

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-542497
(P2008-542497A)

(43) 公表日 平成20年11月27日(2008.11.27)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 2/00 G05B 19/418	(2006.01) (2006.01)	C08F 2/00 G05B 19/418
		Z Z 3C1OO 4JO11

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

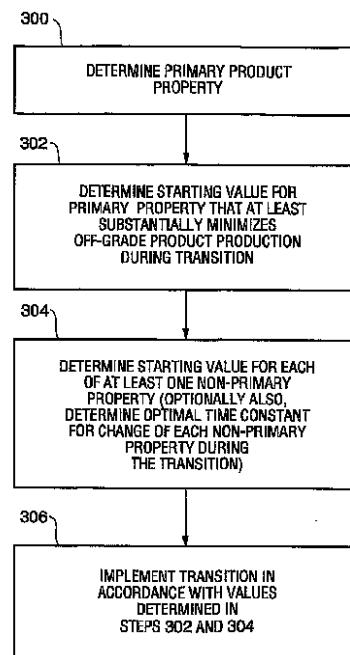
(21) 出願番号	特願2008-514666 (P2008-514666)	(71) 出願人	599168648 ユニベーション・テクノロジーズ・エルエルシー
(86) (22) 出願日	平成18年5月8日 (2006.5.8)		アメリカ合衆国 77056 テキサス州ヒューストン、スイート1950、サンフェリペ5555
(85) 翻訳文提出日	平成20年1月23日 (2008.1.23)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/017538	(72) 発明者	イヴァン ジェイ. ハートレイ アメリカ合衆国 77901 テキサス、 ヴィクトリア、アッシュランド クリーク ロード 607
(87) 國際公開番号	W02006/132748		
(87) 國際公開日	平成18年12月14日 (2006.12.14)		
(31) 優先権主張番号	11/145,349		
(32) 優先日	平成17年6月3日 (2005.6.3)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】反応移行の間のオフグレード製品の生産を減らす方法

(57) 【要約】

製品を生産するための反応の移行の間に生産されるオフグレード材料の量を最小限に抑える方法であって、他の特性よりも移行の間により多くのオフグレードの生産を引き起こす一次特性を特定し；そして移行の間のオフグレードの量を有意に減らす当初条件（前記一次特性の初期値を含む）を決定する：ことによって、当初反応から目標反応への移行のためのパラメーターを決定する工程を含む、前記方法。この方法は随意に、移行の後に目標仕様セットを満たす特性を有する製品を生産することが予定される場合に、製品の少なくとも2つの異なる特性であって移行開始時に初期仕様セットに準拠しているもののそれについて、移行の前、間及び後に瞬間値及び平均値を示すデータを得ることによって、初期仕様を満たす一次特性を特定する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

初期仕様セットを満たす特性を有する製品を生産するための当初反応から目標仕様セットを満たす特性を有する製品を生産するための目標反応へと移行するためのパラメーターを決定する方法であって、次の工程：

(a) 製品特性の内の1つであって他のどの特性よりも移行の間により多くのオフグレードの製品の生産を引き起こしてしまうものを、一次特性として特定する工程；及び

(b) 一次特性の初期値を含む移行についての当初条件であって移行の間に生産されるオフグレード製品の量を有意に減らすものを決定する工程：

を含む前記方法。

10

【請求項 2】

工程(b)において決定される当初条件が移行の間に生産されるオフグレード製品の量を少なくとも実質的に最小限に抑える、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

工程(b)において決定される当初条件で始まる移行を実行するためのプロセス制御変数を決定する工程をも含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

次の工程：

- ・ 当初反応を実行している間に、工程(b)において決定された当初条件を確立する；
- ・ 次いで目標反応への移行を実行する：

をも含む、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 5】

前記当初反応及び目標反応がそれぞれ重合反応である、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記製品がポリオレフィンである、請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

前記当初反応中及び目標反応中に生産される製品が樹脂であり、前記一次特性が樹脂密度及び樹脂流動性の内の一方である、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

工程(b)で決定された当初条件で開始される移行を実行するためのプロセス制御変数を、

・ 移行の間に生産される製品が第1の時点において一次特性のせいでオフグレードになり且つ第1の時点と少なくとも実質的に等しいある時点において製品の各非一次特性の少なくとも1つのせいでオフグレードになり、

・ 前記一次特性が第2の時点において初めて目標仕様セットに準拠したものになり、そして

・ 前記非一次特性の少なくとも1つがこの第2の時点と少なくとも実質的に等しくしかし第2の時点より遅くない時点において初めて目標仕様セットに準拠したものになるように決定する工程をも含む、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 9】

前記パラメーターが移行を開始させるための当初反応パラメーター及び移行の間に製品パラメーターを変化させるためのパラメーターを包含し、そして

工程(b)が

(c) 第1の時点において一次特性のせいで移行の間に生産される製品がオフグレードになり且つ第2の時点において前記一次特性が初めて目標仕様セットに準拠したものになるように、移行の間の一次特性の変化についての時定数を決定する工程；並びに

(d) 第1の時点と少なくとも実質的に等しいある時点において製品の各非一次特性のせいで移行の間に生産される製品がオフグレードになるように、前記各非一次特性の少なくとも1つについての初期値及び移行の間の該各非一次特性の変化についての時定数を決定

40

50

する工程：

を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 0】

工程 (d) において決定される前記各初期値及び前記各時定数が、前記の各非一次特性が前記の第 2 の時点と少なくとも実質的に等しくしかし該第 2 の時点より遅くないある時点において初めて前記目標仕様セットに準拠したものになるように決定される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】

次の工程：

(e) 前記移行を実行するための操作パラメーターを決定する工程：

をも含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記操作パラメーターが温度、気体組成、コモノマー組成、反応器圧力、触媒組成及び触媒変性剤の内の少なくとも 1 つを含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

移行の後に目標仕様セットを満たす特性を有する製品を反応器中で生産することが予定される場合に、反応器中で生産させる初期仕様セットを満たす特性を有する製品の一次特性を特定するための方法であって、次の工程：

(a) 製品の少なくとも 2 つの異なる特性であって移行開始時に初期仕様セットに準拠しているもののそれについて移行の前、間及び後に瞬間値及び平均値を示すデータを得る工程；並びに

(b) 前記データから、各種特性の内の 1 つであって他のどの特性よりも移行の間ににより多くのオフグレード製品の生産を引き起こしてしまうものを一次特性として特定する工程：

を含む、前記方法。

【請求項 1 4】

前記反応器が重合反応を実施するために構成された流動床反応器である、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記製品がポリオレフィンである、請求項 1 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、(第 1 の仕様セットを満たす製品(生成物とも言う)が生産される)当初反応から(第 2 の仕様セットを満たす製品が生産される)目標反応への移行(過渡)を実行するために反応(例えばオレフィン重合反応)を制御するための方法に関する。より詳細には、本発明は、かかる移行を実行しながらオフグレード製品の生産量を減らす(又は最小限に抑える)ための方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

連続反応によって生産されている製品に関して、その製品の特性の「瞬間」値とは、本明細書においては、その製品の内の最も新たに生産された部分の特性の値を指す。典型的には、製品の内の最も新たに生産された部分は以前に生産された部分と混合され、その後に新たに生産された製品と以前に生産された製品との混合物が反応器から出て行く。対照的に、連続反応によって生産されている製品に関して、ここで言う特性の「平均」(又は「床平均」)値(時間「T」におけるもの)とは、時間 T において反応器から出て行く製品の特性の値を指す。

【0 0 0 3】

この開示を通じて、略語「M I」とはメルトイインデックスを指し、略語「F I」とはフローインデックスを指す。

10

20

30

40

50

【0004】

特許請求の範囲を含めたこの開示を通じて、用語「オフグレード製品」（例えば「オフグレード」ポリマー樹脂）とは、その製品が反応器中で、ある仕様セット（言い換れば、仕様の組合せ又は組合せ仕様）（製品の1つ以上の特性についての1つ以上の仕様のセット）を満たすことを意図して生産されることを前提として、その製品が仕様セット内の少なくとも1つの仕様を満たさない特性を少なくとも1つ有することを指す。例えば、その製品が特定の第1範囲内の樹脂流動性（例えばM1）及び特定の密度範囲内の密度を有することを仕様セットが要求する場合、その製品は、その樹脂流動性（例えばメルトイソデックス）が前記の第1範囲外にあり且つ／又はその密度が前記密度範囲外にある場合には、オフグレード製品である。

10

【0005】

特許請求の範囲を含めたこの開示を通じて、移行の間（過渡期）の製品特性の変化についての用語「時定数」とは、広い意味において、移行の間に特性がどれくらい素早く変化するかを決定し又は移行の間の製品の軌道（trajectory）（時間の関数としての値）を決定する1つ以上のパラメーターを指すために用いられる。本明細書においては特性は移行の間に「時定数」と共に変化するものと記載されるが、これは必ずしも特性が指数関数的に（即ち急激に）（例えば、 $K e^{-t/T}$ として：ここで、Kは移行定数の開始時の初期値であり、移行開始時の時間パラメーター $t = 0$ 、Tは時定数である）変化することを意味するわけではない（但し、本発明のある実施態様においては、1つ以上の製品特性が移行の間に指数関数的に変化することもあり得る）。本明細書においては特性は移行の間に「時定数」と共に変化するものと記載されるが、これは必ずしも特性が一定の速度又は経時変化する速度で変化することを意味するわけではない。

20

【0006】

ポリマーを生産するための1つの通常用いられる方法は、気相重合である。慣用の気相流動床反応器は、重合によってポリオレフィンを生産するための操作の間に、反応ガス、ポリマー（樹脂）粒子、触媒及び触媒変性剤の混合物を含む流動化濃密相床を含有する。典型的には、いくつかのプロセス制御変数の内のいずれかを調節することによって所望の特徴を有する反応生成物を得ることができる。

30

【0007】

あるグレードのポリマーの生産から別のグレードのポリマーの生産に変更するためには、典型的には、重合反応器が新たな樹脂仕様並びにそれに応じた反応温度、反応成分及び反応成分比のようなプロセス条件に切り替わるための移行期間（過渡期）が必要とされる。ある樹脂製品の生産から別の樹脂製品の生産への移行の間に、当初の製品又は所望の目標製品のいずれの所望の樹脂流動性（例えばメルトイソデックス）、密度又はその他の特性も持たないオフグレードポリマー材料が生産される。加えて、「定常状態」条件下で運転される重合反応は、オフグレードポリマー材料の生産をもたらし得る変化に遭遇することがあり、これは収益の損失及び反応器の運転停止につながることがある。オフグレードポリマー材料の生産は経済的損失を示すので、反応器中でかかる材料が生成してしまう時間の長さを最短にしてかかる材料の生成量を最小限に抑えることが望ましい。

40

【0008】

一時的なオフグレードポリマー材料を減らすために、多くの方法が報告されている。かかる方法は、重合遮延剤や触媒毒（例えばCO₂やO₂）を反応器中に供給したり、自動式フロー比コントローラーを新たな値に調節したり、反応器から反応成分ガスを除去したり、触媒量を減らしたり、流動床の量を調節したり、窒素のような非反応性ガスを添加したりということを伴うものであるが、他にも是正措置はある。

【0009】

オフグレード材料を抑制するための現存のアプローチにも拘らず、新たな製品への移行の間に生産されるオフグレードポリマー材料や定常状態製造の際の揺らぎの結果として生産されるオフグレードポリマー材料の量を減らすためのもっと効果的でもっと効率の良い方法を提供することが依然として必要とされ、望まれている。

50

【0010】

1997年5月6日付けで発行された米国特許第5627242号明細書には、(第1仕様セットを満たす製品が生産される)当初反応から(第2仕様セットを満たす製品が生産される)目標反応への移行を実行するために気相流動床重合反応を制御するための方法が開示されている。いくつかのかかる実施態様では、移行の間に生産されるオフグレード材料の量を減らすために、反応パラメーター(例えば温度及び反応成分分圧)を予め決められた中間値に変化させ、後にこれらのパラメーターをそれらの(第2仕様セットを満たす製品を生産するための)目標値に変化させることによってかかる移行が実行される。しかしながら、米国特許第5627242号明細書には、移行の間に生産されるオフグレード材料の量を減らす(又は最小限に抑える)ために、かかる移行を実行する前に(移行前反応の実行中の、仕様セットを満たす製品が生産されていてオフグレード材料が何ら生産されていない間に)反応条件を設定することは、教示も示唆もされていない。

10

【0011】

2005年1月25日付けで発行された米国特許第6846884号明細書には、ポリオレフィンの生産の間に樹脂特性を調節するための方法が開示されている。いくつかの実施態様において、この方法は、(第1仕様セットを満たす製品が生産される)当初反応から(第2仕様セットを満たす製品が生産される)目標反応への迅速な移行を実現している。いくつかのかかる実施態様では、移行(例えばあるポリマーグレードの生産から別のポリマーグレードの生産への移り変わり)を素早く且つ移行の間に生産されるオフグレード材料を最小限に抑えるように実行するために、反応温度と樹脂流動性を制御するための第2のプロセス変数との組合せの調和の取れた操作が採用される。

20

【0012】

米国特許第6846884号明細書には、(連続重合反応の際の)第1のポリオレフィンの生産から第2のポリオレフィンの生産への移行の間に生産されるオフグレードポリオレフィンの量を減らすための方法が記載されており、この方法においては、第2のポリオレフィンが第1のポリオレフィンとは異なる反応温度において生産される。(第2のポリオレフィンを生産するための)目標反応温度と当初反応温度とを比較し、次いでこの反応温度を(必要に応じて目標温度以上の値又は以下の値に)変化させ、反応成分ガスの流入量を変更する。移行の開始時に、目標温度の方が低い場合には反応温度を目標反応温度より約20℃下に動かし、目標温度の方が高い場合には反応温度を目標反応温度より約20℃

30

まで動かし、同時に1種以上のガスの流入量を反応器中のガス組成が変わるように変化させる。次いで、平均樹脂流動性値が目標値に近づくにつれて、反応温度を目標温度に向けて動かす。所望ならば、変化させた反応温度及びガス組成を、反応器中の全ポリオレフィンの平均樹脂流動性値が第2のポリオレフィンの目標樹脂流動性値の許容範囲内になるまで、最初に変えたレベルに保つことができ、その上で、平均樹脂流動性値が目標樹脂流動性値に近づくにつれて、反応温度を目標反応温度に向けて動かすことができる。

【0013】

しかしながら、米国特許第6846884号明細書には、移行の間に生産されるオフグレード材料の量を減らす(又は最小限に抑える)ために、別の反応への移行を実行する前に(移行前反応の実行中の、仕様セットを満たす製品が生産されていてオフグレード材料が何ら生産されていない間に)反応条件を設定することは、教示も示唆もされていない。

40

【特許文献1】米国特許第5627242号明細書

【特許文献2】米国特許第6846884号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

発明の概要

1つの類の実施態様において、本発明は、当初反応から目標反応への移行についての当初条件を、この移行の間に生産されるオフグレード製品の量を有意に減らす(好ましくは最小限に抑える又は実質的に最小限に抑える)ように、決定するための方法にある。本明

50

細書において、生産されるオフグレード製品の量の「有意の減少」とは、無計画に決定した移行当初条件（又は無計画に決定した移行当初条件の平均）で生産される量より低い量への有意の減少を意味する。また、本発明の方法のある実施態様は、移行を実行するための好ましいプロセス制御変数をも決定する。また、ある実施態様は、（移行を実行する前に）オフグレード材料の生産を少なくとも実質的に最小限に抑えるために当初反応条件に反応条件を設定する工程、及び次いで移行の終わりに目標反応条件に到達するために（本発明に従って決定される態様で）移行を実行する工程を含む。

【課題を解決するための手段】

【0015】

当初反応の間は、初期仕様セットを満たす特性を有する製品が生産されるべきである。
目標反応の間は、目標仕様セットを満たす特性を有する製品が生産されるべきである。移行の間に、生産される製品は、まず最初に1つ、2つ又はそれ以上の製品特性が（初期仕様セットに）準拠しなくなることによって初期仕様セットに準拠しなくなる。本明細書においては、ある特性Aが初期仕様セットに準拠しなくなるせいでその製品が初期仕様セットに準拠しなくなることを言うために、『移行の間に生産される製品が特性Aのせいで「オフグレードになる」』又は『特性Aがオフグレード製品の生産を「引き起こす」』という表現を用いる場合がある（特性「A」は、初期仕様セットによって指定される任意の製品特性である）。

10

【0016】

ある実施態様においては、製品特性の内の1つであって他のどの特性よりも移行の間により多くのオフグレード製品の生産を引き起こしてしまう製品特性を、「一次」特性と言う。つまり、一次特性とは、移行の間に生産される製品（以下、『移行期間中生産製品』と言う）中、他のどの製品特性が初期仕様セット及び目標仕様セットに準拠しないせいで初期仕様セット及び目標仕様セットの両方に準拠しないものとなる製品よりも、この一次特性が（初期仕様セット及び目標仕様セットに）準拠しないせいで初期仕様セット及び目標仕様セットの両方に準拠しないものとなる製品の方が多いということになる製品特性のことである。

20

【0017】

ある実施態様においては、製品特性の内の1つを一次特性とし、本発明の方法は、移行を実行するためのプロセス制御変数を、

30

- ・移行期間中生産製品がある第1の時点において一次特性のせいでオフグレードになり且つこの第1の時点に等しい（又は実質的に等しい）ある時点において各非一次製品特性（一次特性以外の製品特性）の少なくとも1つのせいでオフグレードになり、

- ・前記の一次特性がある第2の時点において初めて目標仕様セットに準拠したものになり、且つ

- ・前記の各非一次特性がこの第2の時点と少なくとも実質的に等しくしかし第2の時点より遅くないある時点において初めて目標仕様セットに準拠したものになる

ように、決定する。かかるプロセス制御変数に従って移行を実行することによって、発明によって課されるその他の制約（例えばオフグレード材料生産量の減少又は最小限化）を受ける移行の間に、各非一次特性を比較的ゆっくり変化させることができる（例えば各非一次特性の変化のための時定数が最大になる）。

40

【0018】

典型的な実施態様においては、当初反応及び目標反応の間に樹脂が生産される。（初期仕様セットによって決定される特性を有する）当初樹脂製品の生産から（目標仕様セットによって決定される特性を有する）最終樹脂製品への移行の間に生成するオフグレード樹脂の量は、本発明に従って移行の開始時に（初期仕様セットによって許容される範囲内の）選ばれた当初樹脂製品特性セットを有する樹脂が生産されることによって、有意に減らす（好ましくは最小限に抑える）ことができる。典型的な実施態様において、（移行開始時の）上記の選ばれた当初樹脂製品特性には、樹脂密度及び樹脂流動性（例えばM I又はF I）が含まれる。移行開始時の当初樹脂製品特性を最適に選ぶことによっ

50

て、オフグレード容量を、典型的には、移行開始時の（初期仕様セットによって許容される範囲内の）無計画に決定した当初樹脂製品特性について生産される量より35%も減らすことができる。（移行開始時の）選ばれた当初樹脂製品特性は、反応器の制約、プロセス動力学及び最終（目標）製品特性に基づいて予め決定することができる。反応器の制約、プロセス動力学及び目標製品特性は、分析的及び数値的方法を用いてモデリング（モデル化）することができる。本発明に従って（例えば数値的、グラフ的且つ／又は分析的方法によって）決定される（移行開始時の）最適当初樹脂製品特性は、典型的には直感的にわかるものではなく、典型的には従来の考えとは一致しない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

10

ある実施態様において、本発明の方法は、（初期仕様セットによって決定される特性を有する）ある製品を生産するための第1の反応から目標仕様セットによって決定される特性を有する）目標製品を生産するための目標反応への移行のためのパラメーター（移行を開始するための当初反応パラメーター及び移行の間の製品パラメーターの変化についての時定数を含む）を決定する。この方法は、次の工程を含む：

（a）（初期仕様セット及び目標仕様セットによって特定される特性から）製品の一次特性を決定する工程；

（b）前記一次特性の（移行開始時における）出発値であって、移行の間に生産されるオフグレード製品（移行期間中生産オフグレード製品）の量を最小限に抑え又は実質的に最小限に抑えて、（移行の開始時又は移行の間の）第1の時点において一次特性が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しないものになるようにし且つ移行期間中生産製品の一次特性が第2の時点（移行終了時）において初めて目標仕様セットに準拠したものにする前記出発値を決定する工程；並びに

（c）移行の間の前記の第1の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において各非一次特性（各非一次特性とは、一次特性以外の、初期仕様セット及び目標仕様セットによって特定される特性の1つである）が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しないものになるように、移行開始時の製品の前記の各非一次特性の少なくとも1つについての出発値を決定し且つ移行の間の前記の各非一次特性の変化のための時定数を決定する工程。

【0020】

30

好ましくは、工程（c）はまた、前記の第2の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において初めて移行期間中生産製品の各非一次特性が目標仕様セットに準拠したものになるように、前記の各非一次特性の変化についての時定数を決定する工程をも含む。ある実施態様においては、製品の二次特性及び三次特性のそれぞれについての（並びに随意としての追加の製品特性についての）出発条件（及び時定数）は、

- ・（前記の第1の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において）一次特性、二次特性及び三次特性のそれぞれ（並びに随意としての追加の特性）が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しなくなり、且つ

- ・移行期間中生産製品の一次特性、二次特性及び三次特性のそれぞれ（並びに随意としての追加の特性）が前記の第2の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において初めて目標仕様セットに準拠したものになる

ように、決定される。好ましくは、各非一次特性が一次特性と同時に（又は実質的に同時に）「オフグレード」になり、そして各非一次特性ができるだけ遅く（しかし一次特性が目標仕様セットに準拠した値に達する時点よりは遅くない時点において）目標仕様セットに準拠した値に達して、各非一次特性の変化についての時定数が最大になるようにする。典型的には、（例えば反応の制御を容易にするために、）オフグレード製品の生産量が増えることなく移行の間に比較的ゆっくり各非一次製品特性が変化するのが好ましい。

【0021】

40

工程（a）、（b）及び（c）を含む上記の方法はまた、随意に次の工程も含む：
（d）プロセス制御変数を、

50

・一次特性が移行開始時に工程（b）において決定される出発値を有するように、そして前記の第1の時点において一次特性が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しなくなり且つ移行の間の前記の第1の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において前記の各非一次特性が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しなくなるように、制御することによって、移行を実行する。

【0022】

本発明の方法のある実施態様であって（初期仕様セット及び目標仕様セットによって特定される特性から）反応器中で生産される製品の一次特性を特定する工程を含むものにおいて、一次特性を特定する工程は、次の工程を含むことができる：

・多くの様々な製品特性のそれぞれが移行開始時に初期仕様セットに準拠している場合に、移行の前、間及び後に、これら様々な特性のそれぞれについて、瞬間及び平均製品特性（例えば製品が流動床反応器中で生産される場合の床平均特性）を示すデータ（例えばヒストリカルデータ、シミュレートデータ又はモデリングデータ）を得る工程；並びに

・移行の前、間及び後に、多くの様々な製品特性のそれぞれについて、これら様々な特性のそれぞれが移行開始時に初期仕様セットに準拠している製品が生産されている場合の瞬間及び平均製品特性（例えば製品が流動床反応器中で生産される場合の床平均特性）を示すデータ（例えばヒストリカルデータ、シミュレートデータ又はモデリングデータ）を得る工程；並びに

・前記のデータから、製品特性の内の1つであって他のどの特性よりも移行の間により多くのオフグレード製品の生産を引き起こしてしまうものを、一次特性として特定する工程。これは、次のように行うことができる：一次特性が（初期仕様セット及び目標仕様セットに）準拠しなくなるせいで初期仕様セットや目標仕様セットのいずれにも準拠しないオフグレード製品の最初の部分が生産されるように移行を実行することを割り出し、そして他の任意の製品特性が初期仕様セット及び目標仕様セットに準拠しないせいで初期仕様セットや目標仕様セットのいずれにも準拠しないオフグレード製品が前記の最初の部分の量と等しい量又はそれより多い量で生産されるように移行を実行することはできないことも割り出す。

【0023】

別の実施態様において、この方法は、次の工程を含む：

(a) 一次製品特性（例えばMI及び密度の内的一方）、二次製品特性（例えばMI及び密度の内のもう一方）並びに随意としての1つ以上の追加の（例えば三次）製品特性について、（反応移行開始時における）最適出発値並びに（各製品特性が変化し始めるための）初期変化時間並びに（移行の間に各製品特性が変化するための）時定数を決定する工程；並びに

(b) 製品特性の瞬間値を工程(a)で決定された最適出発値に設定するための操作パラメーター（例えば温度、気体組成、コモノマー組成、エチレン分圧及び/又は触媒組成）を決定し、そして、工程(a)で決定された初期変化時間及び時定数に一致する態様で移行を実行するためには前記各操作パラメーターを時間の関数としてどのように変化させるのかを決定する工程。

【0024】

典型的には、工程(b)は、製品特性と操作パラメーターの瞬間値とを関連づける反応プロセスのモデルを用いて実施される。また、この方法は好ましくは次の工程をも含む：(c) 瞬間製品特性を工程(a)で決定された最適出発値に設定し且つ工程(a)で決定された初期変化時間及び時定数のそれぞれに一致する態様で瞬間製品特性を変化させために操作パラメーターを調節することによって移行を実行する。

【0025】

図1は、本発明に従って運転を制御することができる流動床反応器(10)を含む系の簡略断面図である。

【0026】

10

20

30

40

50

図2は、本発明に従って運転を制御することができる別の流動床反応器の簡略断面図である。

【0027】

図3は、本発明に従って運転を制御することができる別の流動床反応器の簡略断面図である。

【0028】

図4は、流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均メルトイインデックス(MI)(g/10分の単位)のグラフである。

【0029】

図5は、流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均密度(g/ccの単位)のグラフである。

10

【0030】

図6は、図4とは異なる初期値を想定した、流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均MIのグラフである。

【0031】

図7は、図5とは異なる初期値を想定した、流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均密度のグラフである。

20

【0032】

図8は、図7とは異なる初期値を想定した、流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均密度のグラフである。

【0033】

図9は、図7や図8とは異なる初期値及び変化のための時定数を想定した、流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均密度のグラフである。

【0034】

図10は、本発明の方法のある実施態様のフローチャートである。

【0035】

好ましい実施態様の詳しい説明

本発明に従って運転を制御することができる反応器系(装置)を、図1を参照して説明する。図1の系は流動床反応器10を含む。反応器10は、下方端部(ボトムエンド)11、上方区画(トップセクション)19、下方端部11と上方区画19との間の円筒状(直線的な)区画14及び区画14内の分配板12を有する。区画19の各水平断面の直径は、直線的区画14の直径より大きい。運転中は、濃密相表面18が反応器10内に存在する希薄相材料(濃密相表面18の上方)と反応器10内の濃密相材料16(区画14、板12及び表面18によって境界が設けられる部分)との境界となる。運転中は、反応器10のフリーボード(上部に設けられた空隙)面20が上方区画19の内側面及び区画14の内側面の内の表面18より上の部分を包含する。

30

【0036】

図1の系はまた、図示したように反応器10に連結された循環気体冷却器30及びコンプレッサー32を含む冷却用制御ループをも有する。運転の間に、冷却された循環気体は冷却器30から入口34を通って反応器10中に流入し、次いで床内を上方に向けて伝わっていき、出口33を経て反応器10から出て行く。冷却用流体(その温度は反応器10内を流れる間に上昇する)は、出口33からコンプレッサー32によってポンプ輸送されて冷却器30に戻される。冷却器30がその入口に入る流体の温度を低減させる量及び/又はコンプレッサー32を通る流量を調節するために、冷却器30の入口及び出口付近の温度センサー(図示せず)が冷却器30及び/又はコンプレッサー32へのフィードバックを提供する。

40

【0037】

反応器10は、高さ47フィート6インチ(約15.6m)(A点からB点まで)の直線的区画14及びA点より3フィート1インチ(約0.94m)上に配置された分配板1

50

2を有するmLLDPE(メタロセンを触媒とする線状低密度ポリエチレン)反応器として、構築することができる。

【0038】

図1の系はまた、反応器壁の直線的区画14に沿った複数箇所に反応器壁から床中に少しだけ(例えば1/8インチ(約3mm))突き出すように取り付けられたスキン温度センサー5、6、7及び8(典型的には迅速応答デザインを有する熱電対センサーとして組み込まれる)をも含む。センサー5~8は、反応器運転の間のスキン温度(即ち反応器10の壁に非常に近い床温度)を検知するように形状及び位置決めされる。

【0039】

図1の系はまた、反応器壁から離れた反応器10内のある位置において反応器運転の間の床温度を検知するために位置及び形状決めされた抵抗温度センサー9をも含む。抵抗温度センサー9は、センサー5、6、7又は8より深く(例えば反応器壁から8~18インチ(200~460mm)の所まで)床中に突き出すように取り付けられる。典型的には、抵抗温度センサー9は、床中に充分な量だけ延びた好適なサーモウェル内に配置される。かかるサーモウェルは、反応器の運転の間に曝される研磨的状況からセンサー9を保護し且つ反応器の運転停止の必要なくセンサー9を取り除いて交換することを可能にする。

【0040】

運転の間に図1の系のその他の特徴を測定するためにその他のセンサーを用いることができ、図1の系によって生産される製品の瞬間及び床平均製品特性を測定するために様々なセンサー及びその他の装置を用いることができる。

【0041】

図1の系によって達成される様々な反応を制御するためにプロセス制御変数をどのように制御するか{例えば反応器10内の気相組成、反応器10中に導入されるコモノマーの濃度、反応器中に導入される少なくとも1つの反応成分(例えばエチレン)の分圧並びに反応器10内に導入される各触媒のタイプ及び特性をどのように制御するか、並びに温度を制御するために上記の態様で構成要素30及び32をどのように用いるか}は、よく知られている。本発明のある実施態様において、反応器(例えば図1、2又は3のもの)の運転の間の移行は、

- ・製品の一次特性が移行開始時に最適出発値を有し、
- ・移行期間中生産製品が一次特性の瞬間値が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで第1の時点において初期仕様セットに準拠しなくなり、そして
- ・反応の間に生産される製品が、移行の間の前記の第1の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において、前記の各非一次特性の少なくとも1つの瞬間値が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで、初期仕様セットを満たさなくなるように、プロセス制御変数を調節することによって実施される。

【0042】

図2は、本発明に従って運転を制御することができる別の流動床反応器の簡略断面図である。図2の反応器は、その下方端部とその上方区画との間の円筒状(直線的)区画及び該直線的区画内の分配板12を有する。運転中は、濃密相表面88が反応器内に存在する希薄相材料(濃密相表面88の上方)と反応器内の濃密相材料86(直線的区画、板12及び表面88によって境界が設けられる部分)との境界となる。

【0043】

図3は、本発明に従って運転を制御することができる別の流動床反応器の簡略断面図である。図3の反応器は、その下方端部とその上方区画との間の円筒状(直線的)区画及び該直線的区画内の分配板12を有する。上方区画の各水平断面の直径は、直線的区画の直径より大きいが、図3の反応器の上方区画は図1の反応器10の上方区画とは異なる形状を有する。図3の反応器の運転中は、濃密相表面98が反応器内に存在する希薄相材料(濃密相表面98の上方)と反応器内の濃密相材料96(直線的区画、板12及び表面98によって境界が設けられる部分)との境界となる。

【0044】

10

20

30

40

50

次に、図4～9を参照して本発明のいくつかの実施態様を説明する。図4～9はそれぞれ、(流動床反応器中でのポリオレフィンの生産における)製品が初期仕様セットによって決定されるMI(メルトイインデックス)及び密度を有する第1の反応から製品が目標使用セットによって決定されるMI及び密度を有する目標反応への移行をシミュレートするデータのグラフである。特に、初期仕様セットは22g/10分～26g/10分の範囲のMI及び0.922g/cc～0.926g/ccの範囲の密度を要求し、目標仕様セットは0.80g/10分～1.20g/10分の範囲のMI及び0.916g/cc～0.920g/ccの範囲の密度を要求する。シミュレーションは、移行の間にMIのオーバーシュートが何ら認められず、移行の間の最大許容密度オーバーシュートが0.915g/ccであり、そして生産速度が7.0Mポンド/時間であり且つ床重量が30Mポンドであると想定している。10

【0045】

図4中の曲線50は床平均MI(g/10分の単位)を示し、図4の曲線51は瞬間MI(g/10分の単位)を示し、両者は(移行開始時の)MIの初期床平均値が22.00g/10分であると想定している。曲線50及び51は、t=450分の時点で移行が開始すること(及びMIが初めて初期仕様に準拠しなくなること)を示し、曲線50はt=1345分の時点で製品のMIが初めて目標仕様に準拠したものになることを示す。図4は、移行の間に0.5時間の時定数でMIの瞬間値が変化すると想定している。

【0046】

図5の曲線52は床平均密度(g/ccの単位)を示し、図5の曲線53は瞬間密度(g/ccの単位)を示し、両者は(移行開始時の)密度の初期床平均値が0.922g/ccであると想定している。曲線52は、t=580分の時点で密度が初めて初期仕様に準拠しなくなること及びt=735分において製品の密度が初めて目標仕様に準拠したものになることを示す。曲線52及び53は、密度の瞬間値及び床平均値がt=450分において初めて変化し始めることを示す。図5は、移行の間に0.75時間の時定数で密度の瞬間値が変化すると想定している。20

【0047】

図6の曲線54は床平均MI(g/10分の単位)を示し、図6の曲線55は瞬間MI(g/10分の単位)を示し、両者は(移行開始時の)MIの初期床平均値が26.00g/10分であると想定している。曲線54は、t=560分の時点でMIが初めて初期仕様に準拠しなくなること及びt=1370分の時点でMIが初めて目標仕様に準拠したものになることを示す。曲線54及び55は、t=560分の前の時点でMIの瞬間値及び床平均値が初めて変化し始めることを示す。図6は、移行の間に0.5時間の時定数でMIの瞬間値が変化すると想定している。30

【0048】

図7の曲線56は床平均密度(g/ccの単位)を示し、図7の曲線57は瞬間密度(g/ccの単位)を示し、両者は(移行開始時の)密度の初期床平均値が0.926g/ccであると想定している。曲線56は、t=730分の時点で密度が初めて初期仕様に準拠しなくなること及びt=855分において製品の密度が初めて目標仕様に準拠したものになることを示す。図7は、移行の間に0.75時間の時定数で密度の瞬間値が変化すると想定している。40

【0049】

図8の曲線60は床平均密度(g/ccの単位)を示し、図8の曲線61は瞬間密度(g/ccの単位)を示し、両者は(移行開始時の)密度の初期床平均値が0.9228g/ccであると想定している。曲線60は、t=560分の時点で密度が初めて初期仕様に準拠しなくなること及びt=725分において製品の密度が初めて目標仕様に準拠したものになることを示す。図8は、移行の間に0.75時間の時定数で密度の瞬間値が変化すると想定している。

【0050】

図9の曲線64は床平均密度(g/ccの単位)を示し、図9の曲線65は瞬間密度(50

g / c c の単位)を示し、両者は(移行開始時の)密度の初期床平均値が0.9221 g / c c であると想定している。曲線64は、t = 560分の時点で密度が初めて初期仕様に準拠しなくなること及びt = 1370分において製品の密度が初めて目標仕様に準拠したものになることを示す。図9は、移行の間に7.40時間の時定数で密度の瞬間値が変化すると想定している。

【0051】

ある類の実施態様において、本発明は、移行の間に生産されるオフグレード材料を減らす(又は最小限に抑える又は実質的に最小限に抑える)ように(当初反応から目標反応への)移行についての当初条件を決定するための方法である。また、本発明の方法のある実施態様では、移行を実行するための好ましいプロセス制御変数が決定される。また、ある実施態様は、反応条件を好ましい当初反応条件(移行を実行する前のもの)に設定する工程及び続いての移行終了時に目標反応条件に達するために移行を(本発明に従って決定される態様で)実行する工程をも含む。

10

【0052】

本発明の典型的な実施態様においては、(初期仕様セット及び目標仕様セットの両方によって特定される)製品特性の内の他のどの特性よりも移行の間により多くのオフグレード製品の生産を引き起こしてしまうものが、「一次」特性と特定される。例えば、初期仕様及び目標仕様が本発明のある実施態様に従う図4~9に記載したものである移行を実行するために、(様々な異なる態様で実行された時の)移行期間中生産製品中の、他のどの製品特性が初期仕様セット及び目標仕様セットに準拠しないせいで初期仕様セット及び目標仕様セットの両方に準拠できない製品よりも、ある1つの特性(即ち一次特性)が初期仕様セット及び目標仕様セットに準拠しないせいで初期仕様セット及び目標仕様セットの両方に準拠できない製品の方が多いということになる製品特性を決定することによって、一次特性を特定することができる。

20

【0053】

図4~9に初期仕様及び目標仕様が記載された移行についての一次特性としてM1が特定された次の特定例を検討する。図4~9を基礎とするシミュレーションは、次のことを示す:

20

- ・ M1が図4におけるように変化し且つ密度が図5におけるように変化すると想定したシミュレーションは、移行期間中生産オフグレード製品の総量が104.4 Mポンドであり、M1オフグレード製品の量(移行期間中生産オフグレード製品中のM1がどちらの仕様セットにも準拠しないせいで初期仕様セット及び目標仕様セットの両方に準拠しないものとなるものの量)が104.4 Mポンドであり、そして密度オフグレード製品の量(移行期間中生産オフグレード製品中の密度がどちらの仕様セットにも準拠しないせいで初期仕様セット及び目標仕様セットの両方に準拠しないものとなるものの量)が18.1 Mポンドであることを示す;

30

- ・ M1が図6におけるように変化し且つ密度が図7におけるように変化すると想定したシミュレーションは、移行期間中生産オフグレード製品の量が94.5 Mポンドであり、そして密度オフグレード製品の量が14.6 Mポンドであることを示す;

30

- ・ M1が図6におけるように変化し且つ密度が図8におけるように変化すると想定したシミュレーションは、移行期間中生産オフグレード製品の総量が94.5 Mポンドであり、M1オフグレード製品の量が94.5 Mポンドであり、そして密度オフグレード製品の量が19.3 Mポンドであることを示す;並びに

40

- ・ M1が図6におけるように変化し且つ密度が図9におけるように変化すると想定したシミュレーションは、移行期間中生産オフグレード製品の総量が94.5 Mポンドであり、M1オフグレード製品の量が94.5 Mポンドであり、そして密度オフグレード製品の量が94.5 Mポンドであることを示す。

【0054】

かくして、図4~9を基礎とするシミュレーションは、移行期間中生産製品中で、密度が初期仕様セット及び目標仕様セットの両方に準拠しないせいで両仕様セットに準拠しな

50

いものとなる製品よりも、M I が初期仕様セット及び目標仕様セットの両方に準拠しなくなるせいで両仕様セットに準拠しないものとなる製品の方が多いということを示す。このことは、密度ではなくて M I が一次製品特性であることを示している。本発明に従えば、M I を一次製品特性として特定することは、移行開始時のその他の当初条件並びに移行の間の M I 及び密度の変化のための他の時定数値を想定している追加のシミュレーションによって確認することができる（典型的には確認されるだろう）。

【0055】

本発明のある実施態様（1つの製品特性を一次特性として特定するもの）は、移行期間中生産製品が一次特性のせい及び同時に（又は実質的に同時に）少なくとも1つのその他の各製品特性のせいで「オフグレード」になるように移行を実行するための好ましいプロセス制御変数を特定する。好ましくは、この好ましいプロセス制御変数は、移行の間に各非一次特性が目標仕様セットに準拠する値に到達することができるだけ遅くなる（しかし一次特性が目標仕様セットに準拠する値に到達する時点よりは遅くない）ようとする。かかるプロセス制御変数を用いて移行を実行することにより、本発明に従って課されるその他の制約を受ける移行の間に、各非一次特性が比較的ゆっくり変化する（即ち各非一次特性の変化についての時定数が最大化される）。

10

【0056】

例えば、M I を初期仕様セット及び目標仕様セットが図4～9に記載されたものである移行のための一次特性として特定する実施態様を検討する（図4～9に示されたように、初期仕様セットは 22.00 g / 10 分 M I 26.00 g / 10 分及び 0.922 g / c c 密度 0.926 g / c c を要求し、目標仕様セットは 0.80 g / 10 分 M I 1.20 g / 10 分及び 0.916 g / c c 密度 0.920 g / c c を要求する）。図6の曲線54及び図7の曲線56に示された移行についての当初条件（即ち初期床平均 M I = 26.00 g / 10 分及び初期床平均密度 = 0.926 g / c c ）は、移行の間に生産されるオフグレード材料を最小限に抑える。しかしながら、図6及び7に合致するように移行を実行する（曲線54及び56によって示される当初条件を選択することによるものを含む）ことにより、本発明に従ってオフグレード材料の生産が最小限に抑えられる（オフグレード製品の生産がたった 94.5 M ポンドとなる）が、M I 及び密度の両方が移行の間に素早く（即ちそれぞれ 0.5 及び 0.75 時間の時定数で）変化することが要求される。

20

30

【0057】

また、図6及び8に合致するように移行を実行し（曲線54及び60によって示される当初条件を選択することによるものを含む）又は図6及び9に合致するように移行を実行する（曲線54及び64によって示される当初条件を選択することによるものを含む）ことによっても、本発明に従ってオフグレード材料の生産が最小限に抑えられる（オフグレード製品の生産がたった 94.5 M ポンドとなる）。図6及び9に合致するように移行を実行する方が（図6及び8に合致するように又は図6及び7に合致するように移行を実行するよりも）好ましい。というのも、前者は、本発明に従ってオフグレード材料の生産を最小限に抑えるだけではなく、移行の間に密度を素早く変化させるための要件をも取り除く（即ち 7.40 時間の時定数での密度のはるかにゆっくりな変化を指定する）からである。他方、M I については、図6及び9に合致するように移行を実行する場合も、図6及び8に合致するように移行を実行する場合も、図6及び7に合致するように移行を実行する場合も、移行の間の 0.5 時間の時定数での M I の変化が要求される。

40

【0058】

図6及び9に合致する好ましい当初条件及びプロセス制御変数を特定するための好ましい方法 { オフグレード材料生産を最小限に抑えるすでに特定された当初条件及びプロセス制御変数（即ち図6及び7のもの）を有する } は、次の工程を含む：

生産される製品が一次特性のせいでオフグレードになるのと同時に（又は実質的に同時に）懸案の各非一次製品特性（即ち密度）のせいで移行期間中生産製品がオフグレードになるように、当初条件及びプロセス制御変数を決定する。従って、図6及び8に合致する

50

当初条件及びプロセス制御変数を決定する。図6において、移行期間中生産製品は、 $t = 560$ 分において一次特性(MI)のせいで「オフグレード」になる。この時間($t = 560$ 分)を決定したら、図8をもたらす初期値及びプロセス制御変数を、同じ時点($t = 560$ 分)において移行期間中生産オフグレード製品の合計量が増えることなく密度のせいで移行期間中生産製品がオフグレードになるように、決定する。

次いで、

・懸案の各非一次特性(即ち密度)ができるだけ遅く(しかし一次特性が目標仕様セットに準拠する値に達する時点よりは遅くない時点において)目標仕様セットに準拠する値に到達し;且つ、

・生産製品が一次特性のせいでオフグレードになると同時に(又は実質的に同時に)、移行期間中生産オフグレード製品の合計量が増えることなく、懸案の各非一次製品特性(即ち密度)のせいで移行期間中生産製品がオフグレードになる:

ような好ましい当初条件及びプロセス制御変数(即ち図6及び9と一致したもの)を決定する。図8では、移行期間中生産製品の密度が $t = 725$ 分において初めて目標仕様セットに準拠したものになり、図6では、 $t = 1370$ 分において移行期間中生産製品のMIが初めて目標仕様セットに準拠したものになる。これらの時間を決定したら、図9をもたらす初期値及びプロセス制御変数(密度を変化させるための時定数を含む)を、(移行期間中生産オフグレード製品の合計量が増えることなく、)移行期間中生産製品の密度が $t = 1370$ 分において初めて目標仕様セットに準拠したものになるように、決定する。

【0059】

より一般的には、本発明の方法のある実施態様は、(初期仕様セットによって決定される特性を有する)ある製品を生産するための第1の反応から(目標仕様セットによって決定される特性を有する)目標製品を生産するための目標反応への移行のためのパラメーター(移行を開始させるための当初反応パラメーター及び移行の間の製品パラメーターの変化についての時定数を含む)を決定する。図10に示したように、この方法は、次の工程を含むことができる:

(a) 初期仕様セット及び目標仕様セットによって特定される特性から製品の一次特性を決定する工程(図10の工程300);

(b) 前記一次特性の(移行開始時における)出発値であって、移行期間中生産オフグレード製品の量を最小限に抑え又は実質的に最小限に抑えて、(移行の開始時又は移行の間の)第1の時点において一次特性が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しないものになるようにし且つ移行期間中生産製品の一次特性が移行終了時の第2の時点において初めて目標仕様セットに準拠したものにする前記出発値を決定する工程(図10の工程302);並びに

(c) 移行の間の前記の第1の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において各非一次特性(各非一次特性とは、一次特性以外の、初期仕様セット及び目標仕様セットによって特定される特性の1つである)が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しないものになるように、移行開始時に製品の前記の各非一次特性の少なくとも1つについての出発値を決定し且つ移行の間に前記の各非一次特性の変化のための時定数を決定する工程(図10の工程304)。

【0060】

好ましくは、工程(c)はまた、前記の第2の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において初めて移行期間中生産製品の各非一次特性が目標仕様セットに準拠したものになるように、前記の各非一次特性の変化についての時定数を決定する工程をも含む。ある実施態様においては、製品の二次特性及び三次特性のそれぞれについての(並びに随意としての製品の追加の特性についての)出発条件(及び時定数)は、

・(前記の第1の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において)一次特性、二次特性及び三次特性のそれぞれ(並びに随意としての追加の特性)が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しなくなり、且つ

・移行期間中生産製品の一次特性、二次特性及び三次特性のそれぞれ(並びに随意として

10

20

30

40

50

の追加の特性)が前記の第2の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において初めて目標仕様セットに準拠したものになる。

ように、決定される。好ましくは、各非一次特性が一次特性と同時に(又は実質的に同時に)「オフグレード」になり、そして各非一次特性ができるだけ遅く(しかし一次特性が目標仕様セットに準拠した値に達する時点よりは遅くない時点において)目標仕様セットに準拠した値に達して、各非一次特性の変化についての時定数が最大になるようとする。典型的には、(例えば反応の制御を容易にするために、)オフグレード製品の生産量が増えることなく移行の間に比較的ゆっくり各非一次製品特性が変化するのが好ましい。

【0061】

図10の工程300、302及び304を含む方法はまた、随意に次の工程をも含む：
(d)プロセス制御変数を、

- ・一次特性及び各非一次特性が移行開始時に工程(b)及び(c)において決定される出発値を有するように、そして

- ・前記の第1の時点において一次特性が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しなくなり且つ移行の間の前記の第1の時点と少なくとも実質的に合致するある時点において前記の各非一次特性が初期仕様セットに準拠しなくなるせいで移行期間中生産製品が初期仕様セットに準拠しなくなるように、

制御することによって、移行を実行する(図10の工程306)。この反応プロセスのモデルは、工程(d)において制御されるプロセス制御変数(例えば温度、気体組成、コモノマー組成、反応器圧力及び/又は触媒組成)を、すべての「瞬間」製品特性が工程(b)及び(c)において決定された出発値を有するように、そして各プロセス制御変数(ここでは操作パラメーターとも称される)が工程(b)及び(c)に合致する態様で移行を実行するために時間の関数として変化するように、決定するために用いることができる。

【0062】

(初期仕様セット及び目標仕様セットによって特定される特性から)反応器中で生産される製品の一次特性を特定する工程を含む本発明の方法のある実施態様において、一次特性を特定する工程は、次の工程を含むことができる：

- ・移行開始時に(初期仕様セットに準拠している)多くの様々な当初製品特性について、移行の前、間及び後に、N種の製品特性(Nは正の整数である)のそれぞれについて、瞬間及び平均製品特性(例えば製品が流動床反応器中で生産される場合の床平均特性)を示すデータ(例えばヒストリカルデータ、シミュレートデータ又はモデリングデータ)を得る工程；並びに

- ・製品特性の内の1つであって他のどの特性よりも移行の間により多くのオフグレード製品の生産を引き起こしてしまうものを、一次特性として特定する工程。これは、次のように行うことができる：一次特性が(初期仕様セット及び目標仕様セットに)準拠しなくなるせいで初期仕様セットや目標仕様セットのいずれにも準拠しないオフグレード製品の最初の部分が生産されるように移行を実行できることを割り出し、そして他の任意の製品特性が初期仕様セット及び目標仕様セットに準拠しないせいで初期仕様セットや目標仕様セットのいずれにも準拠しないオフグレード製品が前記の最初の部分の量と等しい量又はそれより多い量が生産されるように移行を実行することはできないことも割り出す。

【0063】

別の実施態様において、この方法は、次の工程を含む：

(a)一次製品特性(例えばM1及び密度の内の方)、二次製品特性(例えばM1及び密度の内の方)並びに随意としての1つ以上の追加の(例えば三次)製品特性について、(反応移行開始時における)最適出発値並びに(各製品特性が変化し始めるための)初期変化時間並びに(移行の間に各製品特性が変化するための)時定数を決定する工程；並びに

(b)製品特性の瞬間値を工程(a)で決定された最適出発値に設定するための操作パラメーター(例えば温度、気体組成、コモノマー組成、反応器圧力及び/又は触媒組成)を決定し、そして、工程(a)で決定された初期変化時間及び時定数に一致する態様で移行

10

20

30

40

50

を実行するためには前記各操作パラメーターを時間の関数としてどのように変化させるのかを決定する工程。

【0064】

典型的には、工程(b)は、製品特性と操作パラメーターの瞬間値とを関連づける反応プロセスのモデルを用いて実施される。また、この方法は好ましくは次の工程をも含む：(c)瞬間製品特性を工程(a)で決定された最適出発値に設定し且つ工程(a)で決定された初期変化時間及び時定数のそれぞれに一致する態様で瞬間製品特性を変化させるために操作パラメーターを調節することによって移行を実行する。

【0065】

本発明の典型的な実施態様において、当初反応及び目標反応の間に生産される製品は、樹脂である。(初期仕様セットによって決定される特性を有する)当初樹脂製品の生産から(目標仕様セットによって決定される特性を有する)最終樹脂製品への移行の間に生成するオフグレード樹脂の量は、本発明に従って、移行の開始時に(初期仕様セットによって許容される範囲内の)選ばれた当初樹脂製品特性のセットを有する樹脂を生産することによって、有意に減らす(好ましくは最小限に抑える)ことができる。典型的な実施態様において、(移行開始時の)上記の選ばれた当初樹脂製品特性には、樹脂密度及び樹脂流動性(例えばM1又はF1)が含まれる。移行開始時の当初樹脂製品特性を最適に選ぶことによって、オフグレード容量を、典型的には、移行開始時の(初期仕様セットによって許容される範囲内の)無計画に決定した当初樹脂製品特性で生産される量より35%も減らすことができる。(移行開始時の)選ばれた当初樹脂製品特性は、反応器の制約、プロセス動力学及び目標製品特性に基づいて予め決定することができる。反応器の制約、プロセス動力学及び目標製品特性は、分析的及び数値的方法を用いてモデリングすることができる。本発明に従って(例えば数値的、グラフ的且つ/又は分析的方法によって)決定される(移行開始時の)最適当初樹脂製品特性は、典型的には直感的にわかるものではなく、典型的には従来の考えとは一致しない。

【0066】

次に、本発明に従って制御することができる工業規模反応(例えば工業規模の気相流動床重合反応)の例を説明する。かかる反応の内のあるものは、図1の反応器10の幾何学構造を有する反応器、又は図2若しくは図3の幾何学構造を有する反応器中で行うことができる。本発明の様々な実施態様においては、様々な異なる反応器の性能が本発明に従って制御される。

【0067】

ある実施態様においては、連続気相流動床反応器が、次のように重合を実施するために運転されながら、本発明に従って制御される。流動床は、ポリマー粒子(顆粒)から成る。第1モノマー及び水素の気体供給流を液状又は気体状コモノマーと一緒に混合用T字装置中で互いに混合し、反応器の床の下の再循環気体ライン中に導入する。例えば、第1モノマーはエチレンであり、コモノマーはヘキセンである。エチレン、水素及びコモノマーの個々の流量を、一定の組成目標を維持するように調節する。エチレン濃度は、一定のエチレン分圧を維持するように調節する。水素は、一定の水素対エチレンのモル比を維持するように調節する。ヘキセンは、一定のヘキセン対エチレンのモル比を維持するように調節する。再循環気体流中で比較的一定の組成を確保するために、すべての気体の濃度をオンラインガスクロマトグラフィーによって測定する。固体状又は液体状触媒は、精製窒素をキャリヤーとして用いて流動床中に直接注入する。その割合は、一定の生産速度を維持するように調節する。成長するポリマー粒子の反応用床は、反応ゾーン中への補充供給気体及び再循環気体の連続流によって、流動状態に保たれる。ある実施においては、これを達成するために1~3フィート/秒の見掛け気体速度を用い、反応器は300psigの全圧で運転される。一定の反応器温度を維持するためには、重合による熱発生の速度の変化に適応するように再循環気体の温度を上げたり下げたりして連続的に調節する。流動床は、粒状製品の生成速度に等しい速度で床の一部を取り出すことによって、一定の高さに保たれる。製品は、一連の弁を介して一定容量のチャンバー中に半連続的に取り出され、

10

20

30

40

50

これは同時に排気されて反応器に戻される。これによって製品の効率良い取り出しが可能になると同時に、未反応気体の大部分が反応器に再循環されて戻される。この製品は同伴されてきた炭化水素を除去するためにページされ、痕跡量の残留触媒を失活させるために少量の湿った窒素流で処理される。

【0068】

別の実施態様においては、反応器は、様々なプロセス（例えば溶液、スラリー又は気相プロセス）を用いて重合を実施するために運転されながら、本発明に従って制御される。例えば、反応器は気相重合プロセスによってポリオレフィンポリマーを生産するために運転される流動床反応器であることができる。このタイプの反応器及びかかる反応器を運転するための手段は、よく知られている。気相重合プロセスを実施するためにかかる反応器を運転するに当たっては、重合媒体を機械的に攪拌したり、気体状モノマー及び希釈剤の連続流によって流動化させたりすることができる。

10

【0069】

ある実施態様においては、重合反応が本発明に従って制御される。この反応は、連続気相プロセス（例えば流動床プロセス）であることができる。かかるプロセスを実施するための流動床反応器は、典型的には、反応ゾーン及びいわゆる速度低減ゾーンを含む。反応ゾーンは、成長するポリマー粒子、生成したポリマー粒子及び少量の触媒粒子が反応ゾーンに通される気体状モノマー及び重合熱を除去するための希釈剤の連続流によって流動化されて成る。随意に、再循環される気体の一部を冷却し且つ圧縮して、反応ゾーンに再び入る時の循環気体流の熱を除去する能力を高める液体を形成させることができる。この運転方法は、「凝縮モード」と称される。好適な気体流量は、簡単な実験によって容易に決定することができる。循環気体流への気体状モノマーの補充は、粒状ポリマー製品及びそれに関連するモノマーが反応器から取り出される速度に等しい速度で行われ、反応器中に通される気体の組成は、反応ゾーン内で本質的に定常状態の気体組成を維持するように調節される。反応ゾーンから出る気体は速度低減ゾーンに通され、そこで同伴してきた粒子が取り除かれる。もっと微細な同伴粒子及び粉塵は、サイクロン及び／又は微細フィルター中で取り除くことができる。気体は熱交換器に通されてそこで重合の熱が取り除かれ、コンプレッサー中で圧縮され、次いで反応ゾーンに戻される。

20

【0070】

流動床プロセスの反応器温度は、30又は40又は50～90又は100又は110又は120又は150の範囲であることができる。一般的に、反応器温度は、反応器内のポリマー製品の焼結温度を考慮に入れて実現可能な最も高い温度で操作される。重合温度又は反応温度は、典型的には、生成されるポリマーの溶融又は「焼結」温度より低くしなければならない。従って、1つの実施態様における温度の上限は、反応器中で生産されるポリオレフィンの融点である。

30

【0071】

別の実施態様において、本発明に従って運転を制御される反応器は、スラリー重合プロセスによって重合を実施するものである。スラリー重合プロセスは一般的に1～50atmの範囲及びそれ以上の圧力、並びに0～120の範囲、より特定的には30～100の範囲の温度を用いる。スラリー重合においては、液体重合希釈剤媒体にモノマー及びコモノマー並びにしばしば水素を触媒と共に添加したものの中で、固体粒状ポリマーの懸濁液を生成させる。この希釈剤を含む懸濁液は、反応器から断続的に又は連続的に取り出され、揮発性成分がポリマーから分離されて随意に蒸留後に反応器に再循環される。重合媒体中に用いられる液状希釈剤は、典型的には3～7個の炭素原子を有するアルカン、1つの実施態様においては分岐鎖状アルカンである。用いられる媒体は、重合条件下において液状であり且つ比較的不活性であるべきである。プロパン媒体を用いる場合には、反応希釈剤の臨界温度及び臨界圧力以上においてプロセスを操作しなければならない。1つの実施態様においては、ヘキサン、イソペンタン又はイソブタン媒体を用いる。

40

【0072】

別の実施態様において、本発明に従って制御される反応は、ポリマーが溶液状になる温

50

度以下の温度に保ったスラリープロセス又は粒子形状重合である／これらの重合を含む。別の実施態様において、本発明に従って制御される反応は、ループ反応器又は直列の、並列の若しくはそれらの組合せとしての複数の攪拌式反応器の内の1つである。スラリープロセスの非限定的な例には、連続ループ又は攪拌槽プロセスが包含される。

【0073】

本発明のいくつかの実施態様に従って制御される反応は、オレフィン（例えばエチレン）のホモポリマー、及び／又はオレフィン（特にエチレン）と少なくとも1種の別のオレフィンとのコポリマー、ターポリマー等を生産するものであることができる。前記オレフィンは、例えば、1つの実施態様においては2～16個の炭素原子を有することができ；別の実施態様においてはエチレン及び3～12個の炭素原子を有するコモノマー；さらに別の実施態様においてはエチレン及び4～10個の炭素原子を有するコモノマー；さらに別の実施態様においてはエチレン及び4～8個の炭素原子を有するコモノマーであることができる。本発明に従って制御される反応は、ポリエチレンを生産することができるものである。かかるポリエチレンは、エチレンのホモポリマー及びエチレンと少なくとも1種の - オレフィンとのインターポリマー（エチレン含有率が含まれる全モノマーの少なくとも約50重量%であるもの）であることができる。本発明の実施態様において用いることができるオレフィンの例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン等がある。また、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロペニタジエン、ジシクロペニタジエン、4-ビニルシクロヘキサ-1-エン、1,5-シクロオクタジエン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン及び5-ビニル-2-ノルボルネンのようなポリエン、並びに重合媒体中で現場で生成されるオレフィンもここで利用可能である。オレフィンが重合媒体中で現場で生成されるものである場合、長鎖分岐鎖を含有するポリオレフィンの生成が行われることができる。10

【0074】

ポリエチレン又はポリプロピレンの生産において、コモノマーを重合反応器中に存在させることができる。存在させる場合、このコモノマーは、エチレン又はプロピレンモノマーに対して任意の割合（最終樹脂中の所望の重量%のコモノマーの取り込みを達成するもの）で存在させることができる。ポリエチレン生産の1つの実施態様においては、コモノマーをエチレンに対して0.0001（コモノマー：エチレン）～50のモル比範囲で、別の実施態様においては0.0001～5、さらに別の実施態様においては0.0005～1.0、さらに別の実施態様においては0.001～0.5のモル比範囲で、存在させる。絶対項で表わして、ポリエチレンの製造においては、重合反応器中に存在させるエチレンの量は、1つの実施態様においては1000気圧まで、別の実施態様においては500気圧まで、さらに別の実施態様においては200気圧まで、さらに別の実施態様においては100気圧まで、さらに別の実施態様においては50気圧までの範囲ができる。30

【0075】

オレフィン重合においては、ポリオレフィンの最終特性を調節するために、しばしば水素ガスが用いられる。あるタイプの触媒系については、水素濃度（分圧）が高くなるにつれて生成するポリオレフィンのメルトフロー（MF）及び／又はメルトイソインデックス（MI）が大きくなることが知られている。従って、MF又はMIは水素濃度に影響を受けることがある。重合における水素の量は、全重合性モノマー、例えばエチレン、又はエチレンとヘキセン若しくはプロパンとのブレンドに対するモル比として、表わすことができる。ある種の重合プロセスにおいて用いられる水素の量は、最終ポリオレフィン樹脂の所望のMF又はMIを達成するのに必要な量である。1つの実施態様において、水素対全モノマーのモル比（H₂：モノマー）は、0.00001超とする。このモル比は、別の実施態様においては0.0005超、さらに別の実施態様においては0.001超であって、さらに別の実施態様においては10未満、さらに別の実施態様においては5未満、さらに別の実施態様においては3未満、さらに別の実施態様においては0.10未満であり、こ40

10

20

20

30

40

50

ここで、望ましい範囲は、ここに記載した任意のモル比上限と任意のモル比下限との任意の組合せを含むことができる。別方式で表わすと、任意の時点における反応器中の水素の量は、1つの実施態様においては10 ppmまで、別の実施態様においては100若しくは3000若しくは4000若しくは5000 ppmまで、又はさらに別の実施態様においては10 ppm~5000 ppmの範囲、別の実施態様においては500 ppm~2000 ppmの範囲であることができる。

【0076】

本発明のある実施態様に従って制御される反応器は、2つ以上の反応器を直列に用いる段階的反応器（1つの反応器が例えば高分子量成分を生産し且つ別の反応器が低分子量成分を生産することができるもの）の1つであることができる。10

【0077】

本発明に従って制御される反応器は、バルキーリガンドメタロセンタイプの触媒系の存在下でトリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム及びトリ-n-ヘキシルアルミニウム並びにジエチルアルミニウムクロリド、ジブチル亜鉛等のようなスカベンジャーが不在の又は本質的でない状況でのスラリー又は気相プロセスを実施することができる。「本質的でない」とは、これらの化合物が反応器や反応器成分に故意には添加されず、存在する場合にも反応器中に1 ppm未満しか存在しないということを意味する。

【0078】

本発明に従って制御される反応器は、1種以上の触媒を、触媒系（又はその成分）の重量を基準として10重量%までの金属-脂肪酸、例えばステアリン酸アルミニウムと組み合わせて、用いることができるものである。好適であり得る別の金属には、その他の第2族及び第5~13族金属が含まれる。別の実施態様においては、金属-脂肪酸化合物の溶液を反応器中に供給する。別の実施態様においては、金属-脂肪酸化合物を触媒と混合し、反応器中に別途供給する。これらの物質は、触媒と混合してもよく、触媒系又はその成分と共に又はそれらなしで溶液状で又はスラリー状で反応器中に供給してもよい。20

【0079】

本発明のいくつかの実施態様に従って制御される反応器においては、担持された触媒を、活性剤と組み合わせることができ、そしてタンブリング及び/又は他の好適な手段によってエトキシル化若しくはメトキシル化アミンのような帯電防止剤（例えばKemamine AS-990（米国デラウェア州ブルーミントン所在のICI Specialties社））2.5重量%まで（触媒組成物の重量に対して）と組み合わせることもできる。その他の帯電防止組成物には、Octastat類の化合物、より特定的にはOctastat 2000、3000及び5000が含まれる。30

【0080】

金属脂肪酸及び帯電防止剤は、固体スラリー又は溶液として、反応器中に別々の供給物として、添加することができる。この添加方法の1つの利点は、添加剤の割合のオンライン調節を可能にすることである。

【0081】

本発明に従って生産することができるポリマーの例には、次のものが含まれる：C₂~C₁₈-オレフィンのホモポリマー及びコポリマー；ポリ塩化ビニル、エチレンプロピレンゴム（EPR）；エチレン-プロピレンジエンゴム（EPDM）；ポリイソブレン；ポリスチレン；ポリブタジエン；ブタジエンとスチレンとを共重合させたポリマー；ブタジエンとイソブレンとを共重合させたポリマー；ブタジエンとアクリロニトリルとのポリマー；イソブチレンとイソブレンとを共重合させたポリマー；エチレンブテンゴム及びエチレンブテンジエンゴム；並びにポリクロロブレン；ノルボルネンのホモポリマー及び1種以上のC₂~C₁₈-オレフィンとのコポリマー；1種以上のC₂~C₁₈-オレフィンとジエンとのターポリマー。40

【0082】

本発明に従って制御される反応器中に存在させることができるモノマーには、次のものの内の1種以上が含まれる：C₂~C₁₈-オレフィン、例えばエチレン、プロピレン

10

20

30

40

50

、及び随意としての少なくとも 1 種のジエン、例えばヘキサジエン、ジシクロペニタジエン、メチルオクタジエン（例えば 1 - メチル - 1 , 6 - オクタジエン及び 7 - メチル - 1 , 6 - オクタジエン）を含むオクタジエン、ノルボルナジエン及びエチリデンノルボルネン；並びに容易に縮合可能なモノマー、例えばイソブレン、スチレン、ブタジエン、イソブチレン、クロロブレン、アクリロニトリル、ノルボルネンのような環状オレフィン。

【 0 0 8 3 】

流動床重合（例えば機械的に攪拌され且つ / 又は気体で流動化された）反応は、本発明のある実施態様に従って制御することができる。前記反応は、任意のタイプの流動化重合反応ができる、単一の反応器中で実施することもでき、直列の 2 つ以上の反応器のような複数の反応器中で実施することもできる。

10

【 0 0 8 4 】

様々な実施態様において、多くの異なるタイプの重合触媒を本発明に従って制御される重合プロセスに用いることができる。単一の触媒を用いることもでき、所望ならば触媒の混合物を用いることもできる。前記触媒は、可溶性であっても不溶性であってもよく、担持されていても担持されていなくてもよい。これは、プレポリマーであることもでき、充填剤と共に若しくは充填剤なしで噴霧乾燥されたものであることもでき、液体若しくは溶液、スラリー / 懸濁液又は分散体であること也可以。これらの触媒は、当技術分野においてよく知られた助触媒及び促進剤と共に用いられる。典型的には、これらはアルキルアルミニウム類、ハロゲン化アルキルアルミニウム類、水素化アルキルアルミニウム類及びアルミノキサンである。例示目的だけで、好適な触媒の例には、チーグラー・ナッタ触媒、クロムベース触媒、バナジウムベース触媒（例えばオキシ塩化バナジウム及びバナジウムアセチルアセトネット）、メタロセン触媒及び他のシングルサイト若しくはシングルサイト様触媒、カチオン形態の金属ハロゲン化物（例えば三ハロゲン化アルミニウム）、アニオン性開始剤（例えばブチルリチウム）、コバルト触媒及びその混合物、ニッケル触媒及びその混合物、希土類金属触媒（即ち周期表の原子番号 57 ~ 103 の金属を含有するもの）、例えばセリウム、ランタン、プラセオジム、ガドリニウム及びネオジムの化合物が含まれる。

20

【 0 0 8 5 】

様々な実施態様において、本発明に従って制御される重合反応は、（例えば）不活性粒状粒子のようなその他の添加剤を用いることができる。

30

【 0 0 8 6 】

以上、本発明のいくつかの実施態様を例示して説明してきたが、本発明は説明して示した特定実施態様に限定されないということを理解すべきである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 7 】

【図 1】本発明に従って運転を制御することができる流動床反応器（10）を含む系の簡略断面図である。

【図 2】本発明に従って運転を制御することができる別の流動床反応器の簡略断面図である。

【図 3】本発明に従って運転を制御することができる別の流動床反応器の簡略断面図である。

40

【図 4】流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均メルトイントデックス（M I）（単位 g / 10 分）のグラフである。

【図 5】流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均密度（g / c c の単位）のグラフである。

【図 6】図 4 とは異なる初期値を想定した、流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均 M I のグラフである。

【図 7】図 5 とは異なる初期値を想定した、流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均密度のグラフである。

【図 8】図 7 とは異なる初期値を想定した、流動床反応器中で生産されるポリオレフィン

50

のシミュレートされた瞬間及び床平均密度のグラフである。

【図9】図7や図8とは異なる初期値及び変化のための時定数を想定した、流動床反応器中で生産されるポリオレフィンのシミュレートされた瞬間及び床平均密度のグラフである。

【図10】本発明の方法のある実施態様のフロー・チャートである。

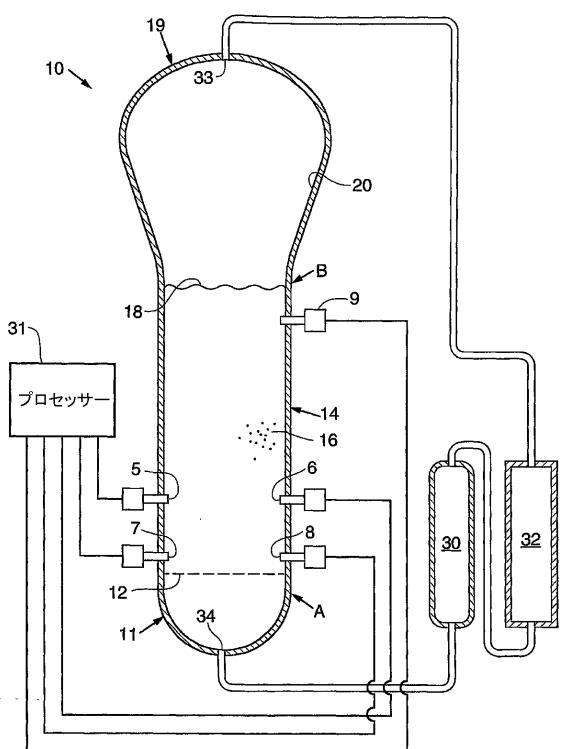
【符号の説明】

[0 0 8 8]

- 5、6、7、8 . . . スキン温度センサー
9 . . . 抵抗温度センサー
10 . . . 流動床反応器
11 . . . 下方端部
12 . . . 分配板
14 . . . 円筒状区画
16、86、96 . . . 濃密相材料
18、88、98 . . . 濃密相表面
19 . . . 上方区画
20 . . . フリーボード面
30 . . . 循環気体冷却器
32 . . . コンプレッサー

10

〔 図 1 〕



(2)

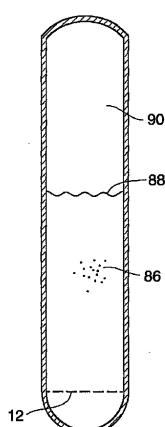


FIG. 2

【図 3】

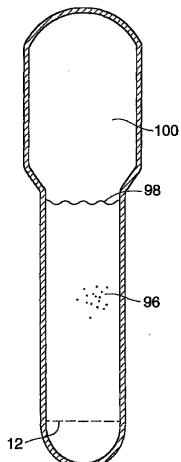
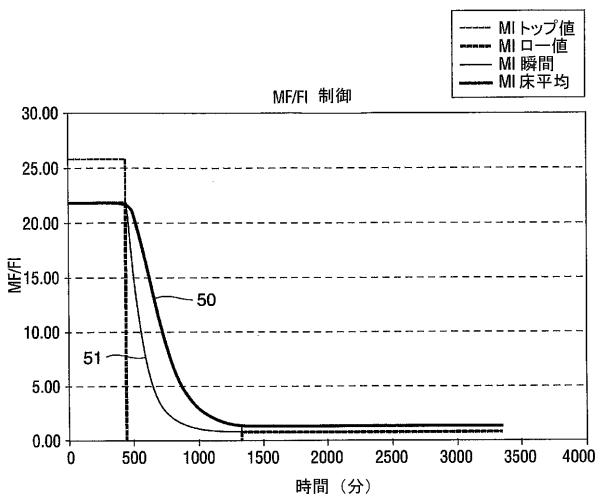
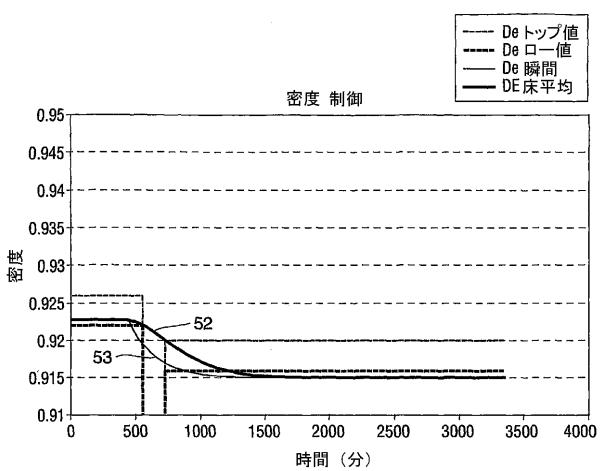


FIG. 3

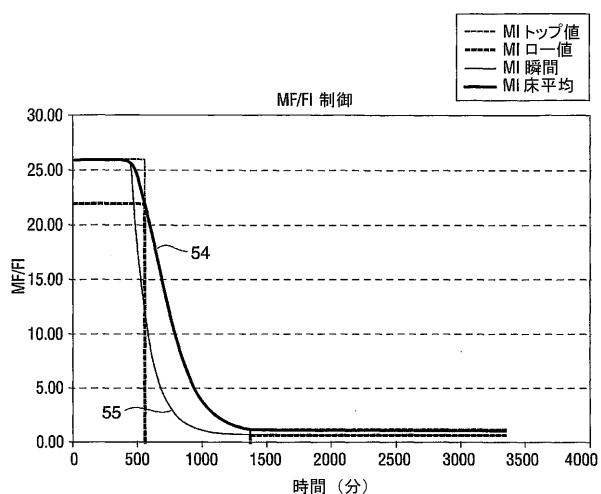
【図 4】



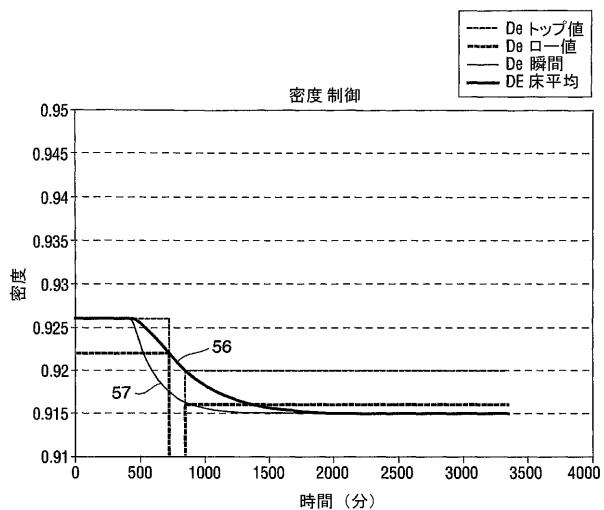
【図 5】



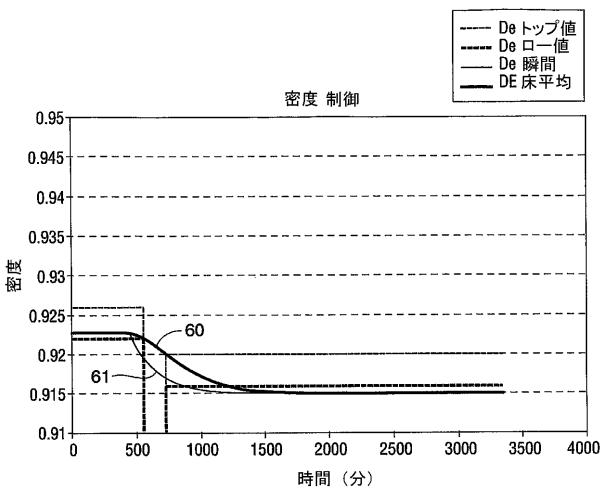
【図 6】



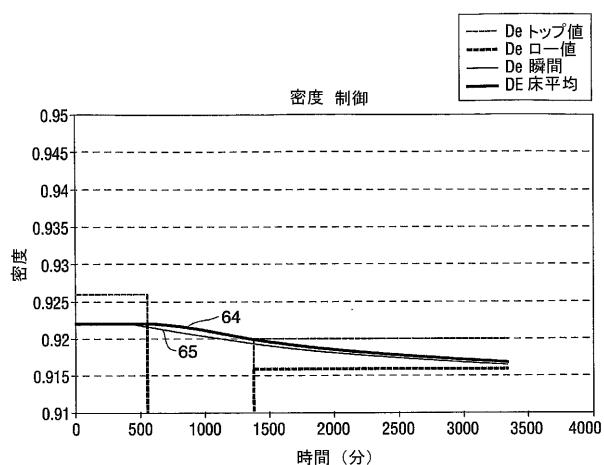
【図7】



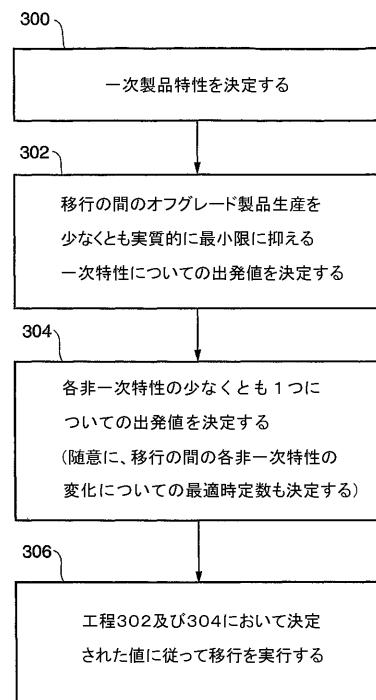
【図8】



【図9】



【図10】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2006/017538
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J8/24 B01J19/00		
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) B01J C08F G05B		
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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>MCUALEY K B ET AL: "OPTIMAL GRADE TRANSITIONS IN A GAS PHASE POLYETHYLENE REACTOR" AIChE JOURNAL, NEW YORK, NY, US, vol. 38, no. 10, October 1992 (1992-10), pages 1564-1576, XP002056613 ISSN: 0001-1541 abstract page 1564, left-hand column, paragraph 1 - page 1565, left-hand column, paragraph 1 page 1566, right-hand column, last paragraph - page 1567, left-hand column, paragraph 2 page 1569, right-hand column, last paragraph - page 1571, left-hand column, paragraph 1; tables 1,4</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>Date of the actual completion of the international search 25 September 2006</p>		<p>Date of mailing of the international search report 04/10/2006</p>
<p>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</p>		<p>Authorized officer Nazario, Luis</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/017538

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2004/029108 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION; PARRISH, JO) 8 April 2004 (2004-04-08) cited in the application abstract page 2, line 3 – line 30 page 5, line 10 – line 28 page 6, line 17 – line 27 page 7, line 3 – line 21 page 9, line 13 – line 19 page 12, line 21 – page 13, line 20 example 1</p> <p>US 5 627 242 A (JACOBSEN ET AL) 6 May 1997 (1997-05-06) cited in the application abstract column 2, line 38 – column 3, line 55 column 4, line 1 – line 14 column 5, line 1 – line 45 column 7, line 8 – line 67</p> <p>WO 03/022888 A (UOP LLC; JACOBSEN, LANCE, L) 20 March 2003 (2003-03-20) abstract page 2, line 7 – line 17 page 5, line 5 – line 29 page 7, line 27 – page 8, line 15</p> <p>WO 93/24533 A (AMOCO CORPORATION) 9 December 1993 (1993-12-09) abstract page 2, line 3 – line 14 page 3, line 5 – line 21</p>	1-15
A		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/017538

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2004029108	A	08-04-2004	AU	2003254237 A1		19-04-2004
			BR	0314484 A		26-07-2005
			CA	2499233 A1		08-04-2004
			CN	1684987 A		19-10-2005
			EP	1546220 A1		29-06-2005
			JP	2006500458 T		05-01-2006
			US	2004063871 A1		01-04-2004
US 5627242	A	06-05-1997	AT	189236 T		15-02-2000
			AU	702957 B2		11-03-1999
			AU	1661997 A		02-10-1997
			BR	9701574 A		18-08-1998
			CA	2201223 A1		28-09-1997
			CN	1163274 A		29-10-1997
			CZ	9700953 A3		15-10-1997
			DE	69701199 D1		02-03-2000
			DE	69701199 T2		28-09-2000
			EP	0798318 A2		01-10-1997
			ES	2143284 T3		01-05-2000
			HU	9700668 A2		02-03-1998
			ID	21844 A		05-08-1999
			JP	3177185 B2		18-06-2001
			JP	10036412 A		10-02-1998
			PL	319195 A1		29-09-1997
			SK	41697 A3		02-12-1998
			TR	9700239 A1		21-10-1997
			ZA	9702572 A		20-10-1997
WO 03022888	A	20-03-2003	SK	7372003 A3		04-11-2003
WO 9324533	A	09-12-1993	CA	2136224 C		24-11-1998
			CN	1081683 A		09-02-1994
			DE	69308209 D1		27-03-1997
			DE	69308209 T2		12-06-1997
			EP	0642534 A1		15-03-1995
			ES	2097520 T3		01-04-1997
			HU	70863 A2		28-11-1995
			JP	2675919 B2		12-11-1997
			JP	7504708 T		25-05-1995
			KR	148257 B1		17-08-1998
			RU	2122005 C1		20-11-1998
			TR	27889 A		11-10-1995

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジョン アール・パリッシュ

アメリカ合衆国 25313 ウエストバージニア、クロス レインズ、デンプシー ドライブ
5002

(72)発明者 リチャード ジェイ・ストルツ

アメリカ合衆国 77521-8147 テキサス、ベイタウン、パークベンド ドライブ 43
02

F ターム(参考) 3C100 AA21 BB27 EE11

4J011 AA01 AB01 AB10 DA06 MA01 MA02 MA03 MA08 MA14 MA15
MA17 MB01