(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 963081 A7**

(12) **JjulkiseksI tullut patenttihakemus**
Patentansökan som blivit offentlig
Patent application made available to the public

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 963081

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F 10/00
C08F 4/646

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **06.02.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.08.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.10.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **06.02.1995 PCT/US1995/001499**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.02.1994 US 192217

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Exxon Chemical Patents Inc.,** 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Miro, Nemesio Delgado,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Georgellis, George Byron,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Swei, Homer,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Kahden donorin katalysaattorisysteemi olefiinien polymeroimiseksi
Katalysatorsystem med två donorer för polymerisation av olefiner

Kahden donorin katalysaattorisysteemi olefiinien polymeroimiseksi - Katalysatorsystem med två donorer för polymerisation av olefiner

Keksinnön tausta

Keksinnön ala

Keksintö liittyy sellaisiin olefiinien polymerointiin soveltuviin katalysaattorikomponentteihin, joilla voidaan tuottaa polyolefiineja, ja erityisesti polypropeenia, jonka kiteisyysaste on suuri ja sulavirta (MFR) suhteellisen suuri, mistä syystä tämän käsittelyominaisuudet ovat sopivia.

Tekniikan tason kuvaus

Propeenihomopolymeereillä ja -kopolymeereillä on tavallisesti tiettyjä ominaisuuksia, jotka eivät täytä tiettyjen nimenomaisten sovellutusten asettamia vaatimuksia. Polypropeenin valmistuksen aikana on siksi tarpeellista modifioida tiettyjä ominaisuuksia, jotta polymeerista saataisiin kelvollista siltä odotettavien lopputulosten aikaansaamiseen. Esimerkiksi propeenipolymeerin tai -kopolymeerin jäykkyyttä parantamalla on mahdollista pienentää tästä valmistetun muovatun tuotteen paksuutta.

On olemassa lukuisia tekniikan tason mukaisia polymerointi- ja kopolymerointimenetelmiä ja katalysaattorijärjestelmiä, joista on mahdollista räätälöidä asetettujen vaatimusten mukainen tuotantokatalysaattorijärjestelmä tietyn nimenomaisen ominaisuusyhdistelmän aikaansaamiseksi tällä tuotetulle polymeerille tai kopolymeerille. Esimerkiksi tietyissä sovellutuksissa on haluttua saada käyttöön tuote, jonka sulavirta on suhteellisen korkea. Tällaisen tuotteen sulaviskositeetti on pienempi kuin sellaisen tuotteen sulaviskositeetti, jonka sulavirta on pienempi. Monissa polymeerien tai kopolymeerien valmistusmenetelmissä, kuten ruiskumuovauksessa ja orientoituneen kalvon ja lämpösidottujen kuitujen valmistuksessa, joissa käytetään suuria leikkausnopeuksia, tuottaa viskositeetiltään pienempi tuote etua sen vaikutuksesta, että läpimenonopeudet paranevat ja energiakustannukset pienenevät. Tyypiltään magnesium ($MgCl_2$) -tukiaineista aktiivista katalysaattorikomponenttia käyttämällä valmistettujen olefiinipolymeerien sulavirta-alue ja mekaaniset ominaisuudet ovat tavallisesti olleet rajoitettuja. Kuten mainittiin, ovat sulatettaessa hyvin juoksevien polypropeenipolymeerien muovausominaisuudet tiettyihin sovellutuksiin kuitenkin aikaisempaa paremmat.

Se, että on löydetty aikaisempaa sopivampia kokatalysaattoreita tai elektronidonoreja magnesiumtukiaineisten katalysaattorikomponenttien yhteydessä käytettäviksi, on ollut suureksi hyödyksi tämän katalysaattorijärjestelmän tehokkuuden parantamiselle ja polymeerituotteen laadun hallinnalle. Näissä katalysaattorijärjestelmissä kokatalysaattori aktivoi katalysaattorin ja tuottaa polymeeriketjun kasvun käynnistävän alkusysäyksen. Magnesiumtukiaineisten katalysaattorien kanssa perinteisesti hyvin toimineita kokatalysaattoreja ovat organoalumiiniyhdisteet, tyypillisimmin trietyylialumiini ("TEAL") tai jotkin muut trialkyylialumiiniyhdisteet. Esimerkkejä muista käyttökelpoisista organoalumiiniyhdisteistä ovat alkyylialumiinidihalogenidi, trialkoksialumiini, dialkyylialumiinihalogenidi ja tri-isobutyylialumiini.

Elektronidonoriyhdistettä käytetään polymerointireaktorissa polymeerin stereosäännöllisyyden ja muodon säätämiseen. Vaikkakin suuren määrän erilaisia yhdisteitä tiedetään yleisesti toimivan elektronidonoreina, voi tietty nimenomainen katalysaattori olla erityisen yhteensopiva jonkin erityisen yhdisteen tai yhdisteryhmän kanssa. Sopivan tyyppisen elektronidonorin löytyminen voi johtaa polymeerituotteen ominaisuuksien, kuten molekyylipainojakautuman ja sulavirran, merkittävään parantumiseen. Olisi erittäin edullista löytää erityinen magnesiumtukiaineisten katalysaattorien elektronidonoriryhmä, jolla saavutettavat tulokset olisivat hyödylliset.

Tämä keksintö kohdistuu silaanielektronidonoreja sisältävän seoksen käyttöön. Julkaisussa EP 385 765A (julkaistu 9.5.90) kuvataan katalysaattorijärjestelmää, joka koostuu kahden silaanielektronidonorin kanssa käytettävästä magnesiumtukiaineisesta titaanikatalysaattorikomponentista, jonka spesifinen donoriseossovellutusmuoto kohdistuu disyklopentyylidimetoksisilaaniin ("DCPMS") ja propyylitrietoksisilaaniin ("PTES"). US-patenttijulkaisussa nro 5 100 981 kuvataan katalysaattorijärjestelmää, joka koostuu magnesiumtukiaineisesta titaanikatalysaattorista ja kahden elektronidonorin, sykloheksyylimetyylidimetoksisilaanin ("CMMS") ja fenyylitrietoksisilaanin ("PTES") seoksesta.

Julkaisussa EPO 601 946 A1 kuvataan menetelmää olefiinipolymeerin valmistamiseksi polymeroimalla olefiinia sellaisen katalysaattorin läsnäollessa, joka sisältää A) kiinteää titaanikatalysaattoria, joka sisältää magnesiumia, titaania, halogeenia ja elektronidonoria, B) organoalumiiniyhdistettä ja C) elektronidonoria, jota edustaa silikoniyhdiste $[R^1{}_2Si(OR_2)_2]$ ja toisen olefiinipolymeerin valmistamiseksi

käyttäen (A):ta, (B):tä ja D):tä silikoniyhdisteestä $[R^1_nSiOR_2)_{4-n}]$ muodostuvaa elektonidonoria.

Tässä asiakirjassa on ehdotettu, että C) ja D) vaihdettaisiin ajallisesti muissa reaktiokaavioissa, että C) voi sisältää disyklopentyylidimetoksisilaania (DCPMS) mutta ei C):n eikä D):n ole esitetty edustavan trietoksisilaania (TEOS).

Tässä keksinnössä on tehty se yllättävä havainto, että käytettäessä elektronidonoreina kahta erilaista orgaanista silikoniyhdistettä yhdessä magnesiumtukiaineisen katalysaattorin kanssa kyetään muodostamaan erittäin isotaktisia polypropeenipolymeerejä, joiden molekyylipainojakautuma on kohtalaisen laaja ja joiden sulavirrat ovat suhteellisen korkeita.

Keksinnön yhteenveto

Tässä keksinnössä on havaittu, että katalysaattorijärjestelmällä, joka perustuu kiinteään magnesiumtukiaineiseen katalysaattorikomponenttiin, organoalumiinikokatalysaattorikomponenttiin ja kahden sellaisen eri elektronidonorin seokseen, joista toinen on toiminnallisesti vallitsevassa asemassa toisen suhteen, kyetään saamaan aikaan erittäin kiteisiä polyolefiineja, joiden ominaisuuksia ovat kohtalaisen laaja molekyylipainojakautuma ja suhteellisen suuret sulavirrat. Edullisessa sovellutusmuodossa elektronidonoreina käytettävistä kahdesta orgaanisesta silikoniyhdisteestä, disyklopentyylidimetoksisilaanista ("DCPMS") ja tetraetoksisilaanista ("TEOS"), on tässä katalysaattorijärjestelmäkeksinnössä havaittu saatavan optimaalinen elektronidonoriseos. DCPMS:n on havaittu toimivan vallitsevassa asemassa toimivana donorina heikompaan TEOS-donoriin yhdistettynä. Kun näiden kahden donorin seosta käytetään katalysaattorijärjestelmässä, niin tällä havaitaan muodostuvan isotaktista polypropeenia, jolla tuotteella on samannlaiset ominaisuudet, kuten suuri kiteisyysaste ja pieni sulavirta, kuin polypropeenituotteella, joka on valmistettu käyttäen tukiaineista katalysaattorijärjestelmää käyttämällä 100 % DCPMS:ää. Tämän havainnon perusteella on polyolefiinipolymeerien valmistamiseksi mahdollista käyttää ensimmäisen vaiheen reaktiossa heikompaa donoria ja muodostuneesta polymeerista tulee ominaisuuksiltaan TEOS-elektronidonorin mukaista, toisin sanoen sen MFR on suuri, minkä jälkeen tulokseksi saatu polyolefiini polymeroidaan toisen vaiheen reaktiossa seoksella, joka sisältää heikkoa donoria ("TEOS") ja voimakkaampaa donoria ("DCPMS") sellaisen lopullisen polyolefiinipolymeerin aikaansaamiseksi, joka on erittäin kiteistä ja jolla on ne hyödylliset ominaisuudet, että sen MFR on suhteellisen suuri ja MWD kohtalaisen laaja, ja nämä polymeerin ominaisuudet ovat saavutettavissa muulla tavoin

toisistaan riippumatta käyttämällä kumpaakin silaanielektronidonoria yksinään. Yhteenvetona voidaan todeta, että tämän keksinnön mukaista kahden donorin järjestelmää käyttämällä on mahdollista valmistaa polyolefiinituote, jolla DCPMS:ää käyttäen valmistettujen polymeerien tavoin on suhteellisen suuri MFR ja kohtalaisen laaja MWD.

Yllättävä ja odottamaton tulos tämän keksinnön mukaisen kahden donorin järjestelmän käytössä on juuri DCPMS:n vallitseva luonne. Tavallisesti olisi odotettua, että DCPMS:n ja TEOS:n yhteiskäytön odotettaisiin normaalisti antavan lopulliselle polymeerille sellaiset fysikaaliset ominaisuudet, joiden voitaisiin katsoa kummankin käytetyn elektronidonorin suhteellisista määrien aikaansaamiksi. Se havainto, että käyttämällä näitä kahta donoria katalysaattorijärjestelmässä saadaan aikaan polyolefiineja, joiden ominaisuuksien on katsottava johtuvan vallitsevasta elektronidonorista, DCPMS:sta, on kuitenkin tuottanut sen lopputuloksen, että on saatu kehitettyä kaksivaiheinen polymerointimenetelmä, jossa TEOS-donoria ensimmäisessä vaiheessa käyttämällä valmistetaan polyolefiinituotetta, jonka MFR on suuri, kun taas toisen vaiheen reaktiolla, jossa käytetään hyväksi TEOS:n ja DCPMS:n seosta, kyetään tuottamaan erittäin kiteistä polyolefiinia, jonka ominaisuuksia ovat kohtalaisen laaja molekyylipainojakautuma ja suhteellisen suuri MFR. Yhteenvetona voidaan todeta, että TEOS:n käyttö elektronidonorina olefiinin polymeroinnin ensimmäisen vaiheen reaktiossa ja DCPMS-elektronidonorin lisääminen toisen vaiheen reaktioon on johtanut siihen, että on saatu valmistettua kiteisiä polyolefiinituotteita, joiden ominaisuuksia ovat polymeerin kohtalaisen laaja MWD-alue ja suhteellisen korkeat MFR-arvot.

Tästä keksinnöstä saadaan käyttöön katalysaattorijärjestelmä olefiinien polymeroimiseksi, joka järjestelmä käsittää:

(A) kiinteän magnesiumtukiaineisen titaanikatalysaattorikomponentin;

(B) organoalumiinikokatalysaattorin; ja

(C) kahden donorin katalysaattorijärjestelmän, joka koostuu (1) ensimmäistä elektronidonoriyhdisteestä, ja (2) toisesta vallitsevasta elektronidonoriyhdisteestä, jossa sellaisen polyolefiinin MFR (a):n, joka on saatu aikaan polymeroimalla alfaolefiinia vallitsevan elektronidonorin (2) läsnäollessa, ja sellaisen polyolefiinin MFR (b):n, joka on polymeroitu samoissa polymerointiolosuhteissa mutta käyttäen

yhdistettyjen donorien järjestelmää, joka sisältää 50 mooli-% (1):tä ja 50 mooli-% (2):tä, välillä vallitsee suhde

$$\text{LOG}\left|\frac{\text{MFR (a)}}{\text{MFR (b)}}\right| \text{ on} \leq 1{,}2.$$

Tämä keksintö kohdistuu lisäksi menetelmään sellaisen alfa-olefiinin homopolymeerin tai alfaolefiinin kopolymeerin tai alfaolefiinin reaktorissa valmistetun homopolymeerin ja kopolymeerin seoksen (iskunkestävän kopolymeerin) valmistamiseksi, joiden sulavirta on suhteellisen suuri, joiden kiteisyystaso on korkea ja joiden molekyylipainojakautuma on kohtalaisen leveä, joka menetelmä käsittää sen, että alfaolefiinia polymeroidaan monivaiheisessa reaktiossa käyttäen (1) erittäin aktiivista magnesiumtukiaineista titaanikatalysaattorijärjestelmää, (2) organoalumiinikokatalysaattoria ja (3) kahdesta eri yhdisteestä koostuvaa elektronidonoriseosta vähintään kahdessa vaiheessa, jotka käsittävät sen, että:

(A) polymeroidaan ensimmäisessä vaiheessa alfaolefiinia ensimmäisen elektronidonorin (i) läsnäollessa polyolefiinin valmistamiseksi, ja

(B) polymeroidaan vielä toisessa vaiheessa lopullisen polyolefiinin aikaansaamiseksi vaiheen yksi mukaista polyolefiinipolymeeria elektronidonorista (i) ja vallitsevasta elektronidonorista (ii) koostuvan donoriseoksen läsnäollessa.

Lyhyt kuvaus piirroksista

Kuvio 1 on kaavio, joka esittää MFR:n ja vedyn absorption välillä vallitsevaa suhdetta.

Kuvio 2 on kaavio, joka esittää tämän keksinnön mukaisten polyolefiinien MFR-arvojen ja tämän keksinnön mukaisten kahden elektronidonorin eri määrien välistä suhdetta.

Kuvio 3 on kaavio, jossa on esitetty sellaisen polyolefiinin sulamislämpö, joka on valmistettu käyttäen vaihtelevia määriä tämän keksinnön mukaisia kahta elektronidonoria.

Keksinnön yksityiskohtainen selitys

Tämä keksintö kohdistuu kahden elektronidonorin ("kahden donorin") seoksen yhdistämiseen tietyntyyppiseen katalysaattorikomponenttiin polyolefiinien polymeroimiseksi. Tämä kahden donorin ja katalysaattorikomponentin yhdistelmä muodostaa katalysaattorijärjestelmän, jolla kiteisyyttä ja sulavirtaa on mahdollista säännöstellä paremmin kuin pelkästään sen avulla, mitä jompaa kumpaa kahden donorin järjestelmän elektronidonoriyhdistettä yksinään käyttäen on mahdollista. Lisäksi tämän keksinnön mukainen katalysaattorijärjestelmä säilyttää katalysaattorin tehokkuuden korkeana muihin sopiviin katalysaattorijärjestelmiin verrattuna, minkä lisäksi tämän keksinnön mukainen katalysaattorijärjestelmä säilyttää suurimman osan voikakkaasta aktiivisuudestaan pitkän ajan kuluessa. Nämä ja muut edut käyvät ilmi tämän keksinnön seuraavasta yksityiskohtaisesta selityksestä ja siihen liittyvistä esimerkeistä.

Zieglerin-Nattan katalysaattorin ja katalysaattorijärjestelmän muodostamisessa käytetään elektronidonoreja tavallisesti kahdella tavalla. Ensimmäiseksi katalysaattorin muodostamisreaktiossa voidaan käyttää sisäistä elektronidonoria saatettaessa siirtymämetallihalogenidi reagoimaan metallihydridin tai metallialkyylin kanssa. Esimerkkejä sisäisistä elektronidonoreista ovat amiinit, amidit, eetterit, esterit, aromaattiset esterit, ketonit, nitriilit, fosfiinit, stilbiinit, arsiinit, fosforamidit, tioeetterit, tioesterit, aldehydit, alkoholaatit ja orgaanisten happojen suolat. Toinen elektronidonorin käyttömuoto katalysaattorijärjestelmässä on sen käyttö ulkopuolisena elektronidonorina ja stereosäännöllisyyden säätelijänä. Molemmissa tapauksissa voidaan käyttää samaa yhdistettä vaikkakin ne ovat tyypillisesti erilaiset. Yleinen ulkopuolinen elektronidonori on orgaaninen silikoniyhdiste, esimerkiksi tetraetoksisilaani, joka on yksi tässä keksinnössä käytetyistä kahdesta donorista. Näitä kahden tyyppistä elektronidonoria on kuvattu US-patenttijulkaisussa nro 4 535 068, jonka patenttiselitys on liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säännösten nojalla.

Koska tämä keksintö liittyy erityisesti ulkopuolisiin elektronidonoreihin, niin termi "elektronidonori" tarkoittaa tässä keksinnössä ulkopuolista elektronidonoria. Ulkopuolinen elektronidonori toimii stereosäännöllisyyteen vaikuttavana tekijänä, jolla on tarkoitus säännöstellä muodostuneen polymeerin ataktisen muodon määrää. Se voi myös lisätä isotaktisten polymeerien muodostumista. Käytetty tietty nimenomainen elektronidonori vaikuttaa näissä tehtävissä muodostuneen polymeerin MWD:hen, suureen kiteisyysasteeseen ja MFR:ään. Orgaanisten silikoniyhdisteiden tiedetään tällä alalla soveltuvan käytettäviksi elektronidonoreina. Esi-

merkkejä elektronidonoreista, jotka ovat orgaanisia silikoniyhdisteitä, kuvataan US-patenttijulkaisuissa nro 4 218 339; 4 395 360; 4 328 122; ja 4 473 660. Kuten mainittiin, voi tietty nimenomainen katalysaattori tuottaa parempia tuloksia yhdistettynä tiettyyn nimenomaiseen elektronidonorien ryhmään. Esimerkkejä tästä katalysaattorien ja elektronidonorien yhdistämisestä on kuvattu US-patenttijulkaisuissa nro 4 562 173 ja 4 547 552.

Elektronidonorin tehokkuus on suurelta osalta riippuvainen sen yhteensopivuudesta sen katalysaattorin kanssa, jonka kanssa sitä käytetään. Nähtävästi tiettyjen elektronidonorien ja tiettyjen nimenomaisten katalysaattorien välillä on jonkin verran sähköistä ja/tai avaruudellista yhteensopivuutta, joka tuottaa parempia tuloksia kuin mitä saadaan tällä samalla katalysaattorilla ja vähemmän yhteensopivilla elektronidonoreilla. Tästä yhteensopivuudesta ei olla täysin selvillä eikä tämä ole ennustettavissa, koska ei ole olemassa valmiita ehdotuksia siitä, että toinen elektronidonori toimisi tietyn nimenomaisen katalysaattorin kanssa jotakin muuta elektronidonoria paremmin, ja kuten tämä keksintö osoittaa, niin tietyn elektronidonorien yhdistelmän voidaan havaita olevan yhteensopivampi tietyn nimenomaisen katalysaattorin kanssa kuin mikä olisi ollut ennustettavissa.

Tässä keksinnössä on tehty se löytö, että tietty nimenomainen elektronidonorien yhdistelmä tehostaa merkittävästi tietyn nimenomaisen katalysaattorityypin katalyyttisiä ominaisuuksia. Tähän keksintöön sisltyvä katalysaattori on olefiinien polymerointiin soveltuva Ziegler-Natta-tyyppinen titaanikatalysaattori. Tämän keksinnön mukainen katalysaattorijärjestelmä koostuu kiinteästä titaanikatalysaattorikomponentista yhdistettynä kahteen donoriin ja se koostuu:

(A) erittäin aktiivisesta magnesiumtukiaineisesta titaanikatalysaattorikomponentista, joka koostuu olennaisesti magnesiumista, titaanista, halogeenista ja sisäisestä elektronidonorista,

(B) organoalumiiniyhdisteestä,

(C) kahdesta donorista, jossa toinen elektronidonoriyhdiste on vallitsevassa asemassa toiseen nähden.

Menetelmää olefiinien polymeroimiseksi tai kopolymeroimiseksi näiden Ziegler-Natta-tyyppisten katalysaattorien läsnäollessa on kuvattu japanilaisissa julkisiksi tulleissa patenttijulkaisuissa nro 83 006/1983, 138 705/1983, 138 706/1983,

138 707/1983, 138 708/1983, 138 709/1983, 138 710/1983 ja 138 715/1983). Tyypillisiä kiinteitä tukiaineisia titaanikatalysaattorijärjestelmiä ja näiden valmistusta on kuvattu pääpiirteittäin US-patenttijulkaisuissa nro 4 990 479 ja 5 159 021, joiden patenttiselitykset on liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säännösten nojalla.

Lyhyesti mainittuna voidaan katalysaattorikomponentti (A) saada (i) suspendoimalla tavallisessa lämpötilassa nestemäiseen aromaattiseen hiilivetyyn valmistettua dialkoksimagnesiumia, (ii) saattamalla dialkoksimagnesium kosketukseen titaanihalogenidin kanssa ja vielä (iii) saattamalla tulokseksi saatu koostumus kosketukseen toisen kerran titaanihalogenidin kanssa ja saattamalla dialkoksimagnesium kosketukseen aromaattisen dikarboksyylihapon diesterin kanssa jossakin vaiheessa (ii) suoritettavan titaniumhalogenidikäsittelyn aikana.

Tämän keksinnön mukaisen katalysaattorijärjestelmän komponentti B on organoalumiinikokatalysaattori. Organoalumiiniyhdiste ei saa sisältää halogeenia. Sopivia halogeenittomia organoalumiiniyhdisteitä (komponentti B) ovat erityisesti haaroittuneet substituoimattomat alkyylialumiiniyhdisteet, joilla on kaava AlR_3, jossa R merkitsee 1 - 10-hiiliatomista alkyyliryhmää, kuten esimerkiksi trimetyylialumiini, trietyylialumiini, tri-isobutyylialumiini ja tri-di-isobutyylialumiini. Muita sopivia yhdisteitä on vaikeuksitta saatavilla ja tällä alalla on kuvattu monia tällaisia yhdisteitä, mukaan lukien US-patenttijulkaisussa nro 4 990 477, joka on liitetty tähän keksintöön siihen oikeuttavien säännösten nojalla.

Edellä kuvattu magnesiumtukiaineinen katalysaattorikomponentti (A) on tehokkuudeltaan verrattavissa aikaisemmin tunnettuihin katalysaattorijärjestelmiin silloin kun komponentti (A) yhdistetään sopivaan silaanielektronidonoriin, kuten TEOS:ään tai DCPMS:ään, mutta että tämän käyttö on merkittävästi paremmin hallittavissa silloin, kun katalysaattori yhdistetään molempien näiden kahden elektronidonorin yhdistelmään, jota käytetään tämän keksinnön mukaisessa monivaiheisessa menetelmässä. Tämän isotaktisuuden/MFR:n parempi hallittavuus johtaa siihen, että polymeerituotteen ominaisuudet ovat paremmin säännösteltävissä.

Tämän keksinnön edullisessa sovellutusmuodossa ovat valitut ulkopuoliset elektronidonorit silaaniyhdisteet disyklopentyylidimetoksisilaani ja tetraetoksisilaani. Käytettäessä näitä silaaneja yhtä aikaa kahden donorin magnesiumtukiaineisessa katalysaattorijärjestelmässä, niin DCPMS:n on havaittu toimivan vallitsevana donorina sellaisten polyolefiinien muodostumisessa, jonka kiteisyys (sulamislämpö)

-ominaisuudet ja MFR-ominaisuudet ovat samanlaiset kuin pelkän DCPMS:n käytöstä saatavat ominaisuudet. Tämä havainto tekee mahdolliseksi käyttää kaksivaiheista olefiinien polymerointimenetelmää, jossa heikompaa elektronidonoria, TEOS:ää, käytetään ensimmäisessä vaiheessa sellaisten polyolefiinien valmistamiseen, joiden paremmat MFR-ominaisuudet ovat TEOS:n aikaansaamia, ja tätä käytetään toisessa vaiheessa, jonka muodostaa polymeroitni TEOS:n ja DCPMS:n seoksella ja joka on tarkoitettu sellaisen lopullisen polyolefiinin valmistamiseksi, jonka MFR on suhteellisen suuri, kiteisyysaste korkea ja MWD kohtalaisen leveä.

Vaikka sellaisen katalysaattorijärjestelmän käytöllä, jossa käytetään kahta erilaista stereosäännöllisyyteen vaikuttavaa elektronidonoria, voitaisiin tavallisesti odottaa saatavan polymeerien ominaisuuksien yhdistelmän, niin odottamaton tulos tässä keksinnössä on, että on olemassa vallitseva donorivaikutus ja että näiden kahden donorin vaikutukset eivät tuota tulokseksi vaikutusten keskiarvoa. Tästä johtuen voidaan pieniä DCPMS-määriä käyttää TEOS:ään yhdistettynä sellaisten polyolefiinipolymeerien valmistamiseksi, joiden kiteisyysaste on korkea ja joiden DCPMS:n käyttöön liittyvä MFR on pieni. Toimintaan käytettävissä olevat edullisen kahden donorin seoksen DCPMS-silaanielektronidonorin määrät ovat noin 10 - 99 mooli-% DCPMS:ää ja TEOS:ää käytetään määrinä, jotka ovat noin 10 - 1 mooli-%. Edullinen DCPMS:n ja TEOS:n välinen suhden on noin 30 - 70 % DCPMS:ää ja 70 - 30 % TEOS:ää. Edullisimmat DCPMS:n ja TEOS:n väliset suhteet tämän keksinnön mukaisessa kahden donorin katalysaattorijärjestelmässä ovat 45 - 55 mooli-% DCPMS:ää ja 55 - 45 mooli-% TEOS:ää.

Esimerkkejä olefiineista, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisessa polymerointimenetelmässä ovat 2 - 20-hiiliatomiset alfaolefiinit, kuten etyleeni, propyleeni, 1-buteeni, 4-metyyli-penteeni, 1-okteeni, 1-hekseeni, 3-metyyli-1-penteeni, 3-metyyli-1-buteeni, 1-dekeeni, 1-tetradekeeni ja 1-eikosiini.

Vielä yhdessä tämän keksinnön edullisessa sovellutusmuodossa saadaan käyttöön monivaiheinen menetelmä polyolefiinien valmistamiseksi, jossa menetelmässä alfa-olefiinia polymeroidaan kahdessa vaiheessa käyttäen (1) magnesiumtukiaineista katalysaattorijärjestelmää ja (2) elektronidonoriseosta, joka koostuu kahdesta silaaniyhdisteestä, TEOS:stä ja DCPMS:stä, joka menetelmä käsittää vaiheet, jotka ovat:

(A) polymeroidaan ensimmäisessä vaiheessa alfa-olefiinia TEOS-silaanielektronidonorin läsnäollessa sellaisen polyolefiinin aikaansaamiseksi, jonka MFR on alueella 10 - 1200;

(B) polymeroidaan vielä toisessa vaiheessa vaiheen (A) mukaista polyolefiinia käyttäen TEOS:n ja DCPMS:n seosta, minkä avulla saadaan valmistettua polyolefiinipolymeeriä, jonka MFR on 1 - 120 ja MWD alle 6.

Kuvioiden 1, 2 ja 3 täydelliset koetulosarvot on esitetty taulukon muodossa taulukoissa 1, 2 ja 3. Kuviossa 1 on esitetty MFR-H_2-vastekäyrät käytettäessä erikseen TEOS:ää tai DCPMS:ää. Tästä käy ilmi erittäin korkeat MFR-arvot, jotka ovat tyypillisiä TEOS-elektronidonoriarvoja; ja pienet MFR-arvot, jotka ovat tyypillisiä DCPMS-elektronidonorin arvoja. Tämän kuvion valmistamiseen käytetyt täydelliset koetulosarvot on esitetty taulukon muodossa taulukoissa 1 ja 2.

DCPMS:n silmiinpistävän vallitsevuuden osoittavat kuviot 2 ja 3, joista käy ilmi MFR:n ja (ΔH):n käyttäytyminen DCPMS/TEOS-moolisuhteen funktiona, kun polymerointi on suoritettu panosreaktiossa. Kuvio 2 esittää, että MFR ei muutu käytännöllisesti katsoen ollenkaan DCPMS:n pitoisuuden muuttuessa 100 %:sta 10 %:iin. Kuvio 3 esittää DCS:n tuottamana sulamislämpönä määritetyn kiteisyysasteen käyttäytyvän samalla tavalla. Tässäkin tapauksessa kiteisyysaste säilyy käytännöllisesti katsoen muuttumattomana DCPMS:n pitoisuuden muuttuessa 100 %:sta 10 %:iin.

Taulukko I

Katalyytti kiinteä	Ajo nro 11373-	Polymerointiolosuhteet Kat. (mg)	TEOS (mmol)	DCPMS (mmol)	Vety (kPa, 300 cm^3)	Vety (psi, 300 cm^3)	Polymerointitulokset Aktiivisuus (kg/g h)	MFR (dg/min)	HI (%)	DSC-tulokset Tc °C	ΔHc J/g	Tm °C	ΔHm J/g
TOHO-THC-C	135-026	7,25	0,2	-	70	10	5,1	3,09	-	110,5	103,3	158,9	102,6
	135-029	7,23	0,2	-	280	40	20,0	26,4	-	109,5	109,8	158,4	109,4
	120-019	5,44	0,2	-	280	40	16,7	31,2	96,0	-	-	-	-
	122-032	15,8	0,2	-	550	80	20,7	53,2	94,9	-	-	-	-
	126-034	15,4	0,2	-	550	80	12,4	89,2	95,0	-	-	-	-
	127-002	13,5	0,2	-	1000	150	13,2	197,0	95,4	-	-	-	-
	135-032	7,23	0,2	-	1000	150		229,9	94,4	-	-	-	-
Mitsui TK220	126-022	15,0	0,2	-	550	80	10,4	143,2	92,3	-	-	-	-
	131-011	61,1	0,2	-	410	60	12,2	42,5	93,7	-	-	-	-

Taulukko II

		Polymerointiolosuhteet					Polymerointitulokset		DSC-tulokset				
Katalyytti kiinteä	Ajo nro 11373-	Kat. (mg)	TEOS (mmol)	DCPMS (mmol)	Vety (kPa, 300 cm^3)	Vety (psi, 300 cm^3)	Aktiivisuus (kg/g h)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc °C	ΔHc J/g	Tm °C	ΔHm J/g
TOHO-THC-C	135-022	6,9	-	0,2	280	40	17,4	5,68	97,1	114,7	117,0	163,2	115,6
	119-001	11,5	-	0,2	550	80	48,6	1,84	98,2	-	-	-	-
	120-018	6,24	-	0,2	550	80	20,9	1,76	98,4	-	-	-	-
	125-022	10,5	-	0,2	550	80	41,2	1,65	98,9	-	-	-	-
	125-021	9,0	-	0,2	550	80	42,1	1,26	98,9	-	-	-	-
	126-028	10,1	-	0,2	550	80	27,9	1,92	98,9	-	-	-	-
	135-024	8,0	-	0,2	1000	150	64,3	4,07	98,0	-	-	-	-
	135-027	8,0	-	0,2	1200	170	70,3	4,12	97,2	-	-	-	-
	133-020	13,6	-	0,2	2800	400	31,7	16,8	-	-	-	-	-
Mitsui TK220	131-012	31,7	-	0,2	550	80	30,4	2,58	98,5	-	-	-	-

Taulukko III

		Polymerointiolosuhteet					Polymerointitulokset			DSC-tulokset			
Katalyytti kiinteä	Ajo nro 11373-	Kat. (mg)	TEOS (mmol)	DCPMS (mmol)	Vety (kPa, 300 cm^3)	Vety (psi, 300 cm^3)	Aktiivisuus (kg/g h)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc °C	ΔHc J/g	Tm °C	ΔHm J/g
TOHO-THC-C	136-017	11,7	0,010	0,190	1000	150	38,2	10,02	97,1	112,0	108,0	162,2	107,8
	135-036	7,61	0,020	0,180	410	60	67,7	4,39	97,4	112,8	113,3	163,8	113,0
	129-014	15,6	0,032	0,168	1000	150	16,5	2,37	97,1	-	-	-	-
	129-013	13,8	0,050	0,150	1000	150	28,7	4,49	97,4	-	-	-	-
	135-037	7,86	0,060	0,140	1000	150	59,9	8,72	97,0	115,4	117,1	164,6	114,3
	136-005	7,50	0,100	0,100	1000	150	62,9	6,41	96,6	112,5	113,3	165,0	113,3
	128-020	15,9	0,100	0,100	1000	150	36,4	4,46	98,1	-	-	-	-
	128-026	10,7	0,100	0,100	1000	150	41,4	4,36	9,3	-	-	-	-
	130-007	12,0	0,100	0,100	1000	150	23,0	2,06	98,5	-	-	-	-
	128-021	16,8	0,100	0,100	550	80	26,8	1,87	98,4	-	-	-	-
	128-027	11,8	0,100	0,100	550	80	39,1	2,68	98,4	-	-	-	-
	136-012	6,75	0,150	0,050	1000	150	63,2	2,57	98,2	114,0	115,2	164,2	115,0
Mitsui TK220	131-035	18,5	0,100	0,100	550	80	17,2	3,57	97,8	-	-	-	-

Taulukko IV
Kaksivaiheinen polymerointi kahta donoroa käyttäen

(A) Ensimmäinen vaihe - yhden tunnin polymerointiaika

		Polymerointiolosuhteet					Polymerointitulokset			DSC-tulokset			
Katalyytti kiinteä	Ajo nro 11373-	Kat. (mg)	TEOS (mmol)	DCPMS (mmol)	Vety (kPa, 300 cm^3)	Vety (psi, 300 cm^3)	Aktiivisuus (kg/g h)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc °C	ΔHc J/g	Tm °C	ΔHm J/g
Mitsui TK220	132-014	31,3	0,200	-	550	80	-	-	-	-	-	-	-

(B) Toinen vaihe - yhden tunnin polymerointiaika

		Polymerointiolosuhteet					Polymerointitulokset			DSC-tulokset			
Katalyytti kiinteä	Ajo nro 11373-	Kat. (mg)	TEOS (mmol)	DCPMS (mmol)	Vety (kPa, 300 cm^3)	Vety (psi, 300 cm^3)	Aktiivisuus (kg/g h)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc °C	ΔHc J/g	Tm °C	ΔHm J/g
Mitsui TK220		-	-	0,200			14,0	44,7	94,0	109,5	101,3	158,2	102,4

Vertailuesimerkki

Taulukko V
Pelkästään TEOS:ää käyttäen saatu suuren MFR-arvon polypropeeni

		Polymerointiolosuhteet					Polymerointitulokset			DSC-tulokset			
Katalyytti kiinteä	Ajo nro 11373-	Kat. (mg)	TEOS (mmol)	DCPMS (mmol)	Vety (kPa, 300 cm^3)	Vety (psi, 300 cm^3)	Aktiivisuus (kg/g h)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc °C	ΔHc J/g	Tm °C	ΔHm J/g
Mitsui TK220	131-011	61,1	0,2		410	60	12,2	42,5	93,7	109,0	94,8	158,1	97,2

Taulukko VI

Donori	MWD
DCPMS	5,0
TEOS	6,1
DCPMS/TEOS (50/50)	5,2

Taulukot IV ja V esittävät tuloksia, jotka on saatu käyttäen tämän keksinnön mukaista kaksivaiheista polymerointimenetelmää. Se esittää kaksivaiheisen polymeerituotteen korkeampaa kiteisyysastetta pelkän TEOS:n käyttöön verrattuna, ja molemmat edustavat samaa MFR-arvoa.

Lisätodisteena DCPMS:n vallitsevasta merkityksestä TEOS:ään verrattuna esittää edellä oleva taulukko VI tyypillistä MWD:tä, joka on saatu polymeroimalla käyttäen TEOS:ää, DCPMS:ää ja TEOS:n ja DCPMS:n suhteessa 50/50 valmistettua seosta, vastaavassa järjestyksessä ilmoitettuna. Yhdistetyn donorijärjestelmän MWD-koetulokset ovat odottamattomia ja epätyypillisiä. Kahta donoria sisältävien katalysaattorijärjestelmien, joissa ei esiinny vallitsevaa donoria, pitäisi yhdistettynä tuottaa polymeerejä, joiden MWD on kummankin yhdellä donorilla tuotetun polymeerin MWD:tä laajemmalla alueella. Kuten taulukosta VI voidaan nähdä, yhdistetyllä donorilla saadut MWD-arvot eivät ole kuitenkaan laajemmalla alueella ja ne ovat hyvin lähellä DCPMS:n MWD-arvoja.

Menetelmät tämän yhdistettyihin donoreihin perustuvan keksinnön käyttämiseksi ovat pääpiirteissään seuraavat:

A. Menetelmä polypropeenihomopolymeerin/iskunkestävän kopolymeerin polymeroimiseksi panosreaktoreissa

Propyleenin polymerointi autoklaavipanosreaktorissa käyttäen yhdistettyihin elektronidonoreihin perustuvaa katalysaattorijärjestelmää osoittaa, että DCPMS on luonteeltaan vallitseva TEOS:n suhteen. Kun nämä donorit yhdistetään magnesiumtukiaineiseen $TiCl_4$-katalysaattorijärjestelmään, niin ne vaikuttavat tavallisesti propyleenin polymeroitumisen stereosäännöllisyyteen tuottaen kiteisyysasteeltaan suurempia tai pienempiä polymeerejä ja määräten, miten tuotetun polymeerin isotaktisen, syndiotaktisen ja ataktisen osan määrät jakautuvat, sen mukaan millainen osuus kullakin yhdistetyistä donoreista polymeroinnissa on. DCPMS toimii stereosäännöllisyyteen voimakkaasti vaikuttavana donorina, kun taas TEOS on stereosäännöllisyyteen heikosti vaikuttava donori. DCPMS tuottaa kuitenkin samassa

H_2-pitoisuudessa sulavirraltaan paljon pienempää polymeeria kuin mitä TEOS. Kun näitä donoreita käytetään yhdistettynä, niin muodostuneen polymeerin ominaisuudet noudattavat paljon tarkemmin DCPMS:n mukaisia ominaisuuksia kuin kahden puhtaan järjestelmän ominaisuuksien painotetettua keskiarvoa.

Propyleenipohjaisten polymeerien panospolymerointia, jossa käytetään yhdistettyihin donoreihin perustuvaa tekniikkaa, käytetään kahdella tavalla: (1) puhtaassa panostoimintatilassa, jossa näistä kahdesta donorista valmistetaan esiseos ja se saatetaan reagoimaan magnesiumtukiaineisen $TiCl_4$-katalysaattorin kanssa, jossa seos saatetaan lietteen muotoon ja jossa tämä ruiskutetaan autoklaavityyppiseen reaktoriin, tai (2) puolipanostilassa, joka koostuu kahdesta vaiheesta. Ensimmäisessä vaiheessa muodostetaan esiseos ainoastaan yhdestä elektronidonorista, TEOS:sta, ja tämä saatetaan reagoimaan magnesiumtukiaineisen $TiCl_4$-katalysaattorin kanssa, seos saatetaan lietteen muotoon ja tämä ruiskutetaan autoklaavityyppiseen reaktoriin. Polymerointia tällä yhden donorin katalysaattorijärjestelmällä jatketaan jonkin ennakolta määrätyn polymerointiajan verran, minkä jälkeen reaktoriin injektoidaan toista donoria, DCPMS:ää, jolloin polymerointia jatketaan uudelleen toisen ennakolta määrätyn polymerointiajan verran. Puhtaassa panostoimintatilassa syntynyt polymeeri muistuttaa tarkoin pelkän DCPMS:n mukaista polymeeriä; kun taas puolipanostoimintatilassa ainoastaan toisessa vaiheessa muodostunut polymeeri muistuttaa tarkoin DCPMS:n mukaista polymeeriä. Tästä syystä puolipanostoimintatilassa valmistettu polymeeri on käytännöllisesti katsoen sellainen seos, joka sisältää toisiinsa välittömästi yhdistettyjä (a) sulavirraltaan suuria ja kiteisyysasteeltaan pieniä TEOS:n avulla tuotettuja molekyylejä ja (b) sulavirraltaan pieniä ja kiteisyysasteeltaan suuria TEOS:n ja DCPMS:n seoksen avulla muodostettuja molekyylejä. Ne sulavirrat, jotka mahtuvat puolipanosmenetelmän polymerointi-ikkunaan, ovat kuitenkin laajemmalla alueella kuin puhtaan panosmenetelmän vastaavat nopeudet.

B. Iskunkestävän kopolymeerin valmistamiseen soveltuva jatkuva menetelmä

Polymerointi suoritettiin käyttäen monivaiheista jatkuvaa menetelmää, jossa ensimmäiset kaksi reaktoria ovat tyypiltään nestemäisessä propyleenissa suoritettavaan saostuspolymerointiin käytettäviä sekoitettuja säiliöreaktoreita, joiden jälkeen käytetään vielä yhtä reaktoria, joka on tyypiltään leijukerroskaasufaasireaktori. Propeenihomopolymeeria valmistetaan polymeroimalla propyleenia kahdessa nestemäisen propyleenin käyttöön perustuvassa saostuspolymerointireaktorissa, minkä jälkeen 20 - 80 % etyleeniä ja 80 - 20 % propyleenia sisältävää kopolymeeriä polymeroidaan kaasufaasireaktorissa. Tästä seoksesta, joka sisältää homopolymeeria

ja eteeni/propeenikopolymeeria, jotka ovat välittömässä yhteydessä toisiinsa, käytetään tällä alalla nimitystä "iskunkestävä kopolymeeri [Impact Copolymer (ICP)]". Lopullisen tuotteen koostumus on ICP:tä, joka sisältää 0 - 50 % eteeni/propeenikopolymeeria ja 100 - 50 % propeenihomopolymeeriä. Eteenin kokonaisprosenttimäärä näissä tuotteissa on alueella 0 - 25 %; ja ICP:n tyypilliset sulavirrat ovat alueella 0,1 - 200.

Sellaisten tuotteiden aikaansaamiseksi, joiden MFR-arvo on suuri ja joiden MWD on kohtalaisen leveä, lisätään kahta silaanidonoria, TEOS:ää ja DCPMS:ää, erikseen nestemäisen lähtöaineen käyttöön perustuvaan saostuspolymerointireaktoriin: ensimmäiseksi ensimmäiseen reaktoriin ruiskutetaan TEOS:ää, minkä jälkeen toiseen reaktoriin ruiskutetaan DCPMS:ää. Käytetyssä konfiguraatiossa palautusvirta palautetaan toiseen reaktoriin. (Etyleenin ja propyleenin polymerointivaiheen aikana ei seokseen lisätä uutta donoria). Tämä muodostaa käytännöllisesti katsoen monivaiheisen menetelmän, jossa ensimmäisessä reaktorissa on donorina yksinomaan TEOS, kun taas toisessa reaktorissa käytetään TEOS:n ja DCPMS:n yhdistelmää. Koska DCPMS on vallitseva TEOS:n suhteen, niin toinen yhdistettyihin donoreihin perustuva reaktori käyttäytyy tavalla, joka muistuttaa läheisesti sellaisen reaktorin käyttäytymistä, joka sisältää pelkkää DCPMS:ää. Tulokseksi saadaan polymeeri, jonka MFR-arvo on korkea ja jonka sulamislämpö on korkea. Jos taas halutaan ICP:tä, jonka kiteisyysaste on suuri, niin palautusvirta johdetaan takaisin ensimmäiseen reaktoriin. Tässä patenttiselityksessä on kehitetty monivaiheinen menetelmä käyttämällä molemmissa reaktoreissa TEOS:ää ja DCPMS:ää.

Seuraavat esimerkit ja vertailuesimerkit kuvaavat tätä keksintöä ja sen useita eri etuja yksityiskohdittain. Tulokset on esitetty yhteenvetona taulukoissa 1 - 4.

Katalysaattori

Tässä keksinnössä käytetyt katalysaattorit ovat magnesiumtukiainiesia katalysaattoreita, joita on saatavilla kaupallisesti yhtiöstä Toho Titanium Corporation, Japani, ja näistä käytetään nimitystä THC-C-tyyppinen katalysaattori, ja vastaava Mitsui Petrochemical Corporation -yhtiön, Japani, kaupan pitämä katalysaattori, josta käytetään nimitystä TK-220.

Esimerkki 1

(1) Yksivaiheinen polymerointi

Kahden litran autoklaavipolymerointireaktoriin, joka oli puhdistettu, kuivattu ja huuhdeltu huolellisesti typellä, lisättiin ruiskulla millimoolia silaanidonoria (0,1 M liuos heksaanissa), minkä jälkeen seokseen lisättiin 2 millimoolia TEAL:ää (trietyylialumiinia heksaanissa). Kun reaktori oli eristetty, johdettiin tarvittava määrä vetyä reaktoriin määritettynä 300 cm^3 tilavuisen astian paineen (psi) alenemisen perusteella. Seuraavaksi reaktoriin lisättiin 1000 ml propyleenia. Tämän jälkeen reaktoriin lisättiin tarvittava määrä katalysaattoria, josta oli tehty mineraaliöljyyn valmistettu liete, jonka kiintoainepitoisuus oli 15 tai 20 paino-% ja joka johdettiin reaktoriin käyttäen 250 cm^3 propyleenia. Reaktorin sisällön lämpötila nostettiin huoneenlämmöstä 70 °C:een ja reaktion annettiin jatkua 1 tunnin ajan. Polymerointiin varatun ajan kuluttua umpeen päästettiin ylimääräinen propyleeni poistumaan reaktorista ja polymeeri otettiin talteen ja kuivattiin vakuumikaapissa. Polymeeri rakeistettiin lisäämällä siihen 500 miljoonasosaa BHT:tä ja näytteitä otettiin heptaaniin liukenemattomien aineiden määrityksiä ja MFR-, MWD- ja DSC-määrityksiä varten.

Esimerkki 2

(II) Kaksivaiheista polymerointia kuvaava esimerkki

Tämä polymerointimenetelmä oli samanlainen kuin esimerkin 1 mukainen menetelmä lukuun ottamatta sitä, että reaktoriin lisättiin aluksi 0,2 mmol TEOS:ää ja reaktoriin lisättiin ensin 750 ml propyleenia. Kun polymerointi oli saanut edistyä tunnin ajan, niin reaktoriin johdettiin 0,2 mmol DCPMS:ää käyttäen 250 ml propyleenia, ja polymerointia jatkettiin vielä tunnin ajan. Tulokseksi saadut arvot olivat: MFR, 44,7 dg/min, HI 94,0, katalysaattorin aktiivisuus 12 600 g PP:tä grammaa kohti tunnissa ja polymeerin MWD 4,72. Polymeerin analyysi tuotti koostumuksen, joka oli:

	Ensimmäinen vaihe	Toinen vaihe	Lopputuote
Donori	TEOS	TEOS/DCPMS	
Aktiivisuus	10,0*	2,7***	
MFR	70,0*	7,0**	44,7
MWD	6,09*		4,72

* Saatu esimerkistä 1

** Saatu suorittamalla laskutoimitukset takaisinpäin käyttäen ensimmäisen ja toisen vaiheen polymeerien määrän perusteella saatujen MFR-arvojen ja MFR:n yhdistämistä log/log-suheessa.
*** Saatu erotuksen perusteella.

Nämä tulokset osoittavat, että toisen vaiheen polymeroinnista saatu takaisinpäin laskettu MFR-arvo vastaa sitä odotettua MFR-arvoa, joka on saatu esimerkin 1 polymeroinnista, jossa käytettiin DCPMS:n ja TEOS:n seosta, jossa moolisuhteet olivat 50/50.

Seuraava esimerkki on jatkuvan kaksivaiheisen polymeroinnin mukainen esimerkki, jossa oli käytetty tämän keksinnön mukaista kahta donoria ICP:n valmistamiseksi.

Esimerkki 3

Kaksivaiheinen menetelmä

Jatkuva menetelmä koostuu kahdesta sarjaan kytketystä nestemäistä lähtöainetta käyttävästä saostuspolymerointireaktorista, joiden jälkeen tulee yksi kaasufaasireaktori. Homopolypropeenia polymeroidaan tavallisesti nestemäisestä lähtöaineesta saostuspolymerointireaktoreissa, joiden jälkeen suoritetaan eteeni/propeenikopolymeerin kopolymerointi. Lopullisesta tuotteesta käytetään nimitystä "iskunkestävä kopolymeeri ("ICP"). Kahden donorin kaksivaiheinen menetelmä koostuu kahden eri donorin syötöstä kahteen nestemäistä lähtöainetta käyttävään saostuspolymerointireaktoriin. Tässä esimerkissä TEOS lisätään ensimmäiseen nestemäistä lähtöainetta käyttävään reaktoriin; ja DCPMS lisätään toiseen nestemäistä lähtöainetta käyttävään reaktoriin. Ensimmäisessä reaktorissa TEOS-donori tuottaa hartsia, jonka MFR-arvo on suuri (20 - 1000), kun taas jälkimmäisessä reaktorissa donoriseos TEOS/DCPMS tuottaa hartsia, jonka MFR-arvo on pienempi (0,1 - 100). Tulokseksi saatu polymeeri siirretään kaasufaasireaktoriin, jossa polymeroidaan eteeni/propeenikumia.

Menetelmässä käytetyt tyypilliset olosuhteet ovat seuraavat. Nestemäistä lähtöainetta käyttävissä saostuspolymerointireaktoreissa käytetyt lämpötilat ovat alueella 64,4 - 70 °C (148 - 158 °F). Nestemäistä lähtöainetta käyttävissä reaktoreissa vallitsevat vety- ja trietyylialumiini (TEAL) -konsentraatiot ovat 10 000 miljoonasosaa ja 60 - 78 miljoonasosaa, mainitussa järjestyksessä ilmoitettuna. TEOS:n konsentraatio ensimmäisessä vaiheessa oli 16 miljoonasosaa kun taas toisessa vaiheessa käytettiin seosta, joka sisälsi TEOS:a (15 miljoonasosaa) ja

DCPMS:ää (22 miljoonasosaa). Ensimmäisen ja toisen vaiheen reaktorin välillä tuotanto jakautuu tyypillisesti suhteessa 63 : 35. Lämpötila oli kaasufaasireaktorissa 70 °C (158 °F) ja manometripaine 1,4 mPa (200 PSIG), jossa etyleenin suhde monomeereihin oli 0,305. Kaasufaasireaktorissa tuotetun eteeni/propeenikopolymeerin kokonaismäärä oli 30 % lopullisesta ICP:stä.

Vertailuesimerkit

Näissä esimerkeissä esitetään kaksi kahden donorin järjestelmän vertailuesimerkkiä käyttäen yhden vaiheen jatkuvaa menetelmää. Tämä ensimmäinen vertailuesimerkki perustuu TEOS:n ja DCPMS:n seoksen käyttöön, joilla polymerointi suoritetaan olosuhteissa, jotka ovat vertailukelpoiset kahden vaiheen menetelmässä esitettyihin olosuhteisiin. Toinen vertailuesimerkki perustuu yhden TEOS-donorin käyttöön, jota käytetään samanlaisissa olosuhteissa kuin kahden vaiheen menetelmän kyseessäollessa on asianlaita.

Tulokset

Kuviosta 4 käy ilmi, että kaksi vaihetta ja yhdistetyt donorit käsittävän menetelmän polymeerilla on kiteisyysasteen ja sulavirran välinen suhde vertailukohtiinsa nähden suurempi. Kahden vaiheen menetelmällä saadun polymeerin kiteisyysaste (kiteytymislämpötila DSC:n avulla määritettynä) ja sulavirta ovat suuret. Tämä kahden vaiheen menetelmää käyttäen saavutettu kiteisyysasteen ja sulavirran välinen suhde on suurempi kuin mitä on odotettavissa kahden yhden vaiheen menetelmän (TEOS ja TEOS/DCPMS) mukaisten ominaisuuksien keskiarvon perusteella. Nämä koetulokset ovat osoituksena polymeerisynergiasta, kun polymerointi suoritetaan kahden vaiheen menetelmässä.

Tämän keksinnön edullisten sovellutusmuotojen, sellaisena kuin ne on kuvattu edellä, ei ole tarkoituksena rajoittaa tämän keksinnön suojapiiriä, sellaisena kuin se on esitetty seuraavissa patenttivaatimuksissa, koska alan ammattikokemuksen perusteella voidaan sovellutusmuotojen suojapiiriä laajentaa vähäisiin kokeiluihin turvautuen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä olefiinin polymeroimiseksi vähintään kahdessa vaiheessa, joka menetelmä käsittää sen, että

a) polymeroidaan alfaolefiineja ensimmäisessä vaiheessa käyttäen:

(1) kiinteää magnesiumkantoaineella olevaa titaanikatalysaattorikomponenttia, joka sisältää sisäistä elektronidonoria, joka komponentti on edullisesti sellainen, että mainittu kiinteä magnesiumkantoaineella oleva komponentti on magnesiumkantoaineella oleva $TiCl_4$;

(2) organoalumiinikokatalysaattoria, joka on edullisesti sellainen, että mainittu organoalumiinikokatalysaattori on trimetyylialumiini, trietyylialumiini, tri-isobutyylialumiini tai tridi-isobutyylialumiini, edullisemmin trietyylialumiini;

(3) ensimmäistä ulkopuolista elektronidonoria trietoksisilaania;

b) polymeroidaan lisäksi alfaolefiinejä toisessa vaiheessa, jossa käytetään kohdan (a) mukaista katalysaattorijärjestelmää ja sekä mainittuja ensimmäistä että toista ulkopuolista elektronidonoria,

tunnettu siitä, että mainittu ensimmäinen elektronidonori on trietoksisilaania ja mainittu toinen ulkopuolinen elektronidonori on disyklopentyylidimetoksisilaania, ja siitä, että mainitussa toisessa vaiheessa on edullista käyttää mainittua disyklopentyylidimetoksisilaania ja trietoksisilaania siten, että disyklopentyylidimetoksisilaanin pitoisuus on 10 - 99 mooli-% ja trietoksisilaanin pitoisuus 1 - 90 mooli-%, jossa mainitussa toisessa vaiheessa mainittua trietoksisilaania ja mainittua disyklopentyylidimetoksisilaania käytetään edullisemmin siten, että niiden välinen suhde on 70 - 30 mooli-%:sta noin 30 - 70 mooli-%:iin.

2 . Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu alfaolefiini on etyleeni, propyleeni, 1-buteeni, 4-metyyli-penteeni, 1-okteeni, 1-hekseeni, 3-metyyli-1-penteeni, 3-metyyli-1-buteeni, 1-dekeeni, 1-tetradekeeni tai 1-eikosiini, ja siitä, että mainittu alfaolefiini on edullisesti propyleeni, etyleeni tai jokin näiden yhdistelmistä.

3. Menetelmä olefiinien polymeroimiseksi tai kopolymeroimiseksi, **tunnettu** siitä, että se koostuu olennaisesti vaiheesta, jotka olennaisesti ovat:

(A) muodostetaan ensimmäinen katalysaattorikomponentti vaiheiden avulla, jotka ovat

i) suspendoidaan dialkoksimagnesiumia aromaattiseen hiilivetyyn;

ii) saatetaan dialkoksimagnesium kosketukseen titaanihalogenidin kanssa;

iii) saatetaan vaiheiden i) ja ii) mukainen tuote kosketukseen titaanihalogenidin kanssa;

iv) saatetaan dialkoksimagnesium kosketukseen aromaattisen dikarboksyylihapon diesterin kanssa vaiheen ii) aikana.

(B) käytetään vaiheen (A) kanssa organoalumiiniyhdistettä, joka ei sisällä halogeenia;

(C) polymeroidaan ensimmäisessä reaktiovaiheessa alfaolefiinia (A):n (B):n ja trietoksisilaanin läsnäollessa;

(D) polymeroidaan toisessa reaktiovaiheessa alfaolefiinia (A):n, (B):n ja disyklopentyylidimetoksisilaanin ja trietoksisilaanin yhdistelmän läsnäollessa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu organoalumiiniyhdiste on trietyylialumiini, ja siitä, että mainittua disyklopentyylidimetoksisilaanin ja trietoksisilaanin yhdistelmää käytetään moolisuhteessa, joka on noin 30 - noin 70 % ja noin 70 - noin 30 % käytettyjen disyklopentyylidimetoksisilaanin ja trietoksisilaanin suhteellisten osuuksien perusteella ilmoitettuna.

5. Monivaiheinen menetelmä polyolefiinin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että se sisältää sen, että:

A) polymeroidaan ensimmäisessä vaiheessa alfaolefiineja käyttäen

i) kiinteää magnesiumtukiaineista $TiCl_4$:ää;

ii) trietyylialumiinia; ja

iii) tetraetoksisilaania;

tuotetaan polyolefiinia, jonka MFR-arvo on 10 - 1200;

B) polymeroidaan lisäksi kohdan A) mukaisia alfa-olefiineja toisessa vaiheessa käyttäen kohdan i) ja ii) mukaisia komponentteja ja tetraetoksisilaania ja disyklopentyylidimetoksisilaania sisältävää seosta sellaisen polyolefiinin tuottamiseksi, jonka MFR on 1 - 120.

6. Monivaiheisessa menetelmässä polyolefiinin valmistamiseksi, joka käsittää sen, että

A) polymeroidaan alfaolefiineja ensimmäisessä vaiheessa kiinteän magnesiumtukiaineisen $TiCl_4$:n, trietyylialumiinin ja silikoniyhdisteen läsnäollessa;

B) polymeroidaan lisäksi vaiheen A mukaisia alfaolefiinejä toisessa vaiheessa, **tunnettu** siitä, että mainitun ensimmäisen vaiheen silikoniyhdiste on tetraetoksisilaani ja siitä, että vaiheen A avulla muodostetun polymeerin MFR on 10 - 1200;

ja siitä, että vaiheessa B lisäpolymerointi sisältää tetraetoksisilaanin ja disyklopentyylidimetoksisilaanin seosta, millä mainitussa vaiheessa B) on tarkoituksena tuottaa polyolefiinia, jonka MFR on 1 - 120.

7. Olefiinin polymeroimiseen tarkoitettu katalysaattorijärjestelmä, joka sisältää:

A) kiinteää magnesiumtukiaineista $TiCl_4$:ää;

B) trietyylialumiinia;

C) kahden donorin komponentin, joka sisältää disyklopentyylidimetoksisilaania ja trietoksisilaania; **tunnettu** siitä, että mainittua disyklopentyylidimetoksisilaania käytetään mainitussa kahden donorin komponentissa noin 45 mooli-%:sta 55 mooli-%:iin ja mainittua trietoksisilaania käytetään mainitussa kahden donorin komponentissa noin 55 mooli-%:sta 45 mooli-%:iin.

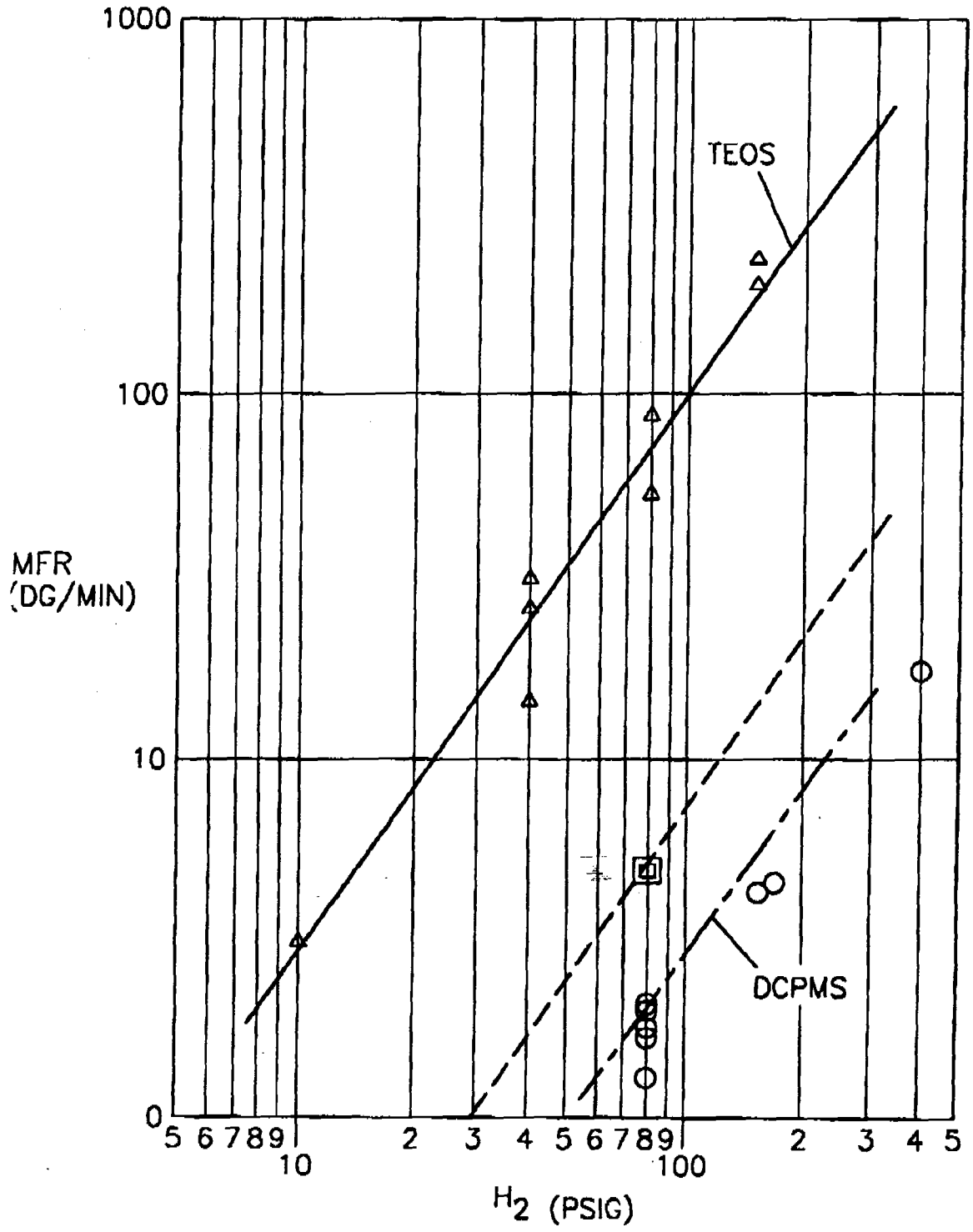
1000
100
10
0
MFR
(DG/MIN)
TEOS
DCPMS
5 6 7 8 9
10
2 3 4 5 6 7 8 9
100
2 3 4 5
H2 (PSIG)

FIG. 1

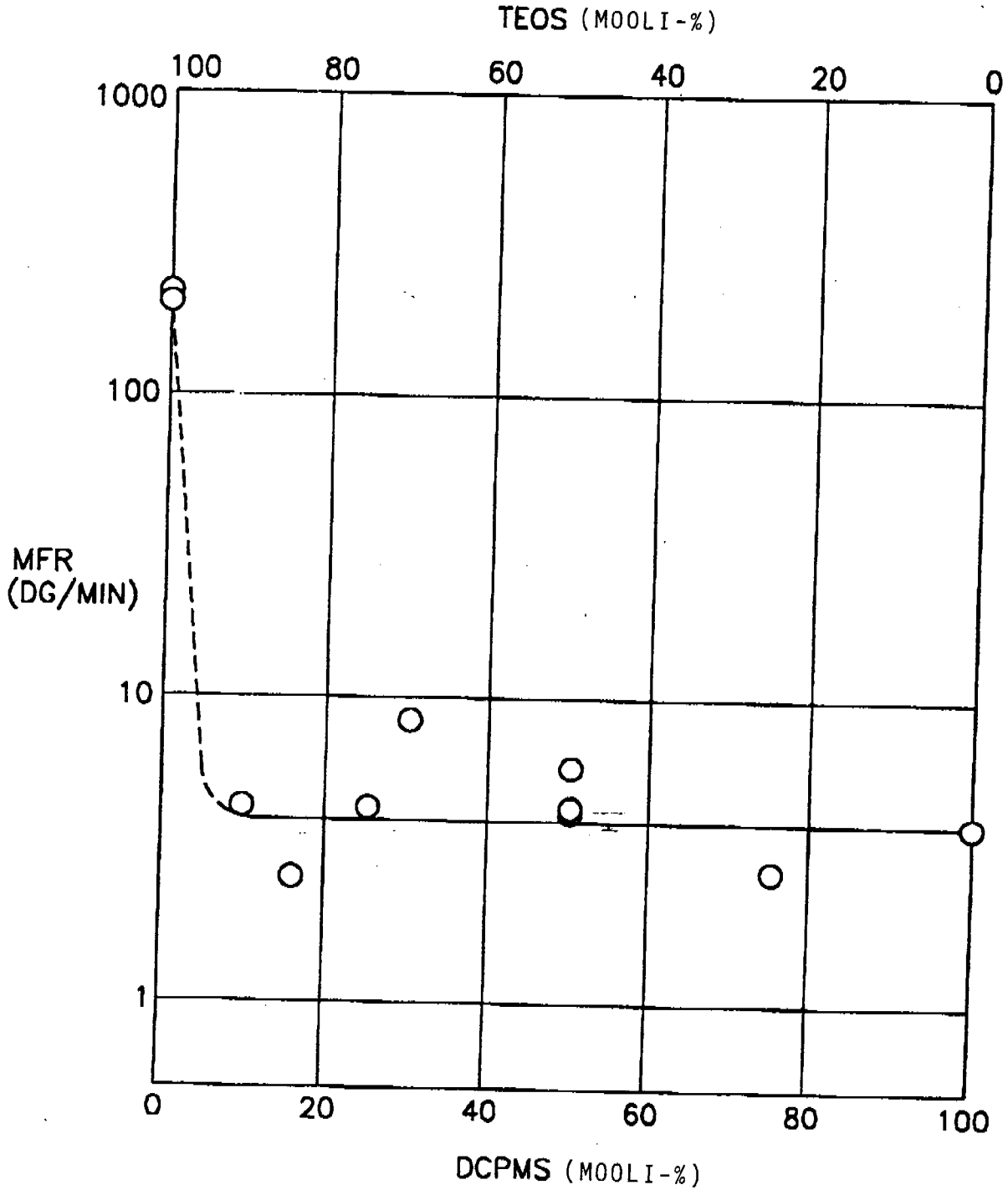
TEOS (MOOLI-%)
100
80
60
40
20
0
1000
100
10
1
MFR
(DG/MIN)
0
20
40
60
80
100
DCPMS (MOOLI-%)

FIG.2

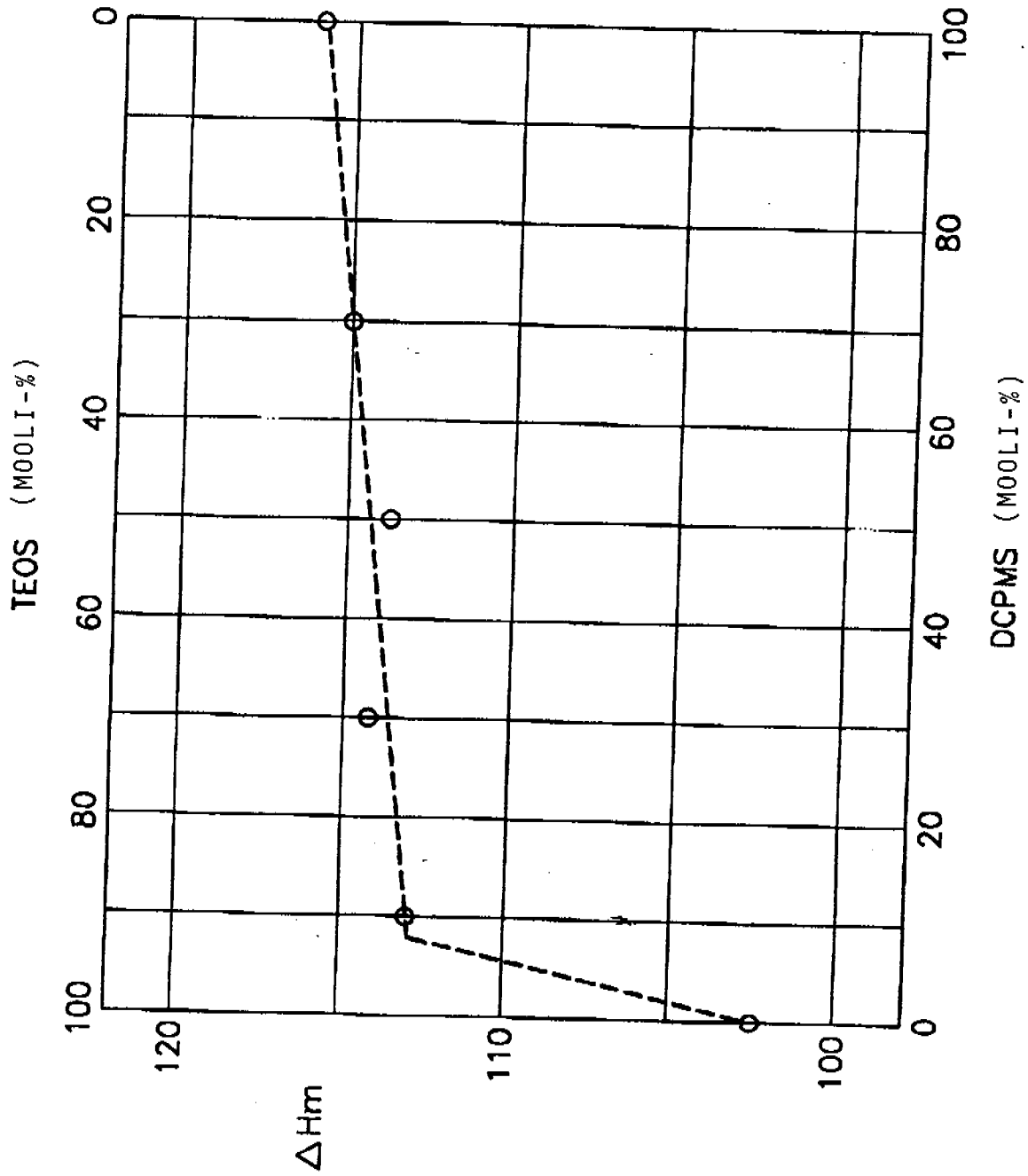
TEOS (MOOLI-%)
0
20
40
60
80
100
DCPMS (MOOLI-%)
100
80
60
40
20
0
ΔHm
120
110
100

FIG. 3

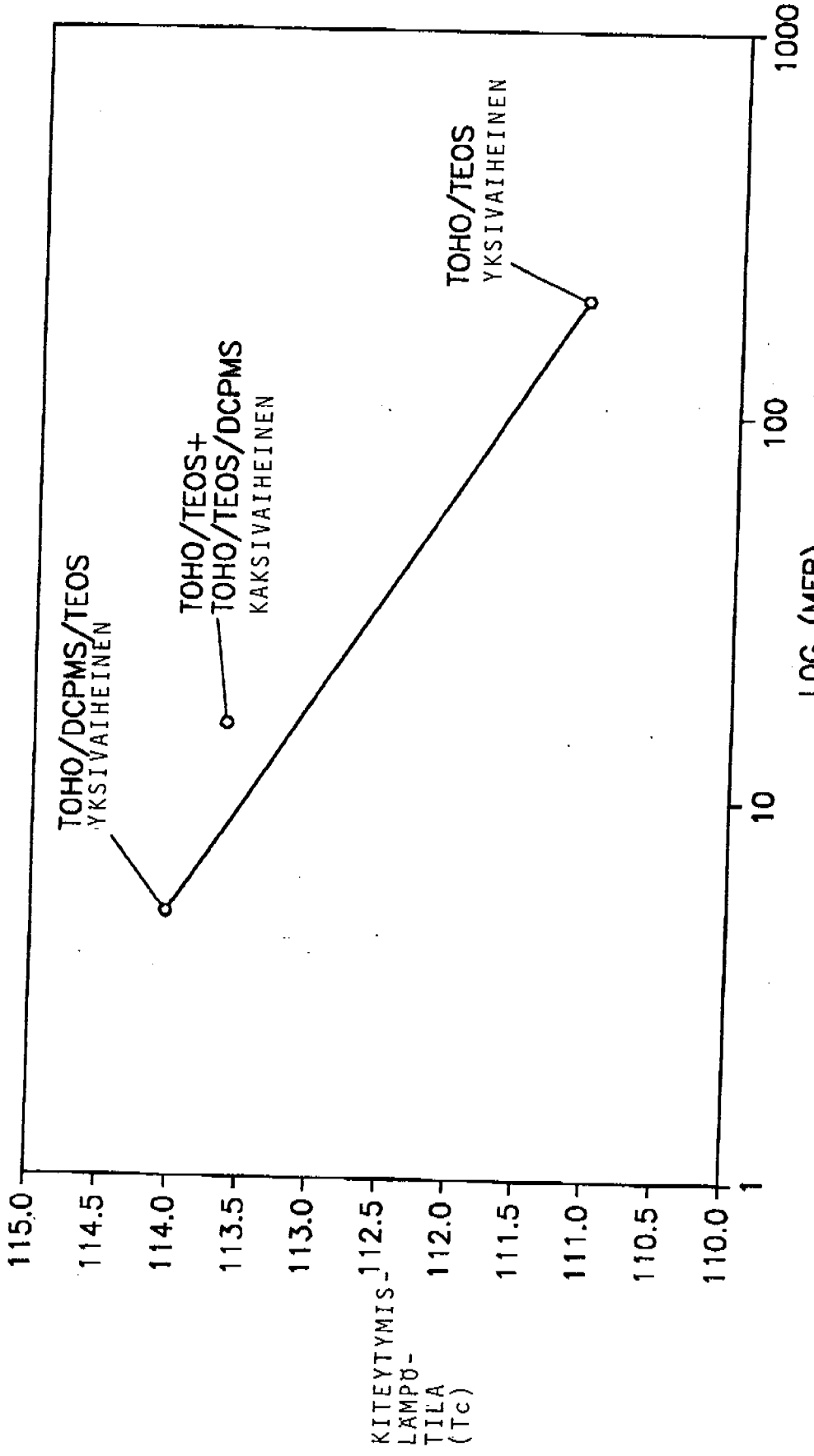
115.0
114.5
114.0
113.5
113.0
112.5
112.0
111.5
111.0
110.5
110.0
KITEYTYMIS-
LÄMPÖ-
TILA
(Tc)
1
10
100
1000
LOG (MFR)
TOHO/DCPMS/TEOS
YKSIVAIHEINEN
TOHO/TEOS+
TOHO/TEOS/DCPMS
KAKSIVAIHEINEN
TOHO/TEOS
YKSIVAIHEINEN

FIG. 4