3
Dow 5004I	AC	4.1	0.9234	129	1.4	0.9190～0.9240	113	1.3

*特許請求の範囲の限界、**170℃データは、150℃及び190℃データから補間される。

本願は以下の発明に関するものである。

(1) 管状反応器システムにおけるフリーラジカル高圧重合プロセスから形成されるエチレンホモポリマーであって、前記ホモポリマーが、以下の特性：

(A) $0.9190 \sim 0.9250 \text{ g/cc}$ 未満の密度、

(B) 前記ポリマーの総重量に基づき、 2.6 重量% 以下であるヘキサン抽出物レベル

、

(C) 以下の方程式：

$G' = D + E [\log(I_2)]$ (式中、 $D = 150 \text{ Pa}$ 、及び $E = -60 \text{ Pa} / [\log(d \text{ g/分})]$) を満たす G' ($G'' = 500 \text{ Pa}$ 、 170 における)、ならびに

(D) $1.0 \sim 2.0 \text{ d g/分}$ のメルトインデックス (I_2) を含む、エチレンホモポリマー。

(2) ヘキサン抽出物レベルが、以下：

(1) 前記エチレン系ポリマーの総重量に基づき、 $(A + (B * \text{密度}(\text{g/cc})) + (C * \log(MI) \text{ d g/分}))$ (式中、 $A = 250.5$ 重量%、 $B = -270$ 重量% / (g/cc) 、 $C = 0.25$ 重量% / $[\log(d \text{ g/分})]$)、または

(2) 前記ポリマーの総重量に基づき、 2.0 重量%、のうちの低い方よりも大きい、上記(1)に記載のエチレンホモポリマー。

(3) 前記ポリマーが、 1000 個の総炭素当たり 0.15 のビニル基以下のビニル含有量を有する、上記(1)または(2)に記載のエチレンホモポリマー。

(4) 上記(1)～(3)のいずれか1項に記載のエチレンホモポリマーを生成するためのプロセスであって、前記プロセスが、第1の管状反応ゾーン1及び最終管状反応ゾーン*i*を含み、*i*が()3以上である、反応構成で、かつ高圧重合条件下で、エチレン及び少なくとも1つのフリーラジカルを含む反応混合物を重合させることを含み、「前記重合の入口圧力」が、 $[1800 \text{ パール} + (100 \text{ パール} \times \text{反応ゾーン数})]$ 以上である、プロセス。

(5) 前記第1の反応ゾーン1が、 320 のピーク温度を有し、前記最終反応ゾーン*i*が、 290 のピーク温度を有する、上記(4)に記載のプロセス。

(6) *i*が、 4 である、上記(4)または上記(5)に記載のプロセス。

(7) Z_1 の移動活性を有する第1のCTA系が、管状反応ゾーン1に供給され、 Z_i の移動活性を有する第2のCTA系が、管状反応ゾーン*i*に供給され、 Z_1 / Z_i 比が、 0.7 以上である、上記(4)～(6)のいずれか1項に記載のプロセス。

(8) Z_1 の移動活性を有する第1のCTA系が、管状反応ゾーン1に供給され、 Z_i の移動活性を有する第2のCTA系が、管状反応ゾーン*i*に供給され、前記 Z_1 / Z_i 比が、 1.3 以下である、上記(4)～(7)のいずれか1項に記載のプロセス。

(9) Z_1 の移動活性を有する第1のCTA系が、管状反応ゾーン1に供給され、 Z_i の移動活性を有する第2のCTA系が、管状反応ゾーン*i*に供給され、前記 Z_1 / Z_i 比が、 $(0.8 - 0.2 * \log(Cs))$ 以下であり、式中、 Cs が、 $0.0001 \sim 10$ の範囲内である、上記(4)～(8)のいずれか1項に記載のプロセス。

(10) 上記(1)～(3)のいずれか1項に記載のホモポリマーを含む組成物。