

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 864776 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **864776**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 10/06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.11.1986**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.11.1986**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.05.1987**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

25.11.1985 JP 60-262582

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated, 2-5, Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokio, TOWN UNKNOWN, JAPAN, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Asanuma, Tadashi, Japan, JAPAN, (JP)

2 • Fujio, Ichiro, Japan, JAPAN, (JP)

3 • Uchikawa, Mobutaka, Japan, JAPAN, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Ruska & Co Oy, Runeberginkatu 5, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä propeenihomo- tai kopolymeerin valmistamiseksi.

Förfarande för framställning av propenihomo- eller kopolymer.

1
*micellumin
propyleeni*

Propyleenin homo- tai kopolymeerin valmistusmenetelmä

Tekniikan ala

5 Tämä keksintö koskee menetelmää propyleenin homo- tai kopolymerisoimiseksi. Erityisesti esillä oleva keksintö koskee menetelmää propyleenin homo- tai kopolymeerin molekyylipainon säätämiseksi, joka polymeeri on saatu saattamalla propyleeni yksin tai propyleenin ja propyleenin kanssa kopolymerisoituvan toisen α -olefiinin seos bulkkipolymerisaatioon vedyn ollessa läsnä molekyylipainon modifioijana reaktiosäiliössä, joka on varustettu palautusjäähdyttimellä, käyttäen propyleeniä tai seosta itseään myös nesteväliaineena.

15 Tekniikan taso

On ollut hyvin tunnettua, että polymeeroitaessa propyleeni Ziegler-Natta -katalyytin läsnäollessa, muodostuneen polypropyleenin molekyylipainoa voidaan kontrolloida säätämällä polymerisoitumisen aikana lisättävän vedyn määrää (katso esim. J. Polymer Sci., C4, 109 (1963)). Koska on olemassa tietty läheinen suhde höyryfaasissa olevan vedyn konsentraation ja muodostuvien polypropyleenien molekyylipainojen välillä (katso esim. J. Polymer Sci., Part AI, Vol. 8, 2717 (1970)), polypropyleeni on valmistettu tavallisesti säätämällä vesifaasissa olevan vedyn konsentraatio vakiotasolle niin, että muodostuvalla polypropyleenillä on haluttu arvo.

25 Kun polypropyleeni on valmistettu ^{massa} bulkkipolymerisoimalla suuressa reaktiosäiliössä, on vaikea poistaa polymeroitumislämpö, jos lämmön poistuminen saadaan aikaan pelkäättään reaktiosäiliön seinämän lävitse reaktiosäiliön ulkopuolelle asetetun lämmönvaihtajan avulla. On ollut myös tunnettua käyttää palautusjäähdyttäjää, joka käyttää nesteväliaineen latenttilämpöä.

30 Kun polypropyleeni on saatettu ^{massa} bulkkipolymerisaatioon reaktiosäiliössä, joka on varustettu yllä mainitulla palautusjäähdyttäjällä, höyryfaasissa olevan vedyn konsentraa-

tio vaihtelee kuitenkin merkittävästi palautusjäähdyttäjän kuormituksen mukaan. Sen tähden on välttämätöntä toistaa vedyn johtaminen reaktiosäiliöön tai sieltä ulos vedyn koncentraation säilyttämiseksi vakiotasolla höyryfaasissa, ts. muodostuvan polymeerin molekyylipainon säätämiseksi. Tämä tarkoittaa sitä, että suuri osa vedystä vapautuu ja lisäksi suuri määrä propyleeniä vapautuu myös siten vapautuvan vedyn mukana, johtaen siihen ongelmaan, että yllä mainittua prosessia ei ole pidetty taloudellisena.

Yhteenvedo keksinnöstä:

Tämän keksinnön keksijät ovat suorittaneet laajan tutkimuksen esillä olevien ongelmien ratkaisemiseksi. Tutkimus on nyt johtanut sellaisen menetelmän löytämiseen, joka sallii polypropyleenin molekyylipainon säätämisen hyvällä hallittavuudella ilman vedyn ja/tai propyleenin menetystä, (johtaen tämän keksinnön loppuun saattamiseen.)

Tämän keksinnön eräs kohde on tarjota menetelmä säädetyn molekyylipainon omaavan propyleenin homo- tai kopolymerin valmistamiseksi ilman raaka-aineiden häviötä.

Tämän keksinnön eräessä muodossa on siten osoitettu menetelmä propyleenin homo- tai kopolymerin valmistamiseksi saattamalla propyleeni yksin tai propyleenin ja propyleenin kanssa kopolymerisoituvan toisen α -olefiinin seos monomeerina tai monomeeriseoksena bulkkipolymerisaatioon vakio- lämpötilassa vedyn läsnäollessa molekyylipainon modifioijana reaktiosäiliössä, joka on varustettu palautusjäähdyttäjällä, käyttäen propyleeniä tai sen seosta myös nesteväliaineena ja kondensoimalla väliaineen höyry palautusjäähdyttäjään ainakin osan polymerisointilämmöstä poistamiseksi. Menetelmä käsittää:

aikayksikössä polymerisoituvan monomeerin tai monomeeriseoksen määrän laskemisen syntyvään lämpö määrään perustu- tuen, joka lämpö lasketaan keinotekoisesti poistettavan lämmön ja sen lämmön summaksi, jonka sallitaan poistuvan luonnollisesti, olematta samassa aikayksikössä reaktiosäiliöstä;

määrittämällä vedyn määrä, joka tarvitaan ~~yksi määrää~~
~~kohti~~ halutun molekyyllipainon omaavaa homo- tai kopolymee-
~~riä~~ ~~seuraavan yhtälön~~ mukaan, joka on voimassa propylee-
 5 nin homo- tai kopolymeerien sisäisten viskositeettien η mi-
 tattuna niiden 135°C:ssa tetraliiniliuoksina, ja propylee-
 nin homo- tai kopolymeerien yksikkömäärää kohti kulutettu-
 jen vetymäärien (X) välillä:

$$\ln \eta = \ln X + A$$

jossa A: vakio; ja

10 säätämällä vedyn määrä, joka on vietävä reaktiosäi-
 liöön, reaktiosäiliössä kulutettavan vetymäärän vaihtelu-
 jen mukaan laskettuna arvona, joka on saatu vähentämällä
 vetymäärä, joka on johdettava lietteen mukana reaktiosäi-
 liöön, yllä määritellyn vetymäärän ja yllä lasketun ~~mono-~~
 15 ~~merin tai monomeeriseoksen määrän~~ ~~ja~~ reaktiosäiliöstä
 lietteen mukana poistettavan vetymäärän summasta.

Lyhyt kuvaus piirroksista:

20 Kuvio 1 esittää yhden esimerkin tämän keksinnön mene-
 telmässä käytettäväksi sopivasta laitteesta.

Kuvio 2 on graafinen esitys suhteesta, joka vallitsee
 tyypillisessä polymerisaatioprosessissa vakio-~~lämpötilassa~~
 kulutetun vedyn ja muodostuneen polymeerin sisäisen visko-
 siteetin välillä mitattuna sen tetraliiniliuoksena; ja

25 Kuvio 3 on graafinen esitys suhteesta, joka vallitsee
 esimerkkien reaktioaikavälien ja reaktiosäiliössä olevien
 vetykonsentraatioiden ja muodostuneiden polymeerien sisäis-
 ten viskositeettien välillä.

30 Paras tapa keksinnön suorittamiseksi ja keksinnön yksityis-
kohtainen kuvaus:

Termillä "propyleenin kanssa kopolymerisoituva toinen
 α -olefiini" tässä käytettynä tarkoittaa ainakin yhtä jou-
 kosta etyleni, buteeni-1, hekseeni-1 jne ja sitä voidaan
 35 kutsua myös "kopolymerisoituvaksi α -olefiiniksi". Kun val-
 mistetaan propyleenikopolymeri tämän keksinnön mukaisella
 menetelmällä, mitään erityistä rajoitusta ei aseteta kopoly-

lymerisoituvan α -olefiinin määrälle niin kauan kuin muodostuva polypropyleeni jää lietetilaan. Kuitenkin yläraja muun kopolymerisoituvan α -olefiinin kuin propyleenin määrässä kussakin syntyvässä polymeerissä voi olla yleensä noin 40 paino-%. Paremman puutteessa, kuvattaessa esillä

olevaa keksintöä tulee termi "propyleeni" käytettynä selitysosan kuvaavassa osassa muualla kuin esimerkeissä tulkitta käsitteävän propyleenin lisäksi myös propyleenin ja propyleenin kanssa kopolymerisoituvan toisen α -olefiinin seoksen. Vastaavasti termi "polypropyleeni" käytettynä selitysosan kuvaavassa osassa muualla kuin esimerkeissä tarkoittaa propyleenihomopolymeerin lisäksi myös seoskopolymeriä.

Seuraavista syistä on tämän keksinnön menetelmä erityisen käyttökelpoinen, kun propyleeni on polymerisoitu vedyn ollessa läsnä molekyylipainon modifioijana reaktiosäiliössä, joka on varustettu palautusjäähdyttäjällä.

Reaktiosäiliössä, jossa ei ole palautusjäähdyttäjää, höyryfaasi ja nestefaasi pysyvät höyry-neste -tasapainossa ja lisäksi höyryfaasi on pääasiassa tasapainossa. Siksi voidaan höyryfaasissa olevan vedyn konsentraatio määrittää tarkasti, jos höyryfaasissa oleva kaasu kerätään ja sen vetykonsentraatio määritetään. Siten on mahdollista säätää syntyneen polypropyleenin molekyylipaino vertaamalla havaittua vetykonsentraatiota halutun vetykonsentraation kanssa tavanomaisen tunnetun halutun komparaattorivälineen avulla ja perustuen vertailun tuloksiin säädetään automaattisesti vedyn syöttöventtiiliä reaktiosäiliöön ja siten johdetaan aina puuttuva vetymäärä reaktioastiaan vedyn konsentraation säilyttämiseksi höyryfaasissa pääasiassa vakio-tasolla.

Kuitenkaan höyryfaasi ja nestefaasi eivät säily aina höyry-neste -tasapainossa, kun polymerisaatio on suoritettu käyttäen palautusjäähdyttäjällä varustettua reaktioastiaa. Lisäksi höyryfaasissa olevan vedyn konsentraatio vaihtelee merkittävästi riippuen palautusjäähdyttäjän kuorimituksesta ajankulun mukaan, kuten mainittiin yllä. Tämän

vuoksi on mahdotonta säätää syntyneen polypropyleenin molekyyliainoa, jos luotetaan yksinkertaiseen automaattiseen säätömenetelmään, kuten yllä viitattiin.

5 Tyypillisinä polymeroimiskatalyytteinä, jotka ovat
käyttökelpoisia tätä keksintöä sovellettaessa, voidaan mainita katalyyttijärjestelmät, jotka koostuvat tavanomaisista tunnetuista siirtymämetallikatalyyteistä ja organometalliyhdisteistä. Yhtä tai useampaa stereosäännöllisyyttä parantavaa ainetta voidaan käyttää myös yhdistelmänä tarpeen
10 vaatiessa tai haluttaessa. Vaikkakaan ei rajoituta erityisesti seuraaviin tyypillisiin polymeroimiskatalyytteihin, voidaan esimerkkinä polymeroimiskatalyyseistä mainita titaanitrikloridi, joka on saatu pelkistämällä titaanitetra-
15 kloridia pelkistimellä, kuten alumiinilla, organoalumiiniumilla tai organomagnesiumilla, katalyytit, jotka on saatu saattamalla titaanitrikloridi aktivoimiskäsittelyihin, kuten käsittelyihin happea sisältävien orgaanisten yhdisteiden, titaanitetrakloridin ja sen kaltaisten kanssa, mitä seuraa jauhaminen; katalyytit, jotka ovat muodostuneet
20 kantajille, kuten magnesiumkloridille kiinnitetystä titaanitrikloridista tai titaanitetrakloridista; jne. Tyypillisinä organometalliyhdisteinä voidaan mainita orgaanoalumiiniumit, kuten trialkyyli-alumiiniumit, dialkyyli-alumiiniumihalidit, alkyylialumiiniumseskihalidit ja alkyylialumiiniumdihalidit ja organomagnesiumit, kuten dialkyyli-magne-
25 siumit.

Esillä olevan keksinnön eräs suoritusmuoto kuvataan alempana viitaten oheisiin piirustuksiin.

Kuvio 1 valaisee erästä esimerkkiä tämän keksinnön menetelmässä käyttökelpoisesta laitteesta, jossa kuviossa on
30 esitetty sekoittimella varustettu reaktiosäiliö 1, palautusjäähdyttäjä 2 vaakatason vaippa- ja putki lämmönvaihtajan muodossa, reaktiosäiliön 1 vaippa 3 ja sisääntuloputki 5 lietteen johtamiseksi reaktiosäiliöön. 1. Käytettäessä
35 reaktiosäiliötä 1 yksi säiliö polymeroimiseen tai käytettäessä sitä ensimmäisenä säiliönä polymeroitaessa monessa sarjaankytketyssä säiliössä, sisääntuloputkea 5 käytetään

katalyyttilietteen johtamiseen. Reaktiosäiliön 1 ollessa toinen tai sitä seuraava säiliö tällaisessa reaktiosäiliösarjassa, sisääntuloputkea 5 käytetään lietteen johtamiseen edellisestä reaktiosäiliöstä. Esitetään myös poistoputki 6 lietteen poistamista varten reaktiosäiliöstä 1, täyttöputki 7 propyleenin ja katalyytin johtamiseksi, keräysputki 9 kaasun keräämistä varten reaktiosäiliön 1 höyryfaasista, ja puhallin 18, joka on sovitettu kierrättämään reaktiosäiliöön 1 kondensoitumatonta kaasua, jota ei ole kondensoitu palautusjäähdyttäjässä 2 ja joka koostuu pääasiassa vetykaasusta. Esitetään myös detektori 4-1 kaasun virtausnopeuden ja lämpötilan mittaamiseksi palautusjäähdyttäjän 2 suulla, toinen detektori 4-2 reaktiosäiliöön 1 palaavan kondensaatin virtausnopeuden ja lämpötilan mittaamiseksi taalteenottamisen jälkeen palautusjäähdyttäjään 2, virtausmäärän säätöventtiiliin 4-3 reaktiosäiliöön 1 johdettavaa vetykaasua varten, lisädetektori 4-4 vaipasta 3 lähtevän jäähdytys- (tai kuumennus-) veden virtausnopeuden ja lämpötilan mittaamiseksi, vielä eräs detektori 4-5 vaippaan 3 johdettavan jäähdytys- (tai kuumennus-) veden virtausnopeuden ja lämpötilan mittaamiseksi, sisääntuloputki 10-1 jäähdytysveden johtamista varten palautusjäähdyttäjään 2, ja ulostuloputki 10-2 jäähdytysveden poistamiseksi.

Seuraavaa menetelmää voidaan seurata esimerkin vuoksi reaktiosäiliössä 1 aikayksikössä polymerisoituvan monomeerin tai monomeeriseoksen määrän arvioimiseksi. Tietosignaaleit a, b, c, d, jotka on tulostettu detektoreista 4-1, 4-2, 4-4, 4-5, on syötetty prosessoriin 8, jossa aikayksikössä reaktiosäiliössä 1 syntyvän lämmön määrä ~~tulostetaan~~ ^{ja tulostusalueelta} tietosignaaleja lasketaan korjaamalla samassa aikayksikössä reaktiosäiliöstä 1 poistetun lämmön määrä, joka on laskettu tietosignaaleista a, b, c, ~~d~~ ^{saadun} dynaamistuneen lämmön määrän mukaan, joka on laskettu polymeroimisjärjestelmän kokonaisrakenteen ja sen toimintaolosuhteiden mukaan. Koska polymerisoituneen monomeerin tai monomeeriseoksen määrän ja reaktiolämmön välinen suhde voidaan saada näin polymerisoituneen monomeerin tai monomeeriseoksen koostumukses-

ta alalla sinänsä tunnetulla tavalla, yllä mainittu syntynyt lämpö muutetaan edelleen prosessorissa 8 reaktiosäiliössä 1 aikayksikössä polymerisoituneen monomeerin tai monomeeriseoksen määräksi.

- 5 Halutun koostumuksen omaavan polypropyleenin molekyyli-painon ja polypropyleenin valmistamiseen tarvittavan vedyn määrän välinen suhde voidaan esittää, kuten kuviossa 2, se voidaan ilmaista nimittäin seuraavan yhtälön avulla:

$$\ln \eta = \ln X + A$$

- 10 jossa η : polypropyleenin sisäinen viskositeetti mitattuna 135°C:ssa tetraliiniliuoksessa;
 X: polypropyleenin yksikkömäärää kohti kulutetun vedyn määrä; ja
 A: vakio

- 15 Tämän vuoksi on mahdollista määrittää yksikkömäärää syötettävää propyleeniä kohti tarvittava vetymäärä taltioimalla etukäteen yllä oleva suhteellinen ilmaisu yhtälön muodossa prosessoriin 8 ja syöttämällä sitten haluttu polypropyleenin molekyyli-paino prosessoriin 8.

- 20 Yllä kuvatulla tavalla ~~on~~ reaktiosäiliössä 1 tarvittava vetymäärä⁰⁴ laskettu (prosessorilla 8) polymerisoituneen monomeerin tai monomeeriseoksen määrän, joka on laskettu etukäteen, ja syötettävän polypropyleenin yksikkömäärää kohti tarvittavan vetymäärän tulona. Kun esillä olevaa keksintöä sovelletaan sellaiseen reaktiojärjestelmään, että useita säiliöitä on yhdistetty sarjaan jatkuvan polymerisoinnin toteuttamiseksi ja syntyvän polymeerin molekyyli-paino kasvaa säiliöstä seuraavaan säiliöön mentäessä, vety liukenee molempiin lietteisiin, jotka on johdettu sisään putken 30 5 kautta ja poistettu putken 6 kautta vastaavasti ja vety on johdettu sisään ja poistettu edellisten ja jälkimmäisten lietteiden kanssa vastaavasti. Tämän vuoksi on välttämätöntä syöttää informaatio vetymäärästä prosessoriin 8 ja tehdä korjaus informaation perusteella. Prosessorilla 8 35 suoritetaan toimenpide, jolla reaktiosäiliöön 1 lietteen mukana johdettavan vedyn määrä vähennetään summasta, joka muodostuu yllä saadusta polypropyleenin yk-

sikkomäärän ja polymerisoituneen monomeerin ^{465/1440} määrää kohti tarvittavan vetymäärän tulosta ja reaktiosäiliöstä 1 yhdessä lietteen kanssa poistettavasta vetymäärästä. Toimenpiteen tulokset tulostetaan prosessorista 8 signaalina e. Näin on mahdollista säätää reaktiosäiliöön 1 johdettavan vedyn määrää, se on, suorittaa reaktio säilyttäen vetykonsentraatio reaktiosäiliön 1 höyryfaasissa pääasiassa vakiotasolla, ja valmistaa näin tasaisen molekyyllipainon omaavaa polypropyleeniä edellyttäen, että vetykaasun virtausnopeutta säätölevän venttiilin 4-3 avausastetta säädellään signaalin e arvon vaihtelujen mukaan.

Polymerisoitumisreaktion lämmön määrittämiseksi ja laskemiseksi palautusjäähdyttäjistä 2 poistettavan lämmön määrä lasketaan tietosignaalien a, b perusteella, jotka on tulostettu detektoreista 4-1, 4-2 yllä kuvatussa suoritustuodossa. On myös mahdollista laskea palautusjäähdyttäjistä 2 poistetun lämmön määrä detektoimalla palautusjäähdyttäjän jäähdytysväliaineen lämpötilat ja virtausnopeudet sisääntulokohdassa 10-1 ja ulostulokohdassa 10-2 vastaavasti syöttämällä sitten näin saadut tietosignaalit prosessoriin 8 yllä kuvattujen signaalien a, b sijasta.

Toisaalta suoritettaessa yksisäiliö-polymeroimisprosessi yllä kuvatussa reaktiosäiliössä 1 tai suoritettaessa polymeroimisprosessi yhdistämällä sarjaksi useita reaktiosäiliöitä 1, kukin reaktiosäiliöistä on jo täytetty suurella määrällä propyleeniä ei ainoastaan nesteväliaineena, vaan myös reaktion raaka-aineena reaktion käynnistämisaikana. On siksi mahdotonta saada halutun molekyyllipainon omaavaa polymeeriä, vaikkakin vetyä syötettäisiin esillä olevan keksinnön mukaisesti, nimittäin määränä, joka vastaa polymerisoituneen propyleenin määrää, joka on laskettu polymerisoitumisreaktion mitattuun ja laskettuun lämpö määrään perustuen. Ottaen huomioon vetymäärä, joka on liuotettava kussakin reaktiosäiliössä nestemäiseen propyleeniin käynnistysajankohtana, ja yllä kuvatun nesteväliaineen yläpuolella olevan höyryfaasin tilavuus, on välttämätöntä lisätä kerralla vety määränä, joka vastaa nestemäi-

sen propyleenin määrää alussa niin, että polymeroitumisreaktio tapahtuu. Syntyneen polypropyleenin molekyylipaino määritetään sitten ja verrataan sitä haluttuun arvoon. Vertailun tuloksiin perustuen lisätään pieni määrä vetyä tai propyleeniä lisää reaktiosäiliöön. Yllä kuvattu hienosäätötoimenpide toistetaan, kunnes syntyneen polypropyleenin molekyylipaino saavuttaa halutun arvon. Reaktion annetaan edetä sitten tämän keksinnön mukaisesti, jolloin voidaan valmistaa vakio molekyylipainon omaavaa polypropyleeniä.

Sovellettaessa tätä keksintöä käytännössä voidaan käyttää palautusjäähdyttäjällä varustettua reaktiosäiliötä. Mitään erityistä rajoitusta ei aseteta palautusjäähdyttäjän lämmönpoistokapasiteetille. Esillä oleva keksintö on erityisen tehokas tasapainotilassa, se on, sovellettaessa sitä reaktiosäiliöön, jonka lämpötilaa säädetään poistamalla lämpöä palautusjäähdyttäjän kautta käyttäen hyväksi esillä olevaa keksintöä.

Esillä oleva keksintö on erittäin arvokas teolliselta näkökannalta, koska vakio molekyylipainon omaavaa polypropyleeniä voidaan saada ei ainoastaan suurella hyötysuhteella, mutta myös hyvällä hallittavuudella käyttämällä palautusjäähdyttäjällä varustettua reaktiosäiliötä ja suorittamalla propyleenin bulkipolymerisaatio vedyn ollessa läsnä molekyylipainon modifioijana esillä olevan keksinnön menetelmän mukaisesti.

Esimerkit:

Nestemäisen propyleenin jatkuva ^{MASSA} bulkipolymerisaatio suoritettiin 70°C:ssa katalyytin läsnäollessa, joka koostui titaanitrikloridista ja dietyylialuminiumkloridista, reaktiosäiliössä, jolla on kuviossa 1 osoitettu rakenne ja 40 m³:n sisäkapasiteetti käyttäen nestemäistä propyleeniä väliaineena.

Polymerisaatiota aloitettaessa reaktiosäiliöön syötettiin ensin 3000 kg propyleeniä ja 35 Nm³ vetyä. Lämmintä vettä annettiin virrata vaipan lävitse väliaineen lämmittä-

miseksi 70°C:een. Polymerisaatioreaktio aloitettiin sitten lisäämällä katalyyttiä ja propyleeniä vakio syöttönopeuksilla (titaanitrikloridi: 1,0 kg/h, dietyylialuminiumkloridi: 16 kg/h, propyleeni: 10.000 kg/h). Reaktion aikana reaktioliete kerättiin reaktiosäiliöstä ja syntyneen polypropyleenin molekyylipaino määritettiin. Määritettyä molekyylipainoa verrattiin ennalta määrättyyn arvoon. Syntyneen polypropyleenin molekyylipaino säädettiin suurin piirtein ennalta määrättyyn arvoon toistamalla useita kertoja hienosäätötoimenpide, jossa pieni määrä vetyä lisättiin reaktiosäiliöön yllä kuvatun vertailun tuloksiin perustuen. Noin 30 minuuttia kului, ennen kuin ennalta määrätty arvo saavutettiin.

Propyleenin bulkkipolymerisaatio suoritettiin sitten tämän keksinnön menetelmän mukaisesti. Propyleeni, titaanitrikloridi ja dietyylialuminiumkloridi syötettiin reaktiosäiliöön vakiosyöttönopeuksilla, nimittäin 6000 kg/h, 0.8 kg/h ja 8 kg/h vastaavasti. Samanaikaisesti poistettiin reaktiosäiliöstä lietettä noin 6000 kg/h lietteen tason säilyttämiseksi vakiona reaktiosäiliössä. Tämän polymerisoitumisen aikana syötettiin tietosignaalit a, b, c, d detektoreista 4-1, 4-2, 4-4, 4-5 prosessoriin, joka suoritti sekä haihtuneen lämmön ennalta määrätyn määrän korjaamisen että aikayksikössä polymerisoituneen monomeerin määrän numeerisen muunnoksen. Prosessoriin syötettiin lisäksi sisäinen viskositeetti 1.73, joka vastaa polypropyleenin haluttua molekyylipainoa lopullisena tuotteena mitattuna sen 135°C:ssa tetraliiniliuoksessa. Sisäinen viskositeetti muunnettiin sitten yllä kuvatun yhtälön avulla halutun molekyylipainon omaavan polypropyleenin yksikkömäärää kohti tarvittavaksi vetymääräksi. Vetymäärän ja yllä määritetyn polymerisoituneen monomeerin määrän ~~summa~~ ^{TVLO} laskettiin sitten. Suoritettiin lisäkorjaus reaktiosäiliöstä lietteen mukana poistuneen vetymäärän suhteen. Reaktiosäiliössä kulutettu vetymäärä tulostettiin tietosignaalin e prosessorista. Jatkuva reaktio toteutettiin säätämällä vetymäärää, joka on lisättävä reaktiosäiliöön tietosignaalin e vaihte-

lujen mukaan.

- 5 Kuvio 3 esittää graafisesti ajasta riippuvia vaihtelu- ja höyryfaasissa olevan vedyn konsentraatiossa (tilavuus-%), joka on kerätty kuvion 1 putkea 9 pitkin, samoin kuin
- 10 ajasta riippuvia vaihteluja lietteessä olevan polypropyleenin sisäisessä viskositeetissa, joka liete on poistettu kuvion 1 putken 6 kautta. Kuten kuviosta 3 nähdään helposti, höyryfaasissa olevan vedyn konsentraatio vaihteli, mutta sisäinen viskositeetti, nimittäin molekyylipaino oli säädetty vakioksi.

Vaipan ja palautusjäähdyttäjän kautta tasapainotilassa poistetun lämmön kokonaismäärä käytettäessä tämän keksinnön menetelmää, oli 860 Mcal/h, josta noin 65 % laskettiin palautusjäähdyttäjän osalle.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä propyleenin homo- tai kopolymeerin valmistamiseksi saattamalla propyleeni yksin tai propyleenin ja propyleenin kanssa kopolymerisoituvan toisen α -olefiinin seos, jota toista α -olefiinia on enintään noin 40 paino-%, monomeerinä tai monomeeriseoksena ^{MASSA} ~~bulkki~~polymerisaatioon vakiolämpötilassa vedyn ollessa läsnä molekyyllipainon modifioijana reaktiosäiliössä, joka on varustettu palautusjähdyttäjällä, käyttäen propyleeniä tai seosta itseään myös nesteväliaineena ja kondensoimalla väliaineen höyry palautusjähdyttäjässä ainakin osan polymeroitumislämmöstä poistamiseksi, **tunnettu** siitä, että

lasketaan aikayksikössä polymerisoituneen monomeerin tai monomeeriseoksen määrä syntyvän lämmön määrään perustuen, joka lämpömäärä lasketaan ~~keino~~tekoisesti poistetun lämpömäärän ja luonnollisesti häviävän lämpömäärän summana, molemmat samassa aikayksikössä reaktiosäiliöstä;

määritettiin halutun molekyyllipainon omaavan homo- tai kopolymeerin yksikkömäärää kohti tarvittava vetymäärä seuraavan yhtälön mukaan, joka on voimassa propyleenin homo- tai kopolymeerien sisäisten viskositeettien η mitattuna niiden 135 °C:na tetraliiniliuoksina ja propyleenin homo- tai kopolymeerien yksikkömääriä kohti vastaavasti kulutettujen vetymäärien (X) välillä:

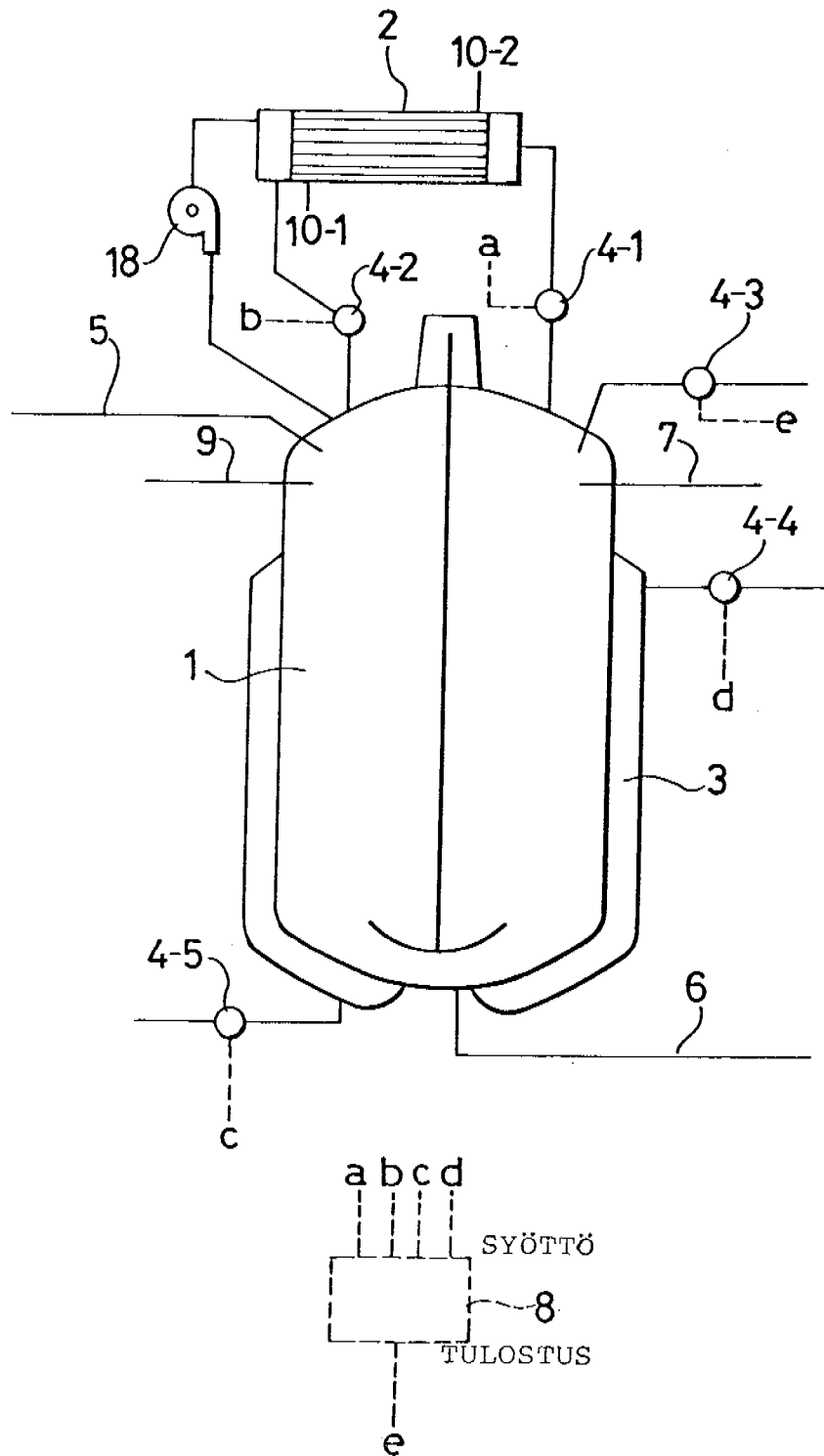
$$\ln \eta = \ln X + A$$

jossa A: vakio; ja

säädetään se vetymäärä, joka on lisättävä reaktiosäiliöön, reaktiosäiliössä kulutetun vetymäärän vaihtelujen mukaan laskettuna arvona, joka on saatu vähentämällä vetymäärä, joka on johdettava lietteen mukana reaktiosäiliöön, yllä määritellyn vetymäärän ja yllä lasketun ^{POLYMERISOITUNEEN} ~~monomeeriseoksen~~ määrän tulon ja reaktiosäiliöstä lietteen mukana poistettavan vetymäärän summasta.

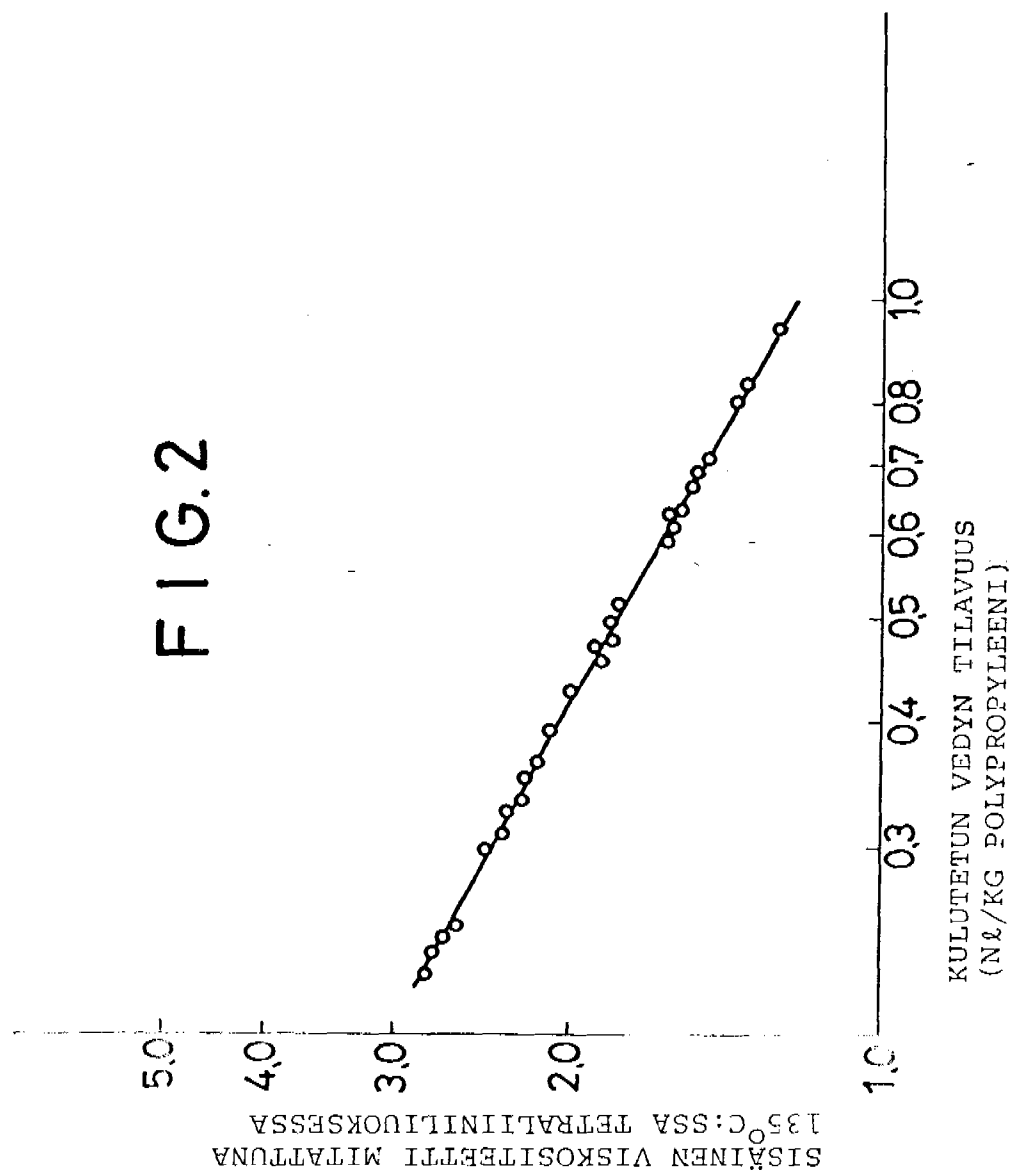
2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että propyleeniä käytetään ~~pelkkänä~~ ^{ainoana} monomeerinä.

FIG.1



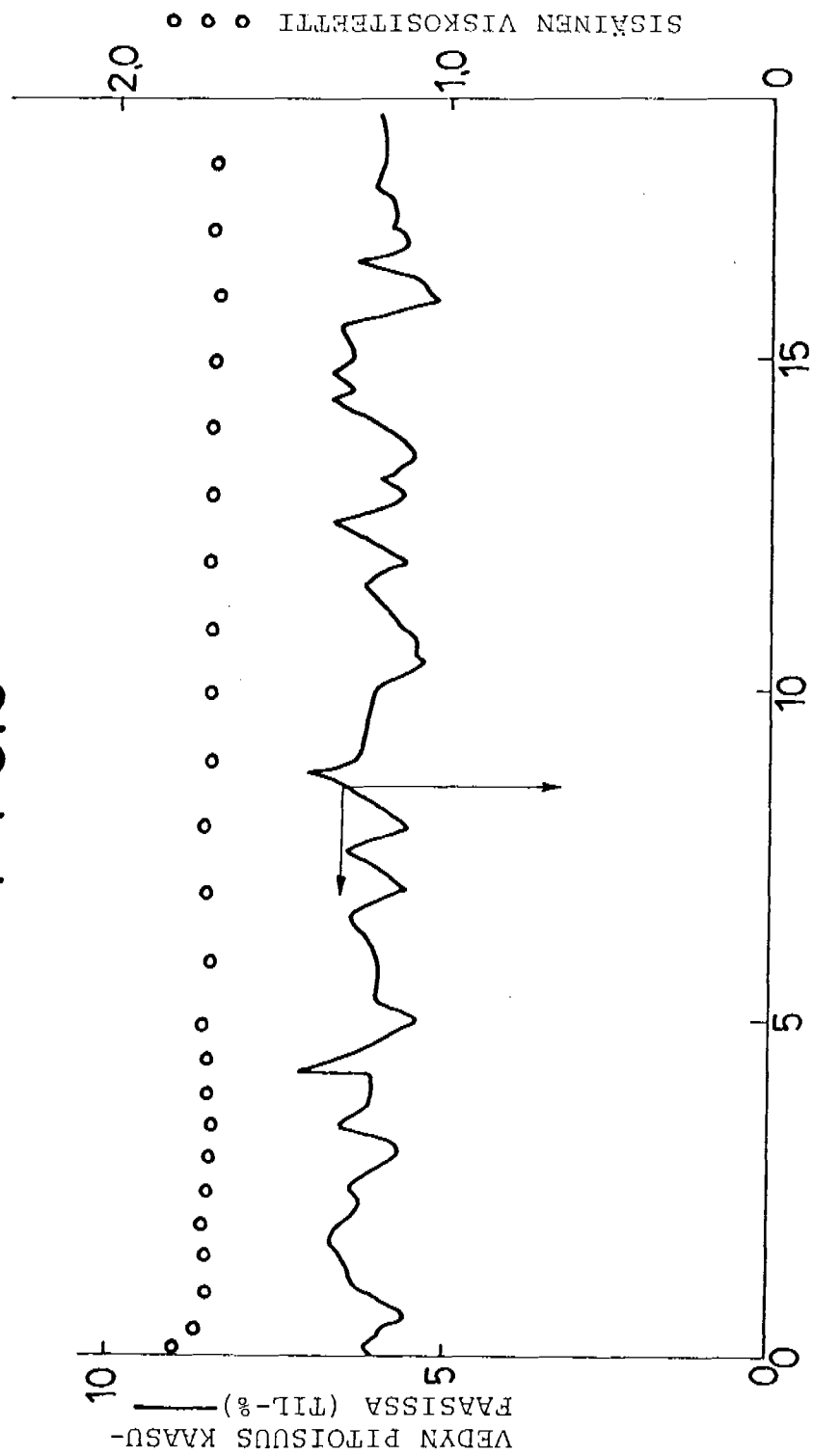
02.12.93 06.47.06

FIG.2



00-12-93 08:33

FIG.3



Hak.n:o 864/776

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE H 3123115 C08F 10/06

DK _____

FR _____

GB P 1040669 C08F 1/04

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Herman Kestner

Allekirjoitus