FI000105820B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 105820 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **13.10.2000**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
C08F 10/06, 2/02

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **954814**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **10.10.1995**

(24) Alkupäiva - Löpdag **10.10.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **11.04.1997**

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •**Borealis Technology Oy**, PL 330, 06101 Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •**Andtsjö, Henrik**, Jousitie 29, 06150 Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)
2 •**Pentti, Ismo**, Rinnetie 12 as. 1, 06850 Kulloo, SUOMI - FINLAND, (FI)
3 •**Harlin,Ali**, Kärppärinne 1, 01450 Vantaa, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Fortum Teknologia, Patenttipalvelu
PL 310
06101 Porvoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Prosessi propeenin homo- tai kopolymeerien valmistamiseksi
Process för framställning av homo- och kopolymerer av propen

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 86867 (C08F 10/02), DE A 2129155 (C08F 110/06), EP A 173220 (C08F 10/06), WO A 89/01002 (C08F 210/06), WO A 89/01951 (C08F 210/06), WO A 89/03847 (C08F 210/06), WO A 93/05082 (C08F 10/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Prosessi propeenin homo- tai kopolymeerien valmistamiseksi, jossa propeenia polymeroidaan katalyytin läsnäollessa korotetussa lämpötilassa reaktioväliaineessa ja polymerointi suoritetaan ainakin yhdessä loop-reaktorissa, missä polymerointi suoritetaan lämpötilassa ja paineessa, jotka ovat yläpuolella vastaavien reaktioseoksen kriittisen lämpötilan ja paineen ja missä viipymäaika on vähintään 15 minuuttia.
Prosessi voi myös käsittää alikriittisen loop-polymeroinnin ennen superkriittistä polymerointia tai kaasufaasipolymeroinnin superkriittisen tilan polymeroinnin jälkeen.

Process för framställning av homo- eller sampolymerer av propen, i vilken process propen polymeriseras i närvaro av katalysator i en förhöjd temperatur i reaktionsmedium och polymeriseringen utföres i temperatur och tryck, som är ovanför de motsvarande kritiska temperatur och tryck av reaktionsblandningen, och var dröjtiden är åtminstone 15 minuter.
Processen kan också bestå av en underkritisk loop-polymerisering före den superkritiska polymeriseringen eller en gasfaspolymerisering efter polymeriseringen i superkritiskt förhållande.

Keksintö koskee prosessia propeenin homo- tai kopolymeerien valmistamiseksi propeeniväliaineessa.

Loop-reaktorissa suoritettava slurry-prosessi propeenipolymeerien valmistamiseksi on hyvin tunnettu prosessi, jossa polymerointi tapahtuu loop-reaktoreissa polymeerin muodostuessa kiinteinä, pääasiassa propeenimonomeeria käsittävään nesteeseen suspendoituina hiukkasina. Reaktorin sisältö ylläpidetään erittäin sekoitetussa tilassa kierrättämällä slurrya suhteellisen suurella nopeudella loop-reaktorin ympäri kierrätyspumpun avulla. Polymerointilämpöä poistetaan vesijäähdytteisen jäähdytysvaipan avulla, joka ympäröi kutakin reaktorin putkea. Polymeeri poistetaan reaktorista avaamalla ja sulkemalla jatkuvasti tai ajoittain poistoventiiliä sekä nesteen että kiinteän reaktioväliaineen poistamiseksi.

Tavanomaisessa loop-reaktoripolymeroinnissa on ainakin kolme huomattavaa ongelmaa. Reaktorilämpötilan ja -paineen täytyy olla sellainen että koko reaktori on täysin slurryn täyttämä eivätkä höyrykuplat aiheuta kavitaatiota kierrätyspumpussa. Reaktorilaimennin tulee valita niin, että se aikaansaa minimaalisen polymeeriliukoisuuden lämmönpoiston vähenemisen estämiseksi likaantumisen johdosta, erityisesti kopolymeerien tapauksessa. Reaktorilaimentimen täytyy olla haihtuvaa lämmönlisäystarpeen minimoimiseksi laimentimen erottamisessa valmiista polymeerijauheesta.

Eteenipolymeroinnissa nämä ongelmat voidaan välttää, jos käytetään superkriittisiä olosuhteita. Normaalisti käytetty laimennin korvataan propaanilla eikä mitään kuplanmuodostusta ja kavitaatiota tapahdu loop-reaktorissa, kun toimintalämpötila ja paine ovat superkriittisellä alueella. Edelleen polymeeri on vähemmän liukoinen superkriittiseen propaaniin ja monomeerin erotus on helpompaa, koska fluidi sisältää suuremman osan polymerointireaktorin lämmöstä (katso WO92/12181).

Toinen tunnettu prosessi propeenipolymeerien valmistamiseksi on kaasufaasiprosessi, jossa propeenimonomeeria polymeroidaan muodostuvien polymeerihiukkasten fluidipetissä.

Polymerointipetiä jäähdytetään kierrättämällä propeenin ja valinnaisesti komonomeerien ja vedyn muodostamaa kaasuseosta reaktorin huipusta jäähdyttimen läpi ja palauttamalla se takaisin reaktorin pohjaosaan. Make up-propeenia lisätään kiertoon.

Tunnetaan myös monivaiheprosesseja polypropeenin valmistamiseksi, missä käytetään useampia kuin yhtä reaktoria sarjassa.

Kaikissa tunnetuissa prosesseissa on joitain rajoituksia. Siksi on tarvetta joustavalle prosessille, jossa on mahdollista valmistaa erilaisia propeenipolymeerejä, joiden molekyylipaino on korkeasta matalaan ja molekyylipainojakautuma kapeasta leveään.

Propeenilla on kriittinen lämpötila, joka on vieläpä alhaisempi kuin propaanilla (91,4 °C/96,8 °C). Propeenin polymerointi superkriittisissä olosuhteissa ei ole uutta. US-patentissa 4 740 550 esitetään monivaiheinen kopolymerointimenetelmä propeeni-eteeni-kopolymeerien valmistamiseksi. Tässä prosessissa propeenia homopolymeroidaan yhdessä tai useammassa loop-reaktorissa magnesiumia ja titaania sisältävän katalyytin läsnäollessa saaden tulokseksi homopolymeerislurryn, mainittu homopolymeerislurry siirretään erottimeen ja erotetaan hienojaevirta, saadaan tuloksena homopolymeeri slurry, josta hienojaemäärä on alennettu, mainittu alennetun hienojakeen slurry siirretään kaasufaasi-fluidipetireaktoriin ja homopolymeroidaan lisää propeenia, propeenin homopolymeeripartikkeleita käsittävä virta poistetaan ja siirretään se kaasufaasi-fluidipetireaktoriin, ja kopolymeroidaan eteeniä ja propeenia saaden tulokseksi iskunkestävää propeeni-eteeni-kopolymeeriä.

Patentissa mainitaan propeenin homopolymerointi superkriittisessä tilassa pipe-loop reaktorissa yhtenä vaihtoehtona. Patentti on teoreettinen eikä se sisällä todellisia esimerkkejä. Ainoa, laskettu esimerkki viittaa polymerointiin alikriittisissä olosuhteissa. Patentissa kuvataan läpimitaltaan kuuden tuuman putkireaktori, jolla on huomattava 400 m:n pituus. Sellaisessa reaktorissa viipymäaika on vain 10 minuuttia. Muutoin olisi mahdotonta kierrättää polymeerislurryä putkireaktorissa. Lisäksi patentissa kuvattu prosessi on melko monimutkainen ja se on tarkoitettu iskunkestävien propeeni-eteeni-kopolymeerien valmistamiseksi.

Esilläoleva keksintö koskee monivaiheprosessia propeenin homo- tai kopolymeroimiseksi,

missä prosessissa propeenia polymeroidaan katalyytin läsnäollessa korotetussa lämpötilassa reaktioväliaineessa, jonka pääosan muodostaa propeeni. Keksinnön mukaisesti polymerointi suoritetaan ainakin yhdessä loop-reaktorissa, missä polymerointi suoritetaan lämpötilassa ja paineessa, jotka ovat yläpuolella reaktioseoksen kriittisen lämpötilan ja paineen ja missä viipymäaika on ainakin 15 min.

Termi "ylikriittinen" olosuhde tai tila tässä selityksessä tarkoittaa sitä, että sekä lämpötila että paine reaktorissa ovat yläpuolella reaktoriseoksen vastaavien superkriittisen lämpötilan ja paineen.

Reaktorikonsepti, missä ainakin yksi reaktori on loop- reaktori ja toimii ylikriittisissä olosuhteissa on uutta ja antaa mahdollisuuden joustavampaan erilaisten polypropeenilaatujen tuottamiseen. Reaktorissa voidaan tuottaa hyvin korkean molekyylipainon polymeeriä aina molekyylipainoon 2.000.000 tai yli lisäämättä lainkaan vetyä tai lisäämällä vain pieni määrä vetyä. Koska lämpötila on korkea, molekyylipainojakautumasta tulee kapea. Toisaalta vetyä voidaan lisätä hyvin suuria määriä reaktoriin ilman kavitointivaaraa reaktoriseosta kierrättävän reaktoripumpun siivissä. Siten matalan molekyylipainon tai korkean sulaindeksin omaavien polymeerien valmistus tulee mahdolliseksi. Samoin komonomeereja, kuten eteeniä voidaan lisätä reaktoriin halutuissa määrissä.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan prosessi käsittää kaksi loop-reaktoria yhdistettynä sarjaan, jolloin molempia loop-reaktoreita käytetään superkriittisessä paineessa ja ensimmäistä reaktoria käytetään joko reaktioseoksen kriittisen lämpötilan alapuolella tai yläpuolella ja toista reaktoria käytetään superkriittisessä lämpötilassa. Jos ensimmäisessä reaktorissa käytetään alhaisempaa lämpötilaa eikä reaktoriin syötetä vetyä tai syötetään vain pieniä määriä vetyä, tuotetaan hyvin korkean molekyylipainon omaavaa polymeeriä, jolla on suhteellisen leveä molekyylipainojakautuma. Jos käytetään korkeampaa lämpötilaa, molekyylipainojakautumasta tulee kapeampi. Toinen reaktori toimii yläpuolella reaktioseoksen superkriittisen lämpötilan ja vetyä lisätään suurempina määrinä, joka antaa bimodaalisen molekyylipainojakautuman omaavan lopullisen polymeerin.

Vielä erään keksinnön suoritusmuodon mukaan ensimmäinen reaktori on loop- reaktori, joka toimii superkriittisissä olosuhteissa, ja toinen reaktori on kaasufaasireaktori. Siinä

tapauksessa polymerointiväliaine erotetaan tuotevirrasta ennen polymeroinnin jatkamista kaasufaasireaktorissa.

Vielä erään keksinnön suoritusmuodon mukaan reaktioseoksen kriittistä lämpötilaa alennetaan lisäämällä inerttejä komponentteja, joilla on alhainen kriittinen lämpötila. Siten on mahdollista toimia alemmissa lämpötiloissa, mutta saavuttaa silti superkriittisen tilan edut.

Katalyytteinä voidaan käyttää kaikkia stereospesifisiä katalyyttejä propeenin polymeroimiseksi. Sellaisiin katalyytteihin kuuluvat Ziegler-Natta katalyytit, joita voidaan valmistaa saattamalla kosketukseen titaania, klooria, magnesiumia ja valinnaisesti sisäistä donoria sisältävä prokatalyyttikompositio, C_1-C_{10} alumiinialkyylejä sisältävä kokatalyytti ja valinnaisesti ulkoinen donoriyhdiste.

Keksinnön mukaan sellaisia katalyyttejä syötetään tyypillisesti vain ensimmäiseen reaktoriin. Katalyytin komponentit voidaan syöttää reaktoriin erikseen tai samanaikaisesti tai katalyyttisysteemin komponentit voidaan saattaa esikontaktiin ennen reaktoria. Katalyytti voidaan myös esipolymeroida ennen syöttämistä polymerointireaktoriin.

On myös mahdollista käyttää nk. metalloseenityyppisiä katalyyttejä keksinnön mukaisessa prosessissa. Nämä katalyytit sisältävät tyypillisesti siirtymämetallien metalloseeniyhdisteitä yhdessä alumoksaaniyhdisteiden kanssa.

Kuvattu prosessi mahdollistaa polypropeenien tuottamisen, joilla on matalasta hyvin korkeaan vaihteleva molekyylipaino ja sulaindeksi ja korkea isotaktisuusindeksi. Tuotteilla on korkea joustavuus tai korkea kiteisyys ja korkea jäykkyysmoduli.

Keksinnön ensimmäisen suoritusmuodon mukaan prosessi käsittää vain yhden loopreaktorin, joka toimii superkriittisissä olosuhteissa. Tämä merkitseee sitä, että lämpötilan on oltava korkeampi kuin 92 °C ja paineen korkeampi kuin 46 bar. Lämpötilan korkein yläraja on tuloksena olevan polymeerin sulamispiste, mutta tarpeettoman korkeat lämpötilat voivat lisätä polymeerin liukoisuutta. Suositeltavat lämpötilat ovat siksi alueella 92-110 °C. Paineella ei ole ylärajaa, mutta käytännön syistä suositeltavat paineet ovat alueella

46-70 bar, edullisesti 50-70 bar.

Joissakin tapauksissa on suositeltavaa alentaa reaktioseoksen kriittistä lämpötilaa. Esimerkiksi valmistettaessa propeenin kopolymeerejä kopolymeerin liukoisuus reaktioseokseen 92°C:ssa voi olla tarpeettoman korkea. Jotkut katalyytit eivät saata toimia kunnolla yli 90 °C:een lämpötiloissa. Sellaisissa tapauksissa on mahdollista lisätä reaktioseokseen komponentteja, jotka alentavat reaktioseoksen kriittistä lämpötilaa. Esimerkkejä sellaisista komponenteista ovat metaani ja etaani. Metaanin superkriittinen lämpötila ja paine ovat -82,1 °C ja 45,8 bar. Vastaavat arvot etaanille ovat 32,3 °C ja 48,2 bar. Siten näitä komponentteja voidaan lisätä reaktioseokseen aina 20 %:iin asti ja siten saavuttaa reaktioseoksen superkriittinen lämpötila selvästi alle 90 °C:een.

Polymerointi suoritetaan syöttämällä katalyyttisysteemi, reaktiolaimentimena toimiva propeenin ja valinnnaisen vedyn ja komonomeerin seos reaktoriin ja kierrättämällä seosta pumpulla. Polymerointilämpötila poistetaan jäähdyttämällä reaktoria jäähdytysvaipan avulla. Viipymäajan reaktorissa täytyy olla vähintään 15 minuuttia, edullisesti 20-60 min riittävän polymerointiasteen saavuttamiseksi. Tämä on välttämätöntä, jotta saavutettaisiin vähintään polymeerisaannon taso 25 kgPP/g cat. h ja tuotteen pääosan valmistamiseksi reaktorissa.

Jos haluttu tuote on polypropeeni, jolla on on hyvin korkea molekyylipaino, ei lainkaan vetyä tai pieni määrä vetyä syötetään reaktoriin. Sillä tavalla voidaan saavuttaa molekyylipainoja aina 2.000.000 asti tai yli. Koska lämpötila on korkea, polymeerin molekyylipainosta pyrkii tulemaan kapea.

Jos haluttu tuote on alhaisen molekyylipainon polypropeeni vetyä voidaan voidaan syöttää reaktoriin. Koska reaktioseos on superkriittisessä tilassa lisättävän vedyn määrässä ei ole rajoituksia. Siten suuria määriä vetyä voidaan lisätä reaktioseokseen ilman riskiä kaasukuplista reaktorin sisäpuolella, jotka voisivat aiheuttaa kavitaatiota kiertopumpum siivissä. Hyvin korkeita sulaindeksejä voidaan saavuttaa. Polymeerin liukoisuus superkriittiseen reaktioväliaineeseen on alhaisempi kuin alemmissa alikriittisissä lämpötiloissa.

Katalyytteinä voidaan käyttää mitä tahansa propeenin polymeroinnissa tunnettuja Ziegler-

Natta katalyyttejä. Tyypillinen prokatalyytti sisältää titaanihalogeeniyhdisteen magnesiumkloridikantajalla. Tyypillinen kokatalyytti on alkyylialumiiniyhdiste. Katalyyttisysteemi voi lisäksi sisältää katalyyttisiä ominaisuuksia parantavia tai modifioivia lisäaineita, kuten elektronidonoriyhdisteitä. Elektronidonorit säätelevät stereospesifisiä ominaisuuksia ja/tai parantavat katalyyttisysteemin aktiivisuutta. Alalla tunnetaan suuri joukko elektronidonoreita, mukaanlukien eetterit, esterit, polysilaanit ja polysiloksaanit.

Esimerkkejä katalyyttisysteemeistä, jotka ovat keksinnön mukaisesti käyttökelpoisia, ovat esimerkiksi US-patentissa 5.234.879 (FI906282), US-patenttihakemuksessa Serial No. 235.987, haettu 03.06.94 (FI932580), US-patenttihakemuksessa Serial No. 468.624, haettu 06.06.95 (FI912263), esitetyt katalyytit.

On suotavaa käyttää sellaisia katalyyttejä, jotka kestävät superkriittisessä loop-reaktorissa vallitsevia korkeita lämpötiloja. Tavanmaisilla Ziegler-Natta katalyyteillä propeenin isotaktista polymerointia varten on yleisesti toimintalämpötilan ylärajana noin 80 °C, jonka lämpötilan yläpuolella ne joko deaktivoituvat tai menettävät stereospesifisyytensä. Tämä alhainen polymerointilämpötila voi asettaa käytännön rajan loop-reaktorin lämmönpoiston tehokkuudelle.

Eräs suositeltava keksinnön mukaisesti käytettävä katalyytti on esitetty US-patenttihakemuksessa No. 425.258, haettu 18.04.95 (FI912662). Hakemuksessa on esitetty menetelmä prokatalyyttikomposition valmistamiseksi, joka sisältää magnesiumdikloridia, titaaniyhdistettä, alempaa alkoholia ja ainakin 5 hiiliatomia sisältävä ftaalihapon esteriä. Patentin mukaisesti suoritetaan transesteröintireaktio korotetussa lämpötilassa alemman alkoholin ja ftaalihapon välillä, jolloin esteriryhmät alemmasta alkoholista ja ftaalihaposta vaihtavat paikkaa.

$MgCl_2$:ta voidaan käyttää sellaisenaan tai se voi olla yhdistettynä silikaan, esimerkiksi absorboimalla $MgCl_2$:ta sisältävällä liuoksella tai slurryllä. Alempi alkoholi voi edullisesti olla metanoli tai etanoli, erikoisesti etanoli.

Prokatalyytin valmistuksessa käytettävä titaaniyhdiste on edullisesti orgaaninen tai epäorgaaninen titaaniyhdiste, joka on hapetustilassa 3 tai 4. Myös muita siirtymämetalliyh-

disteitä, kuten vanadiini-, sirkonium-, kromi-, molybdeeni- ja wolframiyhdisteitä voidaan käyttää sekoitettuna titaaniyhdisteen kanssa. Titaaniyhdiste on tavallisesti haloidi tai oksihaloidi, orgaaninen metallihaloidi, tai puhdas metalliorgaaninen yhdiste, jossa vain orgaaniset ligandit ovat kiinnittyneet siirtymämetalliin. Erikoisen suositeltavia ovat titaanihaloidit, erikoisesti $TiCl_4$.

Käytetyn ftaalihapon esterin alkoksiryhmä käsittää vähintään viisi, edullisesti vähintään 8 hiiliatomia. Siten esterinä voidaan käyttää esimerkiksi propyyliheksyyliftalaattia, dioktyyliftalaattia, di-isodesyyliftalaattia ja ditridesyyliftalaattia. Moolisuhde ftaalihappoesterin ja magnesiumhaloidin välillä on noin 0,2.

Transesteröinti voidaan suorittaa esimerkiksi valitsemalla ftaalihappoesteri-alempi alkoholipari, joka spontaanisti tai prokatalyyttikompositiota vahingoittamattoman katalyytin avulla transesteröi katalyytin korotetuissa lämpötiloissa. On suositeltavaa suorittaa transesteröinti lämpötilassa, joka on välillä 110-150 °C, edullisesti välillä 130-140 °C.

Menetelmällä valmistettua katalyyttiä käytetään yhdessä organometallisen kokatalyytin kanssa, kuten alumiinitrialkyyli, ja edullisesti ulkoisen donorin kanssa, kuten sykloheksyyli metyylimetoksisilaani tai disyklopentyylidimetoksisilaani.

Keksinnön mukaisesti tälläisiä katalyyttejä johdetaan vain ensimmäiseen reaktoriin. Katalyytin komponentit voidaan syöttää reaktoriin erikseen tai yhtä aikaa tai katalyyyttisysteemin komponentit voidaan saattaa esikontaktiin ennen reaktoria suomalaisen patenttihakemuksen No. 95/2175, haettu 05.05.95, mukaisesti.

Katalyytti voidaan myös esipolymeroida ennen syöttämistä reaktoriin. Esipolymeroinnissa katalyyttikomponentit saatetaan kosketukseen lyhyen aikaa monomeerin kanssa ennen syöttämistä reaktoriin.

Myös metalloseenityyppisiä katalyyttejä voidaan käyttää. Näitä katalyyttejä on ehdotettu käytettäväksi homogeenisina systeemeinä tai kantajalle, esimerkiksi epäorgaanisille kantajille lisättyinä. Siten nämä katalyytit käsittävät tyypillisesti prokatalyyttikomponenttina metalloseeniyhdisteen, esimerkiksi bis(syklopentadienyyli)titaanidialkyylin tai bis(syklopen-

tadieenyyli)sirkoniumalkonyylin tai niiden klorideja, ja aktivaattoriyhdisteen, joka on tyypillisesti alumoksaani tai ioninen aktivaattori.

Vetyä voidaan lisätä reaktoriin 0,001-100 mol H_2/kmol propeenia, edullisesti alueella 1,5-15 mol H_2/kmol propeenia. Superkriittiset olosuhteet sallivat suurien vetymäärien lisäämisen reaktoriin.

Komonomeereja voidaan lisätä reaktoriin halutuissa määrissä, edullisesti 0-20 % monomeerisyötöstä. Komonomeereinä voidaan käyttää eteeniä, buteenia ja hekseeniä, muun muassa, polymeerien valmistamiseksi puhallusvalettuja levyjä, putkia ja kalvoja varten.

Keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaan se käsittää kaksi loop-reaktoria, jolloin ensimmäistä reaktoria operoidaan alikriittisessä lämpötilassa ja samassa paineessa kuin toista reaktoria. Ensimmäisessä reaktorissa lämpötila voi olla alueella 50-80 °C ja paine alueella 50-70 bar. Vetyä voi olla läsnä 0-15 mol/kmol propeenisyöttöä, edullisesti 0-3 mol/kmol propeenia. Koska lämpötila on alhainen, molekyylipainojakautumasta pyrkii tulemaan leveä.

Toista reaktoria operoidaan superkriittisissä olosuhteissa, jossa lämpötila- ja paineolosuhteet ovat kuten edellä on kuvattu. Viipymäajan täytyy tässä reaktorissa olla vähintään 15 minuuttia, edullisesti 20-60 min.

Vetyä voidaan lisätä toiseen reaktoriin 0,001-100 mol H_2/kmol propeenia, edullisesti alueella 1,5-15 mol H_2/kmol propeenia. Toiseen reaktoriin lisättävän vedyn määrä on joka tapauksessa korkeampi kuin ensimmäiseen reaktoriin lisättävä määrä. Superkriittiset olosuhteet sallivat korkeiden vetymäärien lisäämisen toiseen reaktoriin.

Komonomeerejä voidaan lisätä ensimmäiseen reaktoriin haluttuina määrinä, edullisesti 0-20 % monomeerisyötöstä. Komonomeereinä voidaan käyttää eteeniä, buteenia ja hekseeniä, muun muassa, valmistettaessa polymeerejä puhallusvalettuja levyjä, putkia tai kalvoja varten.

Tällä tavalla voidaan valmistaa leveän tai bimodaalisen molekyylipainojakautuman

omaavia homopolymeerejä. Polymeereillä on korkea 1700-2100 MPa:n jäykkyysmoduuli.

Sama pätee tapaukseen, missä ensimmäinen reaktori on superkriittisissä olosuhteissa toimiva loop-reaktori ja toinen reaktori on kaasufaasireaktori. Polymerointi kaasufaasireaktorissa voidaan suorittaa lämpötilassa 60-100 °C ja paineessa 10-40 bar. On suotavaa, että vetyä ei lisätä lainkaan tai lisätään vain pieni määrä kaasufaasireaktoriin. Siksi vety edullisesti poistetaan reaktioseoksesta ennen polymeerin syöttämistä kaasufaasireaktoriin. Tämä voidaan tehdä tavanomaisella tavalla, esimerkiksi syklonierottimien avulla.

Tällä tavalla voidaan valmistaa korkean iskulujuuden omaavia tuotteita, joilla on korotettu jäykkyys.

Keksintöä kuvataan edelleen seuraavilla ei-rajoittavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Propeenia polymeroitiin sekoitustankkityyppisessä reaktorissa, jonka tilavuus oli 5 l. Sekoitettiin 0,46 mg trietyylialumiinia kokatalyyttinä ja 0,14 mg syklohek-syylimetyylimetoksisilaania ulkoisena donorina ja lisättiin 20 mg katalyyttiä, joka oli valmistettu suomalaisen patentin No. 88047 mukaisesti. Katalyytin Al/Ti-suhde oli 500 ja Al/D-suhde oli 24. Sitten reaktoriin ladattiin 20 mg tätä katalyyttiseosta. Reaktoriin johdettiin propeenia ja 50 mmol H_2 ja lämpötila nostettiin 5-10 minuuttissa 93 °C:een ja paine 46 bar'iin samalla sekoittaen. Polymerointiaika oli 60 min, jonka jälkeen muodostunut polymeeri otettiin ulos reaktorista.

Polymeerillä oli seuraavat ominaisuudet:

Aktiivisuus (kgPP/g cat*h)	48,4
MFR_2 (g/10 min)	18
Isotaktisuusindeksi (%)	98,8
Molekyylipaino (M_w*10^3)	220
Polydispersiteetti	4,0

Elastisuus G"=2000 Pa	550
G"=5000 Pa	2060
Sulamispiste (°C)	161
T_{kit} (°C)	114,1
Kiteisyys (%)	48,9
Jäykkyysmoduli (MPa)	2200

Esimerkki 2 (vertailu)

Esimerkki 1 toistettiin, mutta polymerointilämpötila oli 70 °C. Muuten olosuhteet olivat samat.

Aktiivisuus (kgPP/g cat*h)	32,2
MFR_2 (g/10 min)	5,6
Isotaktisuusindeksi (%)	98,0
Polydispersiteetti	4,8
Jäykkyysmoduli (MPa)	1650

Esimerkki 3

Esimerkin 1 mukaisesti paitsi että vetyä ei käytetty ja DCPDMS käytettiin donorina.

Polymeerillä oli seuraavat ominaisuudet:

Aktiivisuus (kgPP/g cat*h)	21,1
MFR_2 (g/10 min)	<0,05
Isotaktisuusindeksi (%)	99,6
Molekyylipaino (M_w*10^3)	>2000
Polydispersiteetti	n.d.
Elastisuus G"=2000 Pa	n.d.

G"=5000 Pa	n.d.
Sulamispiste (°C)	166,1
T_{kit} (°C)	114,2
Kiteisyys (%)	45,6
Jäykkyysmoduli (MPa)	n.d.

Esimerkki 4

Propeenia polymeroitiin kahdessa vaiheessa sekoitustankkireaktorissa, jonka tilavuus oli 5 l. Katalyytti valmistettiin kuten esimerkissä 1, paitsi että DCPDMS'ää käytettiin elektronidonorina. 20 mg tätä katalyyttiseosta ladattiin reaktoriin. Propeenia johdetttiin reaktoriin ja lämpötila korotettiin 5-10 minuutissa 93 °C:een ja paine 46 bar'iin samalla sekoittaen. Polymerointiaika oli 30 minuuttia, jonka jälkeen lisätiin 140 ml vetyä ja polymerointia jatkettiin toiset 30 minuuttia. Senjälkeen muodostunut polymeeri otettiin ulos reaktorista.

Polymeerillä oli seuraavat ominaisuudet:

Aktiivisuus (kgPP/g cat*h)	44,8
MFR_2 (g/10 min)	1,4
Isotaktisuusindeksi (%)	99,4
Molekyylipaino (M_w*10^3)	410
Polydispersiteetti	14,4
Elastisuus G"=2000 Pa	1070
G"=5000 Pa	3540
Sulamispiste (°C)	165,2
T_{kit} (°C)	114,3
Kiteisyys (%)	48,9
Jäykkyysmoduli (MPa)	1770

Esimerkki 5

Esimerkin 4 mukaisesti propeenia polymerointiin kahdessa vaiheessa, paitsi että eteeniä 3,5 % propeenista lisättiin ensimmäiseen vaiheeseen ja 150 ml vetyä lisättiin toiseen vaiheeseen.

Polymeerillä oli seuraavat ominaisuudet:

Aktiivisuus (kgPP/g cat*h)	39,1
MFR_2 (g/10 min)	0,3
Isotaktisuusindeksi (%)	
Molekyylipaino (M_w*10^3)	890
Polydispersiteetti	13,7
Elastisuus G"=2000 Pa	910
G"=5000 Pa	3010
Sulamispiste (°C)	151,3
T_{kit} (°C)	101,4
Kiteisyys (%)	34,4
Eteenipitoisuus (%)	2,0
Jäykkyysmoduli (MPa)	814

Esimerkit 6-7

Propeenia polymeroitiin loop-reaktorissa, jonka tilavuus oli 100 l. Katalyyttinä käytettiin katalyyttisysteemiä, joka käsitti suomalaisen patentin No. 88047 mukaisesti valmistettua prokatalyyttiä, trietyylialumiinia kokatalyyttinä ja sykloheksyylimetyylimetoksisilaania ulkoisena donorina. Katalyytti esipolymeroitiin ataktisen polypropeenin ja poly-alfaolefiiniöljyn seoksessa saaden esipolymerointiasteeksi 5 osaa polypropeenia per 1 osa katalyyttiä. Al/Ti-suhde oli 100 ja Al/D-suhde oli 10. Polymerointi suoritettiin syöttämällä reaktoriin 20 kg/h propeenia, 0,6 g/h ylläolevaa katalyyttiä ja vetyä MFR-säätöä varten niin että sen konsentraatio reaktorissa oli 2400 ppm (Esimerkki 6) ja 8700 ppm (Esimerkki

7). Reaktorilämpötila oli 93 °C ja paine 53 bar. Tuotantonopeus oli 5,7-5,8 kg/h. Polymeerillä oli seuraavat ominaisuudet:

	Esimerkki 6	Esimerkki 7
MFR_2 (g/10 min)	8,1	52
Isotaktisuusindeksi (%)	97,2	96,2
Bulkkitiheys (kg/dm^3)	0,44	0,44
Elastisuus G"=2000 Pa	550	470
G"=5000 Pa	1940	1830
Sulamispiste (°C)		
Jäykkyysmoduli (MPa)	1590	1730

Patenttivaatimukset

1. Prosessi propeenin homo- tai kopolymeerien valmistamiseksi, jossa propeenia polymeroidaan katalyytin läsnäollessa pääosin propeenia sisältävässä reaktioväliaineessa lämpötilassa ja paineessa, jotka ovat yläpuolella propeenin kriittisen lämpötilan ja kriittisen paineen, **tunnettu siitä, että** että polymerointi suoritetaan ainakin yhdessä loop-reaktorissa siten, että syntyvä polymeeri muodostuu partikkelimuodossa olosuhteissa, joissa viipymäaika on yli 15 min, lämpötila korkeintaan 110 °C ja paine korkeintaan 80 bar.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** polymerointiväliaine sisältää 0,001-100 mol vetyä/1 kmol propeenia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** se suoritetaan kahdessa loop-reaktorissa, jolloin ensimmäinen polymerointivaihe suoritetaan alikriittisessä lämpötilassa ja toinen polymerointivaihe suoritetaan superkriittisissä olosuhteissa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** polymerointilämpötila ensimmäisessä reaktorissa on 50-80 °C ja polymerointilämpötila ja paine toisessa reaktorissa ovat 92-110 °C ja 46-80 bar.

5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** ensimmäiseen polymerointivaiheeseen syötetään vetyä konsentraatiossa 0-15 mol/kmol, edullisesti 0-3 mol/kmol propeenia ja toisessa polymerointivaiheessa vetyä syötetään konsentraationa 0,001-100 mol, edullisesti 5-15 mol/kmol propeenia.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, jolloin vetyä syötetään vain loop-reaktoriin, joka toimii superkriittisissä olosuhteissa.

7. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen prosessi, jolloinmolemmat polymerointivaiheet suoritetaan superkriittisissä olosuhteissa.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** se käsittää loop-

reaktorin, missä polymerointi suoritetaan superkriittisissä olosuhteissa, ja kaasufaasireaktorin, jolloin polymerointiväliaine ainakin osittain poistetaan ennen polymeerin syöttämistä kaasufaasireaktoriin.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** lämpötila ja paine kaasufaasireaktorissa ovat 60-100 °C ja 10-40 bar.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, jolloin katalyyttinä käytetään katalyyttiyhdistettä, joka käsittää magnesiumkloridia, titaaniyhdisteen, alemman alkoholin ja ftaalihapon esterin, jolloin alemman alkoholin ja ftaalihapon välillä suoritetaan transesteröinti.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** alempi alkoholi on metanoli tai etanoli ja esteri on dioktyyliftalaatti ja transesteröinti suoritetaan lämpötilassa 110-150 °C.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** katalyyttikomponentit saatetaan esikosketukseen ennen syöttämistä reaktoriin.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** katalyytti on esipolymeroitu propeenilla lämpötilassa 20-80 °C ennen syöttämistä reaktoriin.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** 1-20 % komonomeeriä kuten eteeniä tai buteenia lisätään polymerointiin.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** metaania tai etaania 20 %:iin asti lisätään reaktioseokseen superkriittisen lämpötilan alentamiseksi.

Patentkrav

1. Process för framställning av homo- eller kopolymerer av propen, däri propen polymeriseras i närvaro av en katalysator i huvudsakligen propen innehållande reaktionsmedium vid en temperatur och ett tryck, som ligger över den kritiska temperaturen och det kritiska trycket för propen, **kännetecknad av att** polymerisationen utförs åtminstone i en loop-reaktor så, att den bildade polymeren bildas i partikelform under förhållanden, där uppehållstiden är över 15 min, temperaturen högst 110 °C och trycket högst 80 bar.

2. Process enligt krav 1, **kännetecknad av att** polymerisationsmediet innehåller 0,001-100 mol väte/1 kmol propen.

3. Process enligt krav 1 eller 2, **kännetecknad av att** att den utförs i två loop-reaktorer, därvid den första polymeriseringsfasen utförs vid en subkritisk temperatur och den andra polymeriseringsfasen utförs under superkritisika förhållanden.

4. Process enligt krav 3, **kännetecknad av att** polymerisationstemperaturen i den första reaktorn är 50-80 °C och polymerisationstemperaturen och trycket i den andra reaktorn är 92-110 °C och 46-80 bar.

5. Process enligt krav 3 eller 4, **kännetecknad av att** i den första polymerisationsfasen inmatas väte i en koncentration av 0-15 mol/kmol, fördelaktigt 0-3 mol/kmol propen och i den andra polymerisationsfasen inmatas väte i en koncentration av 0,001-100 mol, fördelaktigt 5-15 mol/kmol propen.

6. Process enligt något av de föregående kraven, därvid väte inmatas endast i loop-reaktorn, som arbetar under superkritiska förhållanden.

7. Process enligt krav 3 eller 4, därvid de båda polymerisationsfaserna utförs under superkritiska förhållanden.

8. Process enligt krav 1 eller 2, **kännetecknad av att** den innefattar en loop-reaktor, däri polymerisationen utförs under superkritiska förhållanden, och en gasfasreaktor, därvid

polymerisationsmediet åtminstone delvis avlägsnas innan polymeren matas in i gasfasreaktorn.

9. Process enligt något av de föregående kraven, **kännetecknad av att** temperaturen och trycket i gasfasreaktorn är 60-100 °C och 10-40 bar.

10. Process enligt något av de föregående kraven, därvid som katalysatoren används en katalysatorförening, som innefattar magnesiumklorid, en titanförening, en lägre alkohol och en ftalsyraester, därvid transesterifiering utförs mellan den lägre alkoholen och ftalsyran.

11. Process enligt krav 10, **kännetecknad av att** den lägre alkoholen är metanol eller etanol och estern är dioktylftalat och transesterifieringen utförs vid temperaturen 110-150 °C.

12. Process enligt krav 11, **kännetecknad av att** katalysatorkomponenterna bringas i förkontakt innan de matas in i reaktorn.

13. Process enligt krav 11, **kännetecknad av att** katalysatoren har förpolymeriserats med propen vid temperaturen 20-80 °C innan den matas in i reaktorn.

14. Process enligt något av de föregående kraven, **kännetecknad av att** 1-20 % komonomer, som eten eller buten, tillsätts till polymerisationen.

15. Process enligt krav 1, **kännetecknad av att** metan eller etan upp till 20 % tillsätts till reaktionsblandningen för att sänka den superkritiska temperaturen.