

【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】平成17年3月10日(2005.3.10)

【公表番号】特表2002-504955(P2002-504955A)

【公表日】平成14年2月12日(2002.2.12)

【出願番号】特願平11-503855

【国際特許分類第7版】

C 0 8 F 2/02

C 0 8 F 210/06

【F I】

C 0 8 F 2/02

C 0 8 F 210/06

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月2日(2004.6.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

手続補正書

平成16年6月2日

特許庁長官 今井 康夫 殿

1. 事件の表示

平成11年特許願第503855号

PCT/FI98/00555

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 デンマーク国, 2800 リングバイ, リングバイ
ホベドゲイド 96

名称 ボレアリス エイ／エス

3. 代理人

〒105-0003

住所 東京都港区西新橋2-19-2 西新橋YSビル3階
電話 03(5401)2521氏名 (8554) 弁理士 松井光夫


4. 補正により増加する請求項の数 なし

5. 補正対象書類名 特許法第184条の5第1項の規定による書面

6. 補正対象項目名 (1) 特許請求の範囲

(2) 明細書

7. 補正の内容

(1) 請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書第5頁の第2行の下に下記の文を加入する。

「本発明は、下記の通りである。

異なる分子量およびコモノマー分布を有する、プロピレンのホモポリマー、プロピレンのコポリマー、プロピレンホモポリマーおよびコポリマーのアロイから



方
式
審
査



選択されるプロピレンポリマーを製造する方法であって、

- 少なくとも 1 つのスラリー反応器および少なくとも 1 つの気相反応器内で、触媒の存在下、少なくとも 60 °C の高い温度および高い圧力下、プロピレンを、要すればコモノマーと共に、重合し、ポリマー生成物の少なくとも 10 % が気相反応器で製造される工程、
- 未反応モノマーを含有する重合生成物をスラリー反応器から回収する工程、
- 分離ユニットで生成物から揮発性成分を分離する工程、
- 分離ユニットから重合生成物を回収し、第 1 気相反応器に移す工程、
- 分離ユニットから揮発性成分の少なくとも一部分を回収し、本質的に未反応モノマーをスラリー反応器に再循環させないで上記回収物を気相反応器に移す工程

を含んでなる方法。

プロピレンホモポリマーおよびコポリマーを製造する方法であって、

- プロピレンポリマーおよび未反応モノマーを含んでなる第 1 重合生成物を製造するために、少なくとも 1 つのスラリー反応器中で、触媒の存在下、高い温度および圧力下で、プロピレンを、要すればコモノマーと共に、重合させる工程、
- ポリマーおよび未反応モノマーを回収する工程、
- 未反応モノマーを含有するオーバーヘッド生成物をポリマーから分離するために、フラッシュタンクにポリマーおよび未反応モノマーを供給する工程、
- フラッシュタンクからポリマーを第 1 気相反応器に供給する工程、
- オーバーヘッド生成物を、モノマーを凝縮する分離ユニットに供給する工程、
- 凝縮したモノマーを回収し、それらの本質的にすべてを気相反応器に供給する工程、
- プロピレンポリマーおよび気体物質を含有する第 2 重合生成物を得るために、該気相反応器内で、ポリマーおよび未反応モノマーを重合させる工程、ならびに
- ポリプロピレンポリマーを回収する工程

を有する方法。

プロピレンホモまたはコポリマーを製造する装置であって、

- カスケードを形成するように直列に配置された少なくとも 1 つのスラリー反

応器および少なくとも1つの気相反応器、

- 未反応モノマーおよび揮発性化合物を含有する反応媒質からポリマーを分離するための、重合生成物用入口ならびにポリマー用出口および反応媒質用出口を有するフラッシュタンク、
 - 反応媒質から揮発性化合物を分離するための、反応媒質用入口および反応媒質用出口および揮発性化合物用出口を有する分離手段、
 - 少なくとも1つのスラリー反応器をフラッシュタンクの入口と相互に連結する第1導管、
 - ポリマーの出口を少なくとも1つの気相反応器と相互に連結する第2導管、
 - 反応媒質の出口を分離手段の入口と相互に連結する第3導管、
 - 反応媒質の出口を気相反応器と相互に連結する第4導管
- を有する装置。」

請 求 の 範 囲

1. 異なる分子量およびコモノマー分布を有する、プロピレンのホモポリマー、プロピレンのコポリマー、プロピレンホモポリマーおよびコポリマーのアロイから選択されるプロピレンポリマーを製造する方法であって、
 - 少なくとも 1 つのスラリー反応器および少なくとも 1 つの気相反応器内で、触媒の存在下、少なくとも 60 °C の高い温度および高い圧力下、プロピレンを、要すればコモノマーと共に、重合し、ポリマー生成物の少なくとも 10 % が気相反応器で製造される工程、
 - 未反応モノマーを含有する重合生成物をスラリー反応器から回収する工程、
 - 分離ユニットで生成物から揮発性成分を分離する工程、
 - 分離ユニットから重合生成物を回収し、第 1 気相反応器に移す工程、
 - 分離ユニットから揮発性成分の少なくとも一部分を回収し、本質的に未反応モノマーをスラリー反応器に再循環させないで上記回収物を気相反応器に移す工程
2. スラリー反応器の重合生成物は、ポリプロピレン、プロピレンコポリマーおよびポリプロピレンとプロピレンコポリマーの混合物からなる群から選択されるポリマー物質を含んでなる請求項 1 に記載の方法。
3. 未反応モノマーの 30 重量%未満が、スラリー反応器に再循環される請求項 1 または 2 に記載の方法。
4. スラリー反応器は、ループ反応器を含んでなり、反応媒質中のプロピレンの濃度が、粒子形態の生成物を形成するために 60 重量% を越える請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。
5. スラリー反応器が、ランダムおよびターコポリマーを調製するために 0 ~ 80 °C の範囲の温度で操作される請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。
6. スラリー反応器が、80 °C の温度から反応媒質の臨界温度の範囲の温度で操作される請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。
7. スラリー反応器が、反応媒質の臨界温度より高くかつポリマーの軟化温度

未満で操作される請求項 1～6 のいずれか1 項に記載の方法。

8. スラリー反応器が、35～100 bar の圧力の範囲で操作される請求項 1～7 のいずれか1 項に記載の方法。

9. 触媒が、触媒成分、共触媒化合物、外部ドナー、および要すれば内部ドナー、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子ドナーを含有する触媒系の前触媒成分を含む請求項 1～8 のいずれか1 項に記載の方法。

10. 触媒が、一般式 $R'_2(MeO)_2Si$ [式中、 R' は、分岐状または環状脂肪族または芳香族基である。] を有する外部ドナーを含有する請求項 9 に記載の方法。

11. 外部ドナーがジシクロペンチルジメトキシシランおよびジ-*t*-ブチルジメトキシシランからなる群から選択される請求項 9 または 10 に記載の方法。

12. 触媒系がブリッジされた触媒錯体、触媒金属ハロゲン化物、アルミニウムアルキルおよび支持体を含有するメタロセン触媒である請求項 1～8 のいずれか1 項に記載の方法。

13. 触媒金属ハロゲン化物が $ZrCl_2$ であり、支持体がシリカである請求項 12 に記載の方法。

14. 第1気相反応器に供給される重合生成物が、少なくとも 1 つのコモノマー 2～12 重量% を含有するコポリマーを含有する請求項 1～13 のいずれか1 項に記載の方法。

15. コモノマー含量を増大させるために、重合生成物を追加的なコモノマーと第1気相反応器中で共重合させる請求項 14 に記載の方法。

16. コモノマー含量が、20 重量% まで増大する請求項 15 に記載の方法。

17. 第1気相反応器内の重合が、追加的なモノマーを供給しないで行われる請求項 1～14 のいずれか1 項に記載の方法。

18. 重合生成物が、気相反応器から回収される請求項 1～17 のいずれか1 項に記載の方法。

19. 重合生成物が、改良されたクリープ特性を示す請求項 18 に記載の方法。

20. 改良された強度特性および軟らかさまたは延性を重合体生成物に与えるために、重合体生成物をコモノマーの存在下で共重合に付す請求項 18 または 19 のいずれか1 項に記載の方法。

21. 共重合が、第1気相反応器に直列に配置された第2気相反応器で行われる請求項20に記載の方法。

22. 重合生成物を回収し、改良された剛性と衝撃のバランス特性または応力自化特性を有する生成物を与えるために、さらに共重合に付す請求項20または21に記載の方法。

23. さらなる共重合反応が、第2気相反応器に直列に配置された第3気相反応器で行われる請求項22に記載の方法。

24. 第2変性ポリマーを、少なくとも1つのさらなる反応器中で、少なくとも1回のさらなる共重合反応に付する請求項22または23に記載の方法。

25. 未反応モノマーの少なくとも一部分が第2および/または第3気相反応器から回収され、その前の気相反応器に戻され再循環される請求項1～24のいずれか1項に記載の方法。

26. 未反応モノマーの一部分が気相反応器から回収され、スラリー反応器に戻され再循環される請求項1～25のいずれか1項に記載の方法。

27. 再循環されたモノマーの量が、スラリー反応器の供給物中のモノマー量の1～50重量%である請求項16に記載の方法。

28. スラリー反応器の製造速度が、スラリーおよび第1気相反応器の全製造速度の10～50重量%である請求項1～27のいずれか1項に記載の方法。

29. 水素が、分子量調節剤として少なくとも1つの反応器内で使用される請求項1～28のいずれか1項に記載の方法。

30. 撥発性成分を蒸発させるために、スラリー反応器後にスラリー反応器の重合生成物の圧力を減少させ、撥発性成分を回収して、気体生成物を形成し、非凝縮性または不活性物質を気体生成物から分離し、気体生成物の残りを気相反応器に入れる請求項1～29のいずれか1項に記載の方法。

31. 非凝縮性または不活性物質が、水素および低級アルカンの群から選択され、要すれば回収される請求項30に記載の方法。

32. 使用される触媒が、プロセスに供給される前に前重合される請求項1～31のいずれか1項に記載の方法。

33. プロピレンホモポリマーおよびコポリマーを製造する方法であって、

- プロピレンポリマーおよび未反応モノマーを含んでなる第1重合生成物を製造するために、少なくとも1つのスラリー反応器中で、触媒の存在下、高い温度および圧力下で、プロピレンを、要すればコモノマーと共に、重合させる工程、
 - ポリマーおよび未反応モノマーを回収する工程、
 - 未反応モノマーを含有するオーバーヘッド生成物をポリマーから分離するために、フラッシュタンクにポリマーおよび未反応モノマーを供給する工程、
 - フラッシュタンクからポリマーを第1気相反応器に供給する工程、
 - オーバーヘッド生成物を、モノマーを凝縮する分離ユニットに供給する工程、
 - 凝縮したモノマーを回収し、それらの本質的にすべてを気相反応器に供給する工程、
 - プロピレンポリマーおよび気体物質を含有する第2重合生成物を得るために、該気相反応器内で、ポリマーおよび未反応モノマーを重合させる工程、ならびに
 - ポリプロピレンポリマーを回収する工程
- を有する方法。

34. 共重合のために、プロピレンポリマーをさらなる気相反応器に供給する請求項33に記載の方法。

35. 水素が、少なくとも1つの反応器内で分子量調節剤として使用される請求項33または34に記載の方法。

36. 気相反応器内での重合が、本質的にモノマーをさらに供給しないで行われる請求項33～35のいずれか1項に記載の方法。

37. 第1重合生成物をフラッシュタンクに移してその圧力を減少させ、気体生成物を分離するために、未反応モノマーを気体生成物から回収し、未反応モノマーを気相反応器に供給する請求項33～36のいずれか1項に記載の方法。

38. 水素および／または不活性炭化水素が、気体生成物から分離される請求項37に記載の方法。

39. 水素および／または不活性炭化水素が、膜またはストリッピングによって分離される請求項38に記載の方法。

40. 請求項1～39のいずれか1項に記載の方法に従って製造されたプロピレンホモまたはコポリマー。

4 1. プロピレンホモまたはコポリマーを製造する装置であって、

- － カスケードを形成するように直列に配置された少なくとも1つのスラリー反応器および少なくとも1つの気相反応器、
- － 未反応モノマーおよび揮発性化合物を含有する反応媒質からポリマーを分離するための、重合生成物用入口ならびにポリマー用出口および反応媒質用出口を有するフラッシュタンク、
- － 反応媒質から揮発性化合物を分離するための、反応媒質用入口および反応媒質用出口および揮発性化合物用出口を有する分離手段、
- － 少なくとも1つのスラリー反応器をフラッシュタンクの入口と相互に連結する第1導管、
- － ポリマーの出口を少なくとも1つの気相反応器と相互に連結する第2導管、
- － 反応媒質の出口を分離手段の入口と相互に連結する第3導管、
- － 反応媒質の出口を気相反応器と相互に連結する第4導管を有する装置。

4 2. 分離手段が、膜、凝縮手段、ストリッピング手段および蒸留手段の群から選択される請求項4 1に記載の装置。