

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/100907 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/02 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZOLLER, Wilhelm
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06074 [DE/DE]; Im Torfveen 26, 46147 Oberhausen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juni 2002 (04.06.2002) (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.
(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
Veröffentlicht:
(30) Angaben zur Priorität: — mit internationalem Recherchenbericht
101 28 221.4 11. Juni 2001 (11.06.2001) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Brüh- Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
ler Strasse, 50389 Wesseling (DE). Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE HOMOPOLYMERS AND COPOLYMERS BY MEANS OF RADICAL HIGH PRESSURE POLYMERIZATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLENHOMO- UND -COPOLYMEREN DURCH RADIKALISCHE HOCHDRUCKPOLYMERISATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ethylene homopolymers and copolymers by means of radical polymerization in a tubular reactor at pressures greater than 1000 bar and temperatures ranging from 120 to 400 °C. Initially, small quantities of radical chain starters are supplied to a streaming flow medium containing ethylene, molar mass regulators and optionally, polyethylene, whereupon polymerization takes place. According to the invention, polymerization takes place at pressures between 2000 and 3500 bar, and the temperature profile of the reaction mixture inside the tubular reactor ranges from 100 to 350 °C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- und -copolymeren in einem Rohrreaktor bei Drücken oberhalb von 1000 bar und Temperaturen im Bereich von 120 bis 400 °C durch radikalische Polymerisation, bei dem einem strömenden Flussmedium enthaltend Ethylen, Molmassenregler und ggf. Polyethylen zunächst geringe Mengen von Radikalkettenstarter zugeleitet werden, wonach dann die Polymerisation stattfindet. Erfindungsgemäss wird die Polymerisation bei einem Druck im Bereich von 2000 bis 3500 bar durchgeführt und die Reaktionsmischung innerhalb des Rohrreaktors durchläuft ein Temperaturprofil im Bereich von 100 bis 350 °C.



WO 02/100907 A1

Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- und -copolymeren durch radikalische Hochdruckpolymerisation

5 Polyethylen wird durch Polymerisation von Ethylen nach zwei grundsätzlich unterschiedlichen Methoden, dem Hochdruck- und dem Niederdruck-/Mitteldruck-Verfahren hergestellt. Das Niederdruck-/Mitteldruck-Verfahren kann als Lösungspolymerisation, als Suspensions-/Emulsions-Polymerisation oder als Gasphasenpolymerisation durchgeführt werden. Das Hochdruckverfahren wird bei
10 höheren Drücken als 1500 bar (entsprechend 150 bis 400 MPa) durchgeführt und läuft nach einem radikalischen Mechanismus ab.

Im allgemeinen wird das Niederdruck-/Mitteldruckverfahren bei Drücken unter 100 bar und dabei in der Regel katalysiert durchgeführt. Im Gegensatz zu den Produkten aus
15 dem Hochdruckverfahren, die eine hohe Verzweigung, eine niedrigere Kristallinität und eine niedrige Dichte aufweisen, sind Produkte aus dem Niederdruck-/Mitteldruckverfahren meist von linearer, wenig verzweigter Struktur, und besitzen eine hohe Kristallinität (meist 60 – 90 %), einen hohen Schmelzbereich (typisch 120 – 135 °C) und eine hohe Dichte (meist 0,93 – 0,97 g/cm³). Eine hohe Dichte des Polyethylens ist
20 in der Regel gleichzeitig mit einer hohen Glasübergangstemperatur, einer hohen Härte, einem hohen Schmelzbereich, einer hohen Sprödigkeit und einer geringen Klebrigkeit verbunden. Vorstehende Eigenschaften zeichnen das Niederdruck-/Mitteldruckpolyethylen im allgemeinen aus.

25 Da diese Eigenschaften allerdings anwendungstechnisch nicht immer und überall gefragt sind, stellt das niedrig dichte Polyethylen (LDPE) das nach dem Hochdruckverfahren in Rohrreaktoren hergestellt wird, nach wie vor einen Standardkunststoff dar, für den weltweit immer noch die höchste Nachfrage registriert wird, weil das Material weniger spröde ist und sich für zahlreiche Anwendungszwecke einfach
30 leichter verarbeiten lässt.

Aus diesem Grund ist das Hochdruckpolymerisationsverfahren nach wie vor ein bewährtes Verfahren zur Herstellung von Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), das weltweit in zahlreichen Anlagen großtechnisch mit großem Erfolg durchgeführt wird. Der Start der Polymerisation wird bei der Hochdruckpolymerisation üblicherweise durch
5 Luftsauerstoff oder durch Peroxide oder durch andere Radikalbildner oder durch Gemische aus diesen bewirkt. Die zum Start der Polymerisation eingesetzten Radikalkettenstarter müssen hierzu dem Reaktionsmedium in irgendwie geeigneter Weise zugesetzt werden.

10 Im folgenden soll daher die Hochdruckpolymerisation von Ethylen betrachtet werden, bei der auch Comonomere wie Vinylacetat, Vinylester, olefinisch ungesättigte Carbonsäuren oder alpha-Olefine eingesetzt werden. Es handelt sich um eine Copolymerisation, bei der durch Variation der Menge an Comonomer im Monomergemisch die Kristallinität des erhaltenen Produkts gezielt steuerbar ist. In der Firmenschrift
15 "engineering news 4-94" der Uhde GmbH ist unter dem Titel: "The advanced Ruhrchemie Process" schematisch ein Verfahren dargestellt, bei dem Frischethylen zunächst einer Niederdruckkompression unterworfen wird und dann zusammen mit Rezyklat, das bei der eigentlichen Polymerisation nicht verbraucht wurde, mit Initiatoren, Moderatoren und Comonomeren in einem Hochdruckkompressor auf
20 Reaktionsdruck gebracht wird. Die eigentliche Polymerisationsreaktion findet dann in einem Rohrreaktor statt, der als Doppelrohr-Wärmetauscher konstruiert ist.

Das Reaktionsgas wird zunächst auf eine Temperatur im Bereich von 90 bis 200 °C erhitzt, um die stark exotherme Polymerisationsreaktion zu starten. Die dabei frei
25 werdende Reaktionswärme wird durch Wasserkühlung abgeführt, wobei in einem Durchgang durch den kontinuierlich betriebenen Reaktor bis zu 40 % der eingesetzten Monomeren zu Polymer umgesetzt wird.

Die Abscheidung des entstandenen Polymers geschieht in einem
30 Zweistufenverfahren umfassend eine Hochdruck- und eine Niederdrucktrennung. Zunächst wird durch Druckverminderung auf etwa 180 bis 350 bar nicht

verbrauchtes Reaktionsgas zum größten Teil von dem entstandenen Polymer abgetrennt und nach Abkühlung und Reinigung wieder als Rezyklat in die Polymerisationsreaktion zurückgeschleust. Dann wird das in der Niederdrucktrennung ankommende Polymer durch weitere Entspannung auf 1 bis 5
5 bar vom restlichen Teil der nicht umgesetzten Reaktionsgase befreit. Die Gase werden wieder zurückgeführt, während das erhaltene Polymer einem Schmelzeextruder zugeführt, homogenisiert und anschließend granuliert wird.

Nachteiligerweise neigt jedoch das so hergestellte Polymer in gewissem Umfang zur
10 Stippenbildung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die Hochdruckpolymerisation von Ethylen und weiteren Comonomeren so durchzuführen, dass durch Optimierung der Reaktorkühlweise, der Reaktionstemperatur und der Kühlwasserverteilung bei
15 gleichbleibender Qualität des so hergestellten Polymers ein höherer Durchsatz erreicht wird.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Hochdruckpolymerisation von Ethylen in einem Rohrreaktor, der als Doppelrohr-Wärmetauscher ausgebildet ist, bei
20 dem Frischethylen zunächst einer Niederdruckkompression unterworfen wird und dann zusammen mit Rezyklat, Initiatoren, Moderatoren und Comonomer in einem Hochdruckkompressor auf Reaktionsdruck gebracht wird, dessen Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass die Polymerisation bei einem Druck im Bereich von 2000 bis 3500 bar durchgeführt wird und dass die Reaktionsmischung
25 innerhalb des Rohrreaktors ein Temperaturprofil im Bereich von 100 bis 350 °C durchläuft.

Vorzugsweise wird die Reaktionsmischung aus Inertgas, Molmassenregler, Ethylen und Comonomer zunächst auf einen Druck von 2800 bar komprimiert und dann auf
30 eine Temperatur von 120 °C erhitzt. Die heiße Reaktionsmischung wird dann in den Rohrreaktor eingespeist, wo gleich zu Beginn über Hochdruckkolbenpumpen der

Peroxidinitiator in einer Menge von 10 bis 400 ppm, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, zugegeben wird. Durch die sofort einsetzende exotherme Polymerisationsreaktion wird Reaktionswärme frei, die durch Wasserkühlung schnell abgeführt werden muss, weil sich das Reaktionsgemisch sonst zu stark überhitzen würde und die Gefahr einer unkontrollierten Zersetzung des Ethylens bestünde. Die Kühlung wird erfindungsgemäß so durchgeführt, dass der gesamte Reaktor der Länge nach in zwei Zonen eingeteilt wird. Die erste Zone umfasst die zwei vorderen Drittel der Gesamtlänge des Rohrreaktors, die zweite Zone umfasst das hintere Drittel der Gesamtlänge des Rohrreaktors. Beide Zonen des Reaktors werden separat mit Wasser von unterschiedlicher Temperatur gekühlt, wobei sich die bevorzugte Wassertemperatur für die Herstellung von Ethylenhomopolymer in den beiden Zonen nach folgender Formel berechnet:

$$\begin{aligned} & T(\text{H}_2\text{O}) \text{ [}^\circ\text{C]} \text{ Zone 1} = 200 - 7,77 \cdot \text{MFR} \\ 15 \quad \text{und} \quad & T(\text{H}_2\text{O}) \text{ [}^\circ\text{C]} \text{ Zone 2} = 159 - 7,62 \cdot \text{MFR}, \end{aligned}$$

wobei MFR den Schmelzindex des am Ende des Reaktors erhaltenen Produktes in [dg/min] darstellt, gemessen nach ASTM D-1238, Condition (E), d.h. bei einer Temperatur von 190 °C und einem Auflagegewicht von 2,16 kg.

20

Die erfindungsgemäß bevorzugte Wassertemperatur für die Herstellung von Ethylencopolymer mit Vinylacetat in den beiden Zonen berechnet sich nach folgender Formel:

$$\begin{aligned} 25 \quad & T(\text{H}_2\text{O}) \text{ [}^\circ\text{C]} \text{ Zone 1} = 130 - 1,77 \cdot \text{MFR} \\ \text{und} \quad & T(\text{H}_2\text{O}) \text{ [}^\circ\text{C]} \text{ Zone 2} = 120 - 3,0 \cdot \text{MFR}, \end{aligned}$$

wobei MFR ebenfalls den Schmelzindex des am Ende des Reaktors erhaltenen Produktes darstellt in [dg/min], gemessen nach ASTM D-1238, Condition (E), d.h. bei einer Temperatur von 190 °C und einem Auflagegewicht von 2,16 kg.

30

Am Ende des Rohrreaktors wird die Reaktionsmischung abgekühlt und durch Herabsetzen des Druckes auf einen Wert im Bereich zwischen 10 bis 70 MPa im Wesentlichen von flüchtigen Bestandteilen befreit. Danach wird die Polymerschmelze wie vorstehend beschrieben durch weiteres Entspannen auf 1 bis 5 bar von den restlichen anhaftenden Reaktionsgasen befreit, im Extruder homogenisiert, granuliert und abgefüllt.

Überraschend hat sich gezeigt, dass sich durch die Einhaltung des erfindungsgemäß vorgeschriebenen Temperaturprofils bei der Polymerisation die Wärmeübertragung verbessert und dass die Reaktorausbeute damit gesteigert werden kann.

Als Molmassenregler können erfindungsgemäß gängige polare oder unpolare organische Verbindungen wie Ketone, Aldehyde, Alkane oder Alkene mit 3 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden. Bevorzugte Molmassenregler sind Aceton, Methylethylketon, Propionaldehyd, Propan, Propen, Butan, Buten oder Hexen.

Als Radikalkettenstarter können erfindungsgemäß Peroxide wie aliphatische Diacyl(C₃ bis C₁₂)peroxide, tertiär-Butylperoxy-pivalat (TBPP), tertiär-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPIN), Di-tertiärbutylperoxid (DTBP), tertiär-Butylperisononat oder Gemische oder Lösungen von diesen in geeigneten Lösemitteln verwendet werden. Die Radikalkettenstarter werden erfindungsgemäß in Mengen im Bereich von 10 bis 1000 g/t erzeugtes PE, vorzugsweise von 100 bis 600 g/t erzeugtes PE, zugeleitet.

Das strömende Fließmedium, zu dem die vorstehend genannten Radikalkettenstarter erfindungsgemäß zugeleitet werden, kann neben Ethylen als Comonomer zusätzlich 1-Olefine mit 3 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise mit 3 bis 10 C-Atomen, in einer Menge im Bereich von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Ethylenmonomer, enthalten, vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%. Zusätzlich kann das strömende Fließmedium erfindungsgemäß

Polyethylen in einer Menge im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, enthalten, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die
5 Zuleitung der Radikalkettenstarter in einem Bereich des Rohrreaktors vorgenommen, in dem durch eine Reduzierung des Durchmessers des Rohrreaktors auf einen Wert von etwa dem 0,6- bis 0,9-fachen des Durchmessers D des Reaktors in der Zulaufzone die Strömungsgeschwindigkeit des strömenden Fließmediums auf das 1,2- bis 2,8-fache, vorzugsweise auf das 1,8- bis 2,5-fache, der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der
10 Zulaufzone des Rohrreaktors erhöht ist. In Absolutzahlen ausgedrückt liegt die Strömungsgeschwindigkeit des strömenden Fließmediums im Zuleitungsbereich der Radikalkettenstarter erfindungsgemäß im Bereich von 10 bis 40 m/s, vorzugsweise von 15 bis 30 m/s, besonders bevorzugt von 20 bis 25 m/s.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass ein stabiler Reaktorbetrieb bei ungewöhnlich hohen Maximaltemperaturen von bis zu 350 °C aufrecht erhalten werden kann, ohne dass eine Zersetzungsneigung auftritt.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, dass der
20 Start der Polymerisation bei tieferen Temperaturen einsetzt und dass danach der Temperaturanstieg der Reaktionsmischung kontrolliert erfolgt. Dadurch wird die Lebensdauer der Radikalkettenstarter, die gewöhnlich nur eine relativ kurze Halbwertszeit haben, besser für die Polymerisation und damit für die Herstellung von LDPE ausgenutzt.

25 In Praxisversuchen wurde deutlich, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren der Umsatz und vor allem die Produkteigenschaften wie Dichte und MFR verbessert werden. Die einzusetzende Menge an Radikalkettenstarter konnte erfindungsgemäß um ca. 15 % gesenkt werden und die Betriebskonstanz des Rohrreaktors wurde erhöht.

Ausführungsbeispiel

In einem Rohrreaktor mit einem L/D-Verhältnis von 30 000 wurde einem Gemisch aus 98 Vol.-% Ethylen, 1,5 Vol.-% Propylen als Moderator und 1,5 ppm Sauerstoff am
5 Reaktoreintritt nach Erwärmung auf eine Temperatur von 150 °C eine Menge von 28,5 ppm di-tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 200 ppm Hexan (Lösungsmittel) eingespritzt. In der ersten Reaktionszone wurde die Temperatur des Kühlwassers auf 195 °C eingestellt, in der zweiten Reaktionszone wurde durch weitere Zugabe von Kühlwasser auf eine Wassertemperatur von 154 °C gekühlt. Der Druck im Innern des
10 Reaktors betrug 233 MPa (= 2330 bar).

Das am Ende des Reaktors in bekannter Weise aufgearbeitete Polyethylen hatte eine Dichte von 0,924 g/cm³ und einen MFR von 0,65 dg/min.

15

* * * * *

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- und -copolymeren in einem
5 Rohrreaktor bei Drücken oberhalb von 1000 bar und Temperaturen im Bereich
von 100 bis 400 °C durch radikalische Polymerisation, bei dem einem
strömenden Fließmedium enthaltend Ethylen, Molmassenregler und ggf.
Polyethylen zunächst geringe Mengen von Radikalkettenstarter zugeleitet
werden, wonach dann die Polymerisation durchgeführt wird, dadurch
10 gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei einem Druck im Bereich von 2000
bis 3500 bar durchgeführt wird und dass die Reaktionsmischung innerhalb des
Rohrreaktors ein Temperaturprofil im Bereich von 100 bis 350 °C durchläuft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 Reaktionsmischung aus Inertgas, Molmassenregler, Ethylen und Comonomer
zunächst auf einen Druck von 2800 bar komprimiert und dann auf eine
Temperatur von 120 °C erhitzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die heiße
20 Reaktionsmischung dann in den Rohrreaktor eingespeist wird, wo
unverzüglich über Hochdruckkolbenpumpen Peroxidinitiator in einer Menge
von 10 bis 400 ppm, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, zuge-
geben wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
die sofort frei werdende Reaktionswärme durch Wasserkühlung abgeführt
wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die
30 Wasserkühlung so eingestellt wird, dass für die Herstellung von
Ethylenhomopolymer in zwei Zonen, von denen Zone 1 die vorderen zwei Drittel

der gesamten Rohrlänge des Rohrreaktors umfasst und von denen Zone 2 das hintere Drittel der gesamten Rohrlänge des Rohrreaktors umfasst, die bevorzugte Wassertemperatur für die Kühlung nach folgender Formel berechnet wird:

5

$$T(\text{H}_2\text{O}) [^\circ\text{C}] \text{ Zone 1} = 200 - 7,77 \cdot \text{MFR}$$

und $T(\text{H}_2\text{O}) [^\circ\text{C}] \text{ Zone 2} = 159 - 7,62 \cdot \text{MFR},$

wobei MFR den Schmelzindex des am Ende des Reaktors erhaltenen Homopolymers in [dg/min] darstellt, gemessen nach ASTM D-1238, Condition (E).

10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserkühlung so eingestellt wird, dass für die Herstellung von Ethylencopolymer in zwei Zonen, von denen Zone 1 die vorderen zwei Drittel der gesamten Rohrlänge des Rohrreaktors umfasst und von denen Zone 2 das hintere Drittel der gesamten Rohrlänge des Rohrreaktors umfasst, die bevorzugte Wassertemperatur für die Kühlung nach folgender Formel berechnet wird:

15

$$T(\text{H}_2\text{O}) [^\circ\text{C}] \text{ Zone 1} = 130 - 1,77 \cdot \text{MFR}$$

und $T(\text{H}_2\text{O}) [^\circ\text{C}] \text{ Zone 2} = 120 - 3,0 \cdot \text{MFR},$

wobei MFR den Schmelzindex des am Ende des Reaktors erhaltenen Copolymers in [dg/min] darstellt, gemessen nach ASTM D-1238, Condition (E).

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerschmelze nach dem Austritt aus dem Reaktor durch schrittweises Entspannen von nicht umgesetzten Reaktionsgasen befreit, granuliert und abgefüllt wird.

25

30

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Molmassenregler polare oder unpolare organische Verbindungen wie Ketone, Aldehyde, Alkane oder Alkene mit 3 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, vorzugsweise Aceton, Methylethylketon, Propionaldehyd, Propan, Propen, Butan, Buten oder Hexen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Radikalkettenstarter Peroxide wie tertiär-Butylperoxypivalat (TBPP), tertiär-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPIN), Di-tertiärbutylperoxid (DTBP), tertiär-Butylperisononat oder Gemische oder Lösungen von diesen in geeigneten Lösemitteln in Mengen im Bereich von 10 bis 1000 g/t erzeugtes PE, vorzugsweise von 100 bis 600 g/t PE, zugeleitet werden.

5

10

15

* * * * *

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F10/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 534 237 A (BASF AG) 31 March 1993 (1993-03-31) the whole document ---	1-4,7-9
X	DE 198 29 399 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH ;DOW BENELUX (NL)) 3 February 2000 (2000-02-03) the whole document ---	1-4,7-9
X	DD 151 069 A (ONPO PLASTPOLYMER;LEUNA WERKE VEB) 30 September 1981 (1981-09-30) the whole document ---	1,3,4
Y	---	1-6
X	EP 0 101 875 A (BASF AG) 7 March 1984 (1984-03-07) the whole document ---	1,4,7-9
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2002

Date of mailing of the international search report

27/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06074

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 31 41 507 A (BASF AG) 28 April 1983 (1983-04-28) the whole document ---	1, 4, 7, 8
X	US 4 175 169 A (BEALS CHARLES D ET AL) 20 November 1979 (1979-11-20) the whole document ---	1, 4, 7
Y	---	1-9
X	DE 29 24 750 A (LEUNA WERKE VEB) 24 January 1980 (1980-01-24) the whole document ---	1, 3, 4, 8
Y	---	1-9
X	DE 41 02 808 A (LEUNA WERKE AG) 6 August 1992 (1992-08-06) the whole document ---	1, 4, 7
X	DD 151 070 A (ONPO PLASTPOLYMER; LEUNA WERKE VEB) 30 September 1981 (1981-09-30) the whole document ---	1, 4, 9
A	DD 146 298 A (EBSTER KLAUS DIETER; AHNERT KLAUS; GUTSCHALK BERND; STEPHAN LUDWIG; HAE) 4 February 1981 (1981-02-04) the whole document ---	1-9
P, X	DE 100 21 886 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 15 November 2001 (2001-11-15) the whole document ---	1, 3, 4, 8, 9
E	DE 100 64 752 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 4 July 2002 (2002-07-04) the whole document ---	1-9
A	US 4 082 910 A (BUECHNER OSKAR ET AL) 4 April 1978 (1978-04-04) the whole document ---	1-9
A	FR 1 417 413 A (MONSANTO CO) 12 November 1965 (1965-11-12) the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06074

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
EP 0534237	A	31-03-1993	DE 4132012 A1	01-04-1993			
			AT 145652 T	15-12-1996			
			DE 59207584 D1	09-01-1997			
			EP 0534237 A1	31-03-1993			
			ES 2094261 T3	16-01-1997			
			FI 924074 A	27-03-1993			
			JP 5202131 A	10-08-1993			
			KR 229703 B1	15-11-1999			
			US 5306791 A	26-04-1994			
			DE 19829399	A	03-02-2000	DE 19829399 A1	03-02-2000
AU 5503699 A	24-01-2000						
BR 9912229 A	02-05-2001						
CZ 20004754 A3	13-02-2002						
WO 0001740 A2	13-01-2000						
EP 1098914 A2	16-05-2001						
JP 2002519485 T	02-07-2002						
PL 346218 A1	28-01-2002						
DD 151069	A	30-09-1981				DD 151069 A1	30-09-1981
EP 0101875	A	07-03-1984	DE 3227746 A1	26-01-1984			
			AT 19090 T	15-04-1986			
			DE 3362915 D1	15-05-1986			
			EP 0101875 A1	07-03-1984			
DE 3141507	A	28-04-1983	DE 3141507 A1	28-04-1983			
			JP 58079004 A	12-05-1983			
US 4175169	A	20-11-1979	NONE				
DE 2924750	A	24-01-1980	DD 137591 A1	12-09-1979			
			DE 2924750 A1	24-01-1980			
DE 4102808	A	06-08-1992	DE 4102808 A1	06-08-1992			
DD 151070	A	30-09-1981	DD 151070 A1	30-09-1981			
DD 146298	A	04-02-1981	DD 146298 A1	04-02-1981			
DE 10021886	A	15-11-2001	DE 10021886 A1	15-11-2001			
			WO 0185807 A1	15-11-2001			
DE 10064752	A	04-07-2002	DE 10064752 A1	04-07-2002			
			WO 02051885 A2	04-07-2002			
US 4082910	A	04-04-1978	DE 2524204 A1	16-12-1976			
			AT 342861 B	25-04-1978			
			AT 393576 A	15-08-1977			
			BE 842170 A1	24-11-1976			
			CA 1065545 A1	30-10-1979			
			FR 2313401 A1	31-12-1976			
			GB 1539114 A	24-01-1979			
			JP 51147583 A	17-12-1976			
			NL 7605785 A	02-12-1976			
			FR 1417413	A	12-11-1965	BE 655322 A	05-05-1965
						DE 1570920 A1	26-02-1970

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06074

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1417413	A	GB 1083005 A	13-09-1967
		NL 6412826 A	06-05-1965
		SE 325130 B	22-06-1970

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intel nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06074

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08F10/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
 IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 534 237 A (BASF AG) 31. März 1993 (1993-03-31) das ganze Dokument ---	1-4, 7-9
X	DE 198 29 399 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH ;DOW BENELUX (NL)) 3. Februar 2000 (2000-02-03) das ganze Dokument ---	1-4, 7-9
X	DD 151 069 A (ONPO PLASTPOLYMER;LEUNA WERKE VEB) 30. September 1981 (1981-09-30) das ganze Dokument ---	1, 3, 4
Y	---	1-6
X	EP 0 101 875 A (BASF AG) 7. März 1984 (1984-03-07) das ganze Dokument ---	1, 4, 7-9
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. September 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/09/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Balmer, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06074

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 31 41 507 A (BASF AG) 28. April 1983 (1983-04-28) das ganze Dokument ----	1,4,7,8
X	US 4 175 169 A (BEALS CHARLES D ET AL) 20. November 1979 (1979-11-20) das ganze Dokument ----	1,4,7
Y	----	1-9
X	DE 29 24 750 A (LEUNA WERKE VEB) 24. Januar 1980 (1980-01-24) das ganze Dokument ----	1,3,4,8
Y	----	1-9
X	DE 41 02 808 A (LEUNA WERKE AG) 6. August 1992 (1992-08-06) das ganze Dokument ----	1,4,7
X	DD 151 070 A (ONPO PLASTPOLYMER;LEUNA WERKE VEB) 30. September 1981 (1981-09-30) das ganze Dokument ----	1,4,9
A	DD 146 298 A (EBSTER KLAUS DIETER;AHNERT KLAUS; GUTSCHALK BERND; STEPHAN LUDWIG; HAE) 4. Februar 1981 (1981-02-04) das ganze Dokument ----	1-9
P,X	DE 100 21 886 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 15. November 2001 (2001-11-15) das ganze Dokument ----	1,3,4,8, 9
E	DE 100 64 752 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH) 4. Juli 2002 (2002-07-04) das ganze Dokument ----	1-9
A	US 4 082 910 A (BUECHNER OSKAR ET AL) 4. April 1978 (1978-04-04) das ganze Dokument ----	1-9
A	FR 1 417 413 A (MONSANTO CO) 12. November 1965 (1965-11-12) das ganze Dokument -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intel ales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0534237	A	31-03-1993	DE	4132012 A1	01-04-1993
			AT	145652 T	15-12-1996
			DE	59207584 D1	09-01-1997
			EP	0534237 A1	31-03-1993
			ES	2094261 T3	16-01-1997
			FI	924074 A	27-03-1993
			JP	5202131 A	10-08-1993
			KR	229703 B1	15-11-1999
			US	5306791 A	26-04-1994
DE 19829399	A	03-02-2000	DE	19829399 A1	03-02-2000
			AU	5503699 A	24-01-2000
			BR	9912229 A	02-05-2001
			CZ	20004754 A3	13-02-2002
			WO	0001740 A2	13-01-2000
			EP	1098914 A2	16-05-2001
			JP	2002519485 T	02-07-2002
			PL	346218 A1	28-01-2002
			DD 151069	A	30-09-1981
EP 0101875	A	07-03-1984	DE	3227746 A1	26-01-1984
			AT	19090 T	15-04-1986
			DE	3362915 D1	15-05-1986
			EP	0101875 A1	07-03-1984
DE 3141507	A	28-04-1983	DE	3141507 A1	28-04-1983
			JP	58079004 A	12-05-1983
US 4175169	A	20-11-1979	KEINE		
DE 2924750	A	24-01-1980	DD	137591 A1	12-09-1979
			DE	2924750 A1	24-01-1980
DE 4102808	A	06-08-1992	DE	4102808 A1	06-08-1992
DD 151070	A	30-09-1981	DD	151070 A1	30-09-1981
DD 146298	A	04-02-1981	DD	146298 A1	04-02-1981
DE 10021886	A	15-11-2001	DE	10021886 A1	15-11-2001
			WO	0185807 A1	15-11-2001
DE 10064752	A	04-07-2002	DE	10064752 A1	04-07-2002
			WO	02051885 A2	04-07-2002
US 4082910	A	04-04-1978	DE	2524204 A1	16-12-1976
			AT	342861 B	25-04-1978
			AT	393576 A	15-08-1977
			BE	842170 A1	24-11-1976
			CA	1065545 A1	30-10-1979
			FR	2313401 A1	31-12-1976
			GB	1539114 A	24-01-1979
			JP	51147583 A	17-12-1976
			NL	7605785 A	02-12-1976
			FR 1417413	A	12-11-1965
DE	1570920 A1	26-02-1970			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intel
Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 1417413	A	GB 1083005 A	13-09-1967
		NL 6412826 A	06-05-1965
		SE 325130 B	22-06-1970
