

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 864954 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **864954**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 10/06
C08F 4/642

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.12.1986**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.12.1986**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.06.1987**

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

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

11.12.1985 JP 60-276694

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

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

2 •Fujio, Ichiro, Japan, JAPANI, (JP)

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

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Ruska & Co Oy, Runeberginkatu 5, 00100 Helsinki

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

Propeenin polymerointiprosessi.

Polymerationsprocess av propen.

Propyleenin polymerointiprosessi

Tämä keksintö koskee valmistusmenetelmää propyleenin homopolymeerin tai kopolymeerin tuottamiseksi. Erityisesti se koskee valmistusmenetelmää tasalaatuaisen propyleenin homopolymeerin tai kopolymeerin tuottamiseksi vakiotuotantonopeudella.

Useita valmistusmenetelmiä tunnetaan polypropyleenin tuottamiseksi propyleeniä polymeroimalla Ziegler-Natta katalyytin läsnäollessa. Polypropyleeniä tuotetaan jo teollisesti mittakaavassa useita tuhansia tonneja per päivä. Tuotettaessa polypropyleeniä teollisessa mittakaavassa on haluttu tuottaa tasalaatuista polypropyleeniä vakiotuotantonopeudella. Polymerointilämmön poistaminen on vaikeaa, mikäli reaktorin kapasiteetti on iso. Tämän vuoksi polypropyleeniä tuotetaan yleensä jatkuvalla menetelmällä käyttämällä reaktoria, jossa on kaksi tai useampia polymerointisäiliötä kytkettynä sarjaan.

Useita eri Ziegler-Natta katalyyttejä tiedetään käytetyn polypropyleenin tuotannossa. Useita erilaisia Ziegler-Natta katalyyttejä on myös käytetty todellisessa s.o. polypropyleenin teollisessa tuotannossa. Kuitenkin katalyyttien suorituskyky vaihtelee huomattavasti valmiste-erästä toiseen. Tuotantonopeus vaihtelee tämän vuoksi, mikäli katalyytti annostellaan yksinkertaisesti vakionopeudella reaktoriin. Tämän vuoksi on harrastettu annosteltavaa katalyytin määrän vaihtelua.

Yllä kuvatussa menetelmässä tuotantonopeus per katalyytin yksikkömäärä vaihtelee riippuen katalyytin suorituskyvystä, siten että tuloksena olevaan polypropyleeniin jääneen katalyytin määrä vaihtelee, minkä vuoksi ei onnistuta saamaan tasalaatuista tuotetta. Yllä mainitussa menetelmässä on myös se ongelma, että siirtymämetallikatalyyttiä, joka on kallis ja vaatii suhteellisen monimutkaisen laitteiston katalyytin valmistamiseksi ja annostelemiseksi, täytyy käyttää vaihtelevia määriä.

Kuten yllä on kuvattu, ison reaktorin käytössä on vaikeuksia poistettavan lämmön takia. Tämän vuoksi on edullista suorittaa polymerointi monisäiliöisessä reaktiosysteemissä,

missä monta polymerointisäiliötä on yhdistetty toisiinsa. Sitä paitsi jokaisen säiliön lämmönpoistolle asetetaan rajoitus. Tämän vuoksi on ongelmana, että koko reaktiosysteemin tuotantokykyä hallitsee pienemmän lämmönpoistokyvyn omaava polymerointisäiliö, jollei polymerointinopeutta säädetä joka säiliössä.

Keksinnön yhteenveto

Keksinnön kohteena on tarjota valmistusmenetelmä tasalaatuisen propyleenin homopolymeerin tai kopolymeerin tuottamiseksi vakiotuotantonopeudella.

Keksijät ovat suorittaneet laajan tutkimusohjelman, jonka tarkoituksena oli kehittää ratkaisuja yllä kuvattuihin ongelmiin. Tuloksena on huomattu, että yllä kuvatut ongelmat voidaan ratkaista kontrolloimalla propyleenin homopolymeerin tai kopolymeerin tuotantonopeutta erityisellä menetelmällä, mikä johtaa tämän keksinnön toteutumiseen.

Tämän keksinnön eräältä kannalta, tässä tarjotaan valmistusmenetelmää, jolla tuotetaan jatkuvatoimisesti propyleenin homopolymeeriä tai kopolymeeriä vakionopeudella katalyyttisysteemin, joka koostuu siirtymämetallikatalyytistä ja organoalumiini yhdisteestä, läsnäollessa. Valmistusmenetelmä sisältää:

homopolymeerin tai kopolymeerin tuotantonopeuden laskemisen reaktiosäiliössä, reaktiosäiliössä kehittyneen lämmön per yksikköaika määrästä, mikä puolestaan on laskettu poistetun lämpömäärän ja vapautetun lämpömäärän summana kummaltakin laskettuna samassa yksikköajassa reaktiosäiliössä, organoalumiini yhdisteen määrän annostelun säätämisen reaktiosäiliöön homopolymeerin tai kopolymeerin tuotantonopeuden pitämiseksi halutulla tasolla, kun reaktiosäiliöön jäävien organoalumiiniyhdisteen ja siirtymämetallikatalyytin painosuhte on suurempi kuin asetusarvo; tai kontrolloimalla reaktiosäiliöön lisättävän siirtymämetallikatalyytin määrää, homopolymeerin tai kopolymeerin tuotantonopeuden pitämiseksi halutulla tasolla, kun säiliöön jääneen organoalumiiniyhdisteen ja siirtymämetallikatalyytin painosuhte on suurempi kuin asetusarvo.

Piirustusten lyhyt kuvaus

KUVIO 1 esittää kaavamaisesti riippuvuussuhteen organo-
alumiini/siirtymämetalli-katalyytin ja tuotetun polypropylee-
nin välillä per yksikköaika sekä molekyyllipainojakauman sekä
5 tuloksena olevan polymeerin stereosäännöllisyyden.

KUVIO 2 on kaavamainen esitys, joka valaisee reaktiosäi-
liöön jääneen organoalumiiniyhdisteen määrän vaihteluita kun
organoalumiiniyhdisteen annostelunopeutta muutetaan.

KUVIO 3 esittää erään esimerkin laitteistosta, jota voi-
10 daan käyttää käytännössä keksinnön mukaisessa polymerointi-
menetelmässä.

KUVIO 4 esittää kaavamaisesti ajanfunktiona annostellun
trietyylialumiinin, polypropyleenin tuotantonopeuden (lyhyen
aikavälin termi), joka on laskettu kehittyneestä lämpömaa-
15 rästä ja esimerkin polypropyleenin tuotantonopeudesta.

Edullinen sovellutus keksinnön toteuttamiseksi sekä keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Termi "propyleenin kopolymeeri" tässä käytettynä tarkoit-
20 taa propyleenin kopolymeeriä ja yhtä tai useampaa α -olefiiniä,
jotka voidaan kopolymeroida propyleenin kanssa, esimer-
kiksi ~~etyyleeni~~, 1-buteeni, 1-heksaani ja niin edelleen. Vaik-
ka mitään erityisiä rajoituksia ei asetetakaan sellaisen yh-
den tai useamman α -olefiinin osuudelle, jota käytetään kek-
25 sinnön mukaisen propyleenin kopolymeerin tuotantoon, niitä
voidaan mieluiten käyttää 40 p-%:iin saakka laskettuna koko
polymeeristä.

Seuraavassa kuvauksessa termi "propyleeni" pitäisi tulki-
ta käsittämään ei ainoastaan propyleeniä, vaan myös propy-
30 leenin ja muiden propyleenin kanssa kopolymeroitavissa ole-
vien α -olefiinien seoksia. Samoin termi "polypropyleeni" ei
tarkoita ainoastaan propyleenin homopolymeerejä vaan myös
edellisten seosten kopolymeerejä.

Valmistettaessa siirtymämetallikatalyytti todellisessa
35 s.o. teollisessa mittakaavassa tuloksena olevan siirtymäme-
tallikatalyytin suorituskyky ei ole sama silloinkaan, kun se
valmistetaan tietyissä ennaltamäärätyissä vakio-olosuhteissa.
Lisäksi polypropyleenin tuotantonopeus vaihtelee todellisuus-

dessa erilaisista tuntemattomista syistä johtuen propyleenin teollisen mittakaavan tuotannossa vaikka käytetäänkin samaa katalyyttiä. Tämä keksintö perustuu löytöön, että polypropyleenin tuotantonopeutta per siirtymämetallikatalyytin yksik-
 5 kömäärä voidaan vaihdella merkittävästi organoalumiinin ja siirtymämetallikatalyytin painosuhteella ja polypropyleenin tuotantonopeus voidaan ilmaista kuhunkin säiliöön jääneiden katalyyttiyhdisteiden määränä. Lisäksi vaihtelut stereosään-
 10 nöllisyydessä ja molekyyli-painojakaumassa, jotka vaikuttavat huomattavasti saatavan polypropyleenin fysikaalisiin omai-
 naisuuksiin, ovat merkityksettömän pieniä vaikka organoalu-
 miini/siirtymämetallikatalyytin painosuhdetta muutetaankin huomattavan laajalla alueella.

Esimerkkinä katalyyttisysteemeistä, jotka toteuttavat
 15 edellä mainitut tunnusmerkit laajalla organoalumiini/siirty-
 mämetallikatalyytti-painosuhte alueella, voidaan mainita ti-
 taanitrikloridikatalyytti ja dialkyyli-alumiinihalidien katal-
 lyttisysteemit kuin myös siirtymämetallikatalyyttien katal-
 lyttisysteemit, jotka koostuvat titaanihalidista magnesium-
 20 halidikantajalla sekä organoalumiiniyhdisteistä. Näistä on
 sopiva sellainen katalyyttisysteemi, joka koostuu siirtymä-
 metallikatalyyttistä, joka käsittää titaanihalidin magnesium-
 halidikantajalla sekä organoalumiiniyhdisteen. Esimerkkinä
 katalyyttisysteemistä, joka toteuttaa edellä mainitut tun-
 25 nusmerkit, vaikka organoalumiini/siirtymämetallikatalyytin
 painosuhdetta muutetaankin niin laajalla alueella, että
 suhteellisen normaalit vaihtelut tuotantoerien aktivitee-
 teissä häviävät, voidaan mainita katalyyttisysteemi, joka
 koostuu siirtymämetallikatalyyttistä titaanihalidilla ja
 30 magnesiumhalidikantajalla, hapetta sisältävästä orgaanisesta
 yhdisteestä, dialkyyli-alumiinihalidista ja trialkyyli-alumiini-
 nista. Propyleenin polymerointiastetta voidaan kontrolloida
 muuttamalla trialkyyli-alumiini/siirtymämetallikatalyytti-
 painosuhdetta.

35 Tässä keksinnössä propyleenin polymerointi voidaan to-
 teuttaa millä tahansa seuraavista valmistusmenetelmistä:
 liuospolymerointi, jossa käytetään inerttiä nestettä väliai-
 neena, ~~kappale~~ ^{MASSA} polymerointi, jossa käytetään nestemäistä pro-

pyleeniä itseään väliaineena ja kaasufaasipolymerointi, joka suoritetaan olennaisesti ilman nestemäistä väliainetta.

Tässä keksinnössä on tarpeellista määrittää etukäteen riippuvuussuhde annostellun organoalumiinimäärän ja polypropyleenin tuotantoasteen per siirtymämetallikatalyytin yksikkömäärä välillä. Tämä riippuvuussuhde voidaan mieluiten määrittää jatkuvassa polymerointiprosessissa, joka on samanlainen kuin todellisessa polymerointilaitteistossa tapahtuva.

Aikavälissä tuotetun polypropyleenin määrä tunnetaan tarkkailemalla kehittyneen lämmön määrää, mikä on tärkeätä tässä keksinnössä. Siirtymämetallikatalyytti valmistetaan tavallisesti panosprosessilla, koska panoksittain valmistettaessa voidaan siirtymämetallikatalyyttiin saada hyvä suorituskyky, se vaatii yksinkertaiset laitteistot ja voidaan käyttää yksinkertaisia välineitä valmistuksessa käytettyjen yhdisteiden talteenottamiseksi. Tämän vuoksi katalyyttivalmisteiden suorituskyvyt vaihtelevat erästä toiseen. Jos polymerointireaktio suoritetaan katalyytin vakioannostelunopeudella, polypropyleenin tuotantonopeus vaihtelee. Mikäli organoalumiinin annostelunopeutta muutetaan sen jälkeen kun on tosiasiallisesti havaittu tuloksena olevan polypropyleenin tuotantonopeuden muutos saadusta polypropyleenistä, sellainen annostelunopeuden muutos aiheuttaa huomattavaa vaihtelua polypropyleenin tuotantonopeudessa. Tämä keksintö voi tämän vuoksi aiheuttaa suurempia vaikutuksia, koska siirtymämetallikatalyytin määrä per valmiste-erä kasvaa, saman valmiste-erän siirtymämetallikatalyyttiä voidaan käyttää pitkempään ja siirtymämetallikatalyytin viipymäaika polymerointisysteemissä pitenee.

KUVIO 1 valaisee esimerkinomaisesti polypropyleenin tuotantonopeuden vaihteluita per siirtymämetallikatalyytin yksikkömäärä ja stereosäännöllisyyttä ja tuloksena olevan polypropyleenin molekyylipainojakaumaa jokaisessa kolmesta säiliöstä, jotka on yhdistetty sarjaan, kun organoalumiinin annostelunopeutta muutettiin samaan aikaan kun siirtymämetallikatalyytin annostelunopeus pidettiin vakiona. (Samantyyppisen katalyyttisysteemin käyttöä tullaan kuvaamaan tämän keksinnön esimerkissä, jossa muutettiin ainoastaan trietyy-

lialumiini/siirtymämetallikatalyytti painosuhdetta.) On en-
 nalta nähtävissä, että ^{suuresta}aktiivisuuksista, nimittäin, polypropy-
 leenin tuotantonopeutta per siirtymämetallikatalyytin yksik-
 kömäärä, voidaan muuttaa aina noin 3 kertaiseksi alueen si-
 5 säpuolella, joka on osoitettu nuolella KUVION 1 ylemmässä
 osassa (muuttamatta molekyylipainojakaumaa tai stereosään-
 nöllisyyttä) muuttamalla organoalumiini ja siirtymämetalli-
 katalyytin painosuhdetta. On myös ymmärrettävissä, että po-
 lypropyleenin tuotantonopeutta voidaan kontrolloida muutta-
 10 malla yllä mainittua painosuhdetta tietyn ylärajan alapuo-
 lella mutta tietyn alarajan yläpuolella. On myös ymmärrettä-
 vää, että jopa monisäiliöisessä jatkuvassa polymeroinnissa
 katalyyttiset ^{suuresta}aktiivisuuksista voidaan pitää samalla tasolla
 kaikissa säiliöissä. (Toisin sanoen, säiliöt voivat toimia
 15 sellaisissa olosuhteissa, että katalyytin aktiivisuudet ei-
 vät alene peräkkäisissä polymerointisäiliöissä huolimatta
 itse katalyytin deaktivoitumisesta edellisissä polymerointi-
 säiliöissä).

SARJA
 Polypropyleenin tuotantonopeus jokaisessa polymerointi-
 20 säiliössä voidaan laskea havaitsemalla polymerointisäiliössä
 kehittyneen lämmön määrä. Toisin sanoen, jokaisessa polyme-
 rointisäiliössä kehittyneen lämmön tarkka määrä voidaan mää-
 rittää korjaamalla polymerointisäiliöön lisätyn ja/tai poly-
 merointisäiliöstä poistetun lämmön määrää sen lämpötilan pi-
 25 tämiseksi vakiona, polymerointisäiliöstä vapautuneella läm-
 pämäärällä, mikä riippuu laitteistosta ja ympäristöstä. Ar-
 vo, joka saadaan jakamalla syntyneen lämpömäärän tarkka arvo
 propyleenin polymeroinnissa kehittyneen lämmön määrällä, on
 polypropyleenin tuotantonopeus.

30 Seuraamalla yllä kuvattua menettelytapaa, polypropyleenin
 tuotantonopeus tietyllä hetkellä voidaan havaita. Kun jokai-
 nen monista säiliöistä toimii tietyllä viipymäajalla jatku-
 vassa polymeroinnissa, ei ole edullista muuttaa ainoastaan
 organoalumiinin annostelunopeutta, esimerkiksi KUVIOSSA 1
 35 kuvatun riippuvuussuhteen mukaisesti, vertaamalla haluttua
 tuotantonopeutta tietyllä hetkellä yllä mainitulla menette-
 lytavalla laskettuun tuotantonopeuteen. Kun viipymäaika jo-
 kaisessa tankissa on erityisen pitkä, ero todelliseen poly-

propyleenin tuotantonopeuden ja halutun tuotantonopeuden välillä kasvaa ajan kuluessa. Organoalumiinin annostelunopeus on määritetty tämän vuoksi seuraavalla tavalla. Jokaiseen säiliöön jääneen organoalumiinin määrä ajanhetkellä, jolloin polypropyleenin tuotantonopeus on havaittu, on laskettu kertyneenä arvona tähän asti säiliöön annostellun organoalumiinin (määrän) perusteella. Koska jokainen säiliö on täydellinen sekoitussäiliö, säiliöön jääneen organoalumiinin määrä, nimittäin kertynyt arvo, voidaan määrittää yksinkertaisella laskutoimituksella perustuen organoalumiinin, polymerointiliuoksen, propyleenin ja polypropyleenin annostelunopeuteen sekä niiden poistonopeuteen säiliöstä.

Jatkuvan säädön kannalta on edullista asettaa tieto koneen sisäänmenoarvoiksi jokaisen komponentin annostelu- ja poistonopeudet on-line systeemin mukaan. Organoalumiinin kulutusnopeus voidaan myös ottaa tarkasteltavaksi edellä suoritettavan laskutoimituksen kanssa mikäli tarpeellista.

Perustuen tietyllä mittaushetkellä (vallitsevaan) tuotantonopeuden ja yllä mainitulla tavalla määritetyn tuotantonopeuden suhteeseen ja tänä ajanhetkenä säiliöön jääneen organoalumiinin määrään, säiliöön jätettävän organoalumiinin määrä voidaan määrittää halutun tuotantonopeuden (alumiinin kohdemäärä) saavuttamiseksi. Tämän jälkeen asetetaan organoalumiinin annostelunopeus siten, että alumiinikohdemäärä saavutetaan. Esimerkiksi, organoalumiini on annosteltu tietynä ajajaksona annostelunopeudella, joka on määritetty kertomalla organoalumiinin annostelunopeus per yksikköaika kohdemäärän saavuttamiseksi erityiselle tekijälle tai sijoittamalla annostelunopeus erityiseen yhtälöön organoalumiinin kohdemäärän saavuttamiseksi tietyn ajan kuluessa tietyssä aikavälissä. Tämän jälkeen organoalumiini voidaan annostella vakioannostelunopeudella per yksikköaika. Tämän säätötavan erityinen esimerkki on esitetty KUVIOSSA 1, joka esittää esimerkinomaisesti kuluneen ajan ($t_0 - t$), ja annostelunopeuden ja (säiliöön) jääneen organoalumiinin riippuvuussuhteen.

Tätä keksintöä on täydennetty sen löydön perusteella, että polypropyleenin tuotantonopeutta per siirtymämetallikata-

lyytin yksikkömäärä voidaan kontrolloida ilman fysikaalisten ominaisuuksien muuttumista tuloksena olevassa polypropyleenissä, muuttamalla organoalumiinin ja siirtymämetallikatalyytin painosuhdetta tietyn alueen sisäpuolella. Koska organoalumiinikatalyyttijäännökset voidaan poistaa suhteellisen helposti, sen haitalliset vaikutukset polypropyleenin fysikaalisiin ominaisuuksiin ovat suhteellisen pienet, verrattuna siirtymämetallikatalyyttiin. Tämän vuoksi on mahdollista tuottaa tasalaatuista polypropyleeniä vakiotuotantonopeudella la polymeroimalla propyleeni tämän keksinnön mukaisesti.

Tämän keksinnön menetelmällä voidaan tuottaa tasalaatuista polypropyleeniä vakionopeudella. Tämän vuoksi tämän keksinnön menetelmä on arvokas teollisesta näkökulmasta.

KUVIO 3 esittää yhden esimerkin laitteistosta, joka on sopiva tämän keksinnön mukaisen polymerointiprosessin suoritukseen. Siinä esitetään reaktiosäiliö 1, palautusjäähdytin 2, puhaltaja 3, pumppu 4 siirtymämetallilieteseoksen annostelemiseksi, virtausmittari ja lämpömittari F-1 kondensaattia varten, ja lämpömittari F-2 annosteltavaa jäähdytysvettä varten, lämpömittari F-3 poistettavaa jäähdytysvettä varten, virtausmittari F-4 annosteltavaa propyleeniä varten, virtausmittari F-5 annosteltavaa organoalumiinia varten ja virtausmittari F-6 poistettavaa lietettä varten.

Seuraavissa esimerkeissä kuvataan tätä keksintöä.

Esimerkki:

Neljä siirtymämetallikatalyyttiannosta titaanikloridista ja magnesiumkloridikantajassa, 100 g per annos, valmistettiin seuraavalla tavalla.

(Siirtymämetalli katalyytin valmistus)

Värähtelevässä myllyssä oli jauhatuskuppi, jonka sisäinen kapasiteetti oli 600 ml ja jossa oli 80 teräspalloa, joiden halkaisija oli 12 mm. Kuppiin annosteltiin typpi-ilmakehässä 20 g magnesiumkloridia, 4 ml tetraetoksisilaania ja 2 ml α, α, α -triklooritolueenia, minkä jälkeen niitä jauhettiin. Kymmenen grammaa yllä jauhettua seosta ja 50 ml titaniومتetrakloridia lisättiin 200 ml:n pyöreäpohjaiseen pulloon. Kun sisältöä oli sekoitettu 80°C:ssa 2 tuntia, supernatantti poistettiin dekanttoimalla ja tämän jälkeen lisättiin 100 ml

n-heptaania. Tuloksena olevaa seosta sekoitettiin 80°C:ssa 15 minuuttia, minkä jälkeen supernatantti poistettiin dekan-toimalla. Tämä pesutoimenpide toistettiin 7 kertaa. Tämän jälkeen lisättiin jälleen 100 ml n-heptaania siirtymämetal-
 5 likatalyyttilietteen saamiseksi.

(Propyleenin polymerointi)

Käyttämällä kolmen autoklaavin reaktoria, joiden sisäinen kapasiteetti oli 500 l ja jotka oli yhdistetty sarjaan (reaktori, joka koostui kahdesta säiliöstä, joilla oli
 10 samanlainen rakenne kuin KUVIOSSA 3 esitetyssäkin ja yhdestä lietesäiliöstä, jossa ei ollut palautusjäähdyttäjää katalyytin deaktivoimiseksi), propyleenin massapolymerointiin käyt-tämällä propyleeniä itseään väliaineena. Kun katalyytti oli deaktivoitu, näin saatu polymeeri pestiin propyleenillä ris-tivirtauspesutornissa. Tämän jälkeen reagoimaton propyleeni
 15 haihdutettiin pois sen saamiseksi propyleenijauheeksi. Kata-lyytti saatiin sekoittamalla siirtymämetallikatalyyttiä, joka oli saatu yllä mainitulla valmistustavalla, metyyli-toluyllaattia ja dietyyli-alumiinikloridia osuuksina 100 g,
 20 200 ml ja 425 ml, katalyytti annosteltiin annostelunopeudel-la 4 g/h sanottuna siirtymämetallikatalyyttinä, vain ensim-mäiseen säiliöön. Polymeerilietettä siirrettiin ensimmäises-tä säiliöstä toiseen säiliöön, mitä seurasi siirto kolmen-teen säiliöön katalyytin deaktivoimiseksi. Polypropyleenin
 25 tuotantonopeus (lyhyen aikavälin termi) sekä ensimmäisessä että toisessa säiliössä laskettiin arvon perusteella, joka saatiin korjaamalla palautusjäähdyttäjällä säiliöstä poiste-tun lämpömäärän (erityisesti laskettuna kondensaation mää-rästä ja lämpötilasta sekä kondensoijasta lisätyn ja poiste-
 30 tun kaasun lämpötilasta) ja vaipasta poistetun lämpömäärän (laskettuna vaippaan lisätyn jäähdytysveden määrästä ja vaippaan tulevan ja lähtevän jäähdytysveden lämpötilasta) summaa korjataan säiliöstä poistuneella lämpömäärällä, mikä on laskettu säiliön yleisen rakenteen ja sen toimintaolosuh-teiden perusteella. Propyleenin polymeroitiin annostelemal-la trietyyli-alumiinia ensimmäiseen ja toiseen säiliöön sel-laisella annostelunopeudella, että näin lasketut tuotantonopeudet ensimmäisessä ja toisessa säiliössä tulivat samoiksi

- kuin niiden vastaavat halutut vakioarvot. Toisin sanoen ensimmäiseen ja toiseen säiliöön jääneen organoalumiinin määrä tuli samaksi kuin vastaava organoalumiinin määrä, joka vaadittiin haluttujen vakioarvojen saavuttamiseksi. Kuten on
- 5 esitetty KUVIOSSA 4 tasalaatuista polypropyleeniä (jäännösprosentti 6 tunnin uuton jälkeen n-heptaanissa: $96,9 \pm 0,2 \%$; MW/MN: $6,4 \pm 0,2$) saatiin vakiotuotantonopeudella (40 kg/h $\pm 0,5$ kg/h).

Patenttivaatimukset

1. Valmistusmenetelmä propyleenin homopolymeerin tai propyleenin kopolymeerin jatkuvatoimiseksi tuottamiseksi vakiotuotantonopeudella katalyyttisysteemin, joka koostuu
 5 siirtymämetallikatalyytistä ja organoalumiiniyhdisteestä, läsnäollessa, **tunnettu** siitä, että menetelmä käsittää:

1/ homopolymeerin tai kopolymeerin reaktiosäiliössä tapahtuvan tuotantonopeuden ~~laskemisen~~ reaktiosäiliössä yksikköajassa kehittyneestä lämpömäärästä jakamalla
 10 / kehittynyt lämpö määrä propyleenin ja ~~homomeerin~~ ^{Kopolymeerin}, mikäli sitä on läsnä, polymeroitumisen polymeroitumislämmöllä, mikä kehittynyt lämpö määrä on määritetty korjaamalla reaktiosäiliöön sen lämpötilan vakiona pitämiseksi lisätty ja/tai siitä poistettu lämpö määrä yksikköajassa reaktiosäiliöstä vapautuneella lämpö määrällä; 2/ mainitun
 15 tuotantonopeuden vertaamisen ennalta asetettuun haluttuun tasoon;

3/ organoalumiiniyhdisteen ja siirtymämetalliyhdisteen tankissa vallitsevan painosuhteen määrittämisen: ~~4/~~, kun
 20 homopolymeerin tai kopolymeerin tuotantonopeus poikkeaa halutusta tasosta, ~~sen määrittämisen, eikä mainittu painosuhte ole suurempi kuin asetusarvo~~ ja, kun mainittu

^{paino} suhde ei ole suurempi kuin ~~mainittu~~ asetusarvo, reaktiosäiliöön annosteltavan organoalumiiniyhdisteen määrän muuttamisen homopolymeerin tai kopolymeerin tuotantonopeuden palauttamiseksi halutulle tasolle samalla kun pidetään siirtymämetallikatalyytin annostelunopeus vakiotasolla;
 25 tai, kun mainittu painosuhte on suurempi kuin mainittu asetusarvo, reaktiosäiliöön lisättävän siirtymämetallikatalyytin määrän muuttamisen homopolymeerin tai kopolymeerin tuotantonopeuden palauttamiseksi halutulle tasolle.

2. Vaatimuksen 1 mukainen valmistusmenetelmä, missä siirtymämetallikatalyytti on magnesiumhalidi titaanihalidikantajalla.

3. Vaatimuksen 2 mukainen valmistusmenetelmä, missä lisäksi annosteltava organoalumiini on trialkyyialumiini.

4. Vaatimuksen 3 mukainen valmistusmenetelmä, missä

KTS
7.2
N

trialkyyliäalumiini on trietyyliäalumiini.

5. Vaatimuksen 1 mukainen valmistusmenetelmä, missä menetelmä toteutetaan seuraavien toimenpiteiden avulla:

5 (1) määritetään etukäteen polymeerin tuotantonopeudelle erityinen haluttu arvo (R);

(2) lasketaan yksikköajassa annetussa lämpötilassa toimivasta reaktiosäiliöstä poistettu lämpömäärä (A) reaktiosäiliön jäähdyttimen ja vaipan läpi kulkevan jäähdytysaineen syöttöarvoista;

10 (3) arvioidaan yksikköajassa reaktiosysteemistä reaktiosäiliö mukaanlukien vapautuva lämpömäärä (B);

(4) lasketaan polymeerin tuotantonopeus (S) reaktiosäiliössä (A):n plus (B):n summasta, kun reaktiota toteutetaan, käyttäen yksikköajassa kehittyneen lämpömäärän (A) + (B) ja mainitun tuotantonopeuden (S) tunnettua riippuvuutta;

20 (5) lasketaan reaktiosäiliössä ylläpidettävän organoalumiinin määrä (T), kun reaktiota toteutetaan, ottamalla huomioon reaktiosäiliöön annosteltujen ja siitä poistettujen organoalumiinin, liuottimen, propyleenin ja polypropyleenin määrät;

(6) verrataan (R):ää ja (S):ää ja määritetään ylläpidettävä organoalumiinin määrä (U), joka tarvitaan aikaansaamaan nousu polymeerin tuotantonopeuteen (R),

25 (7) asetetaan organoalumiinin annostelunopeus (V) siten, että organoalumiinin määrä on tavoitearvossa (U).

FIG.1

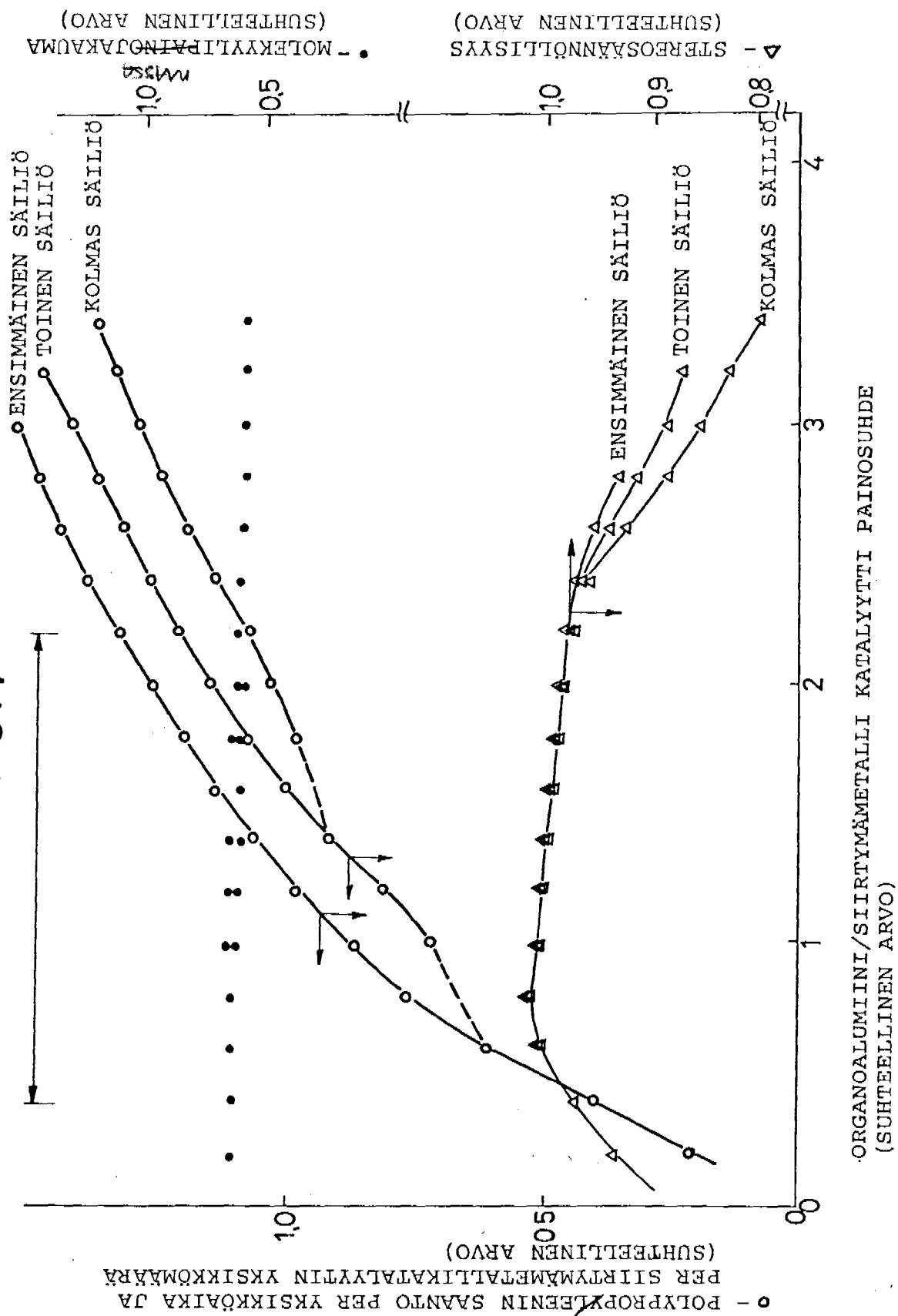


FIG.2

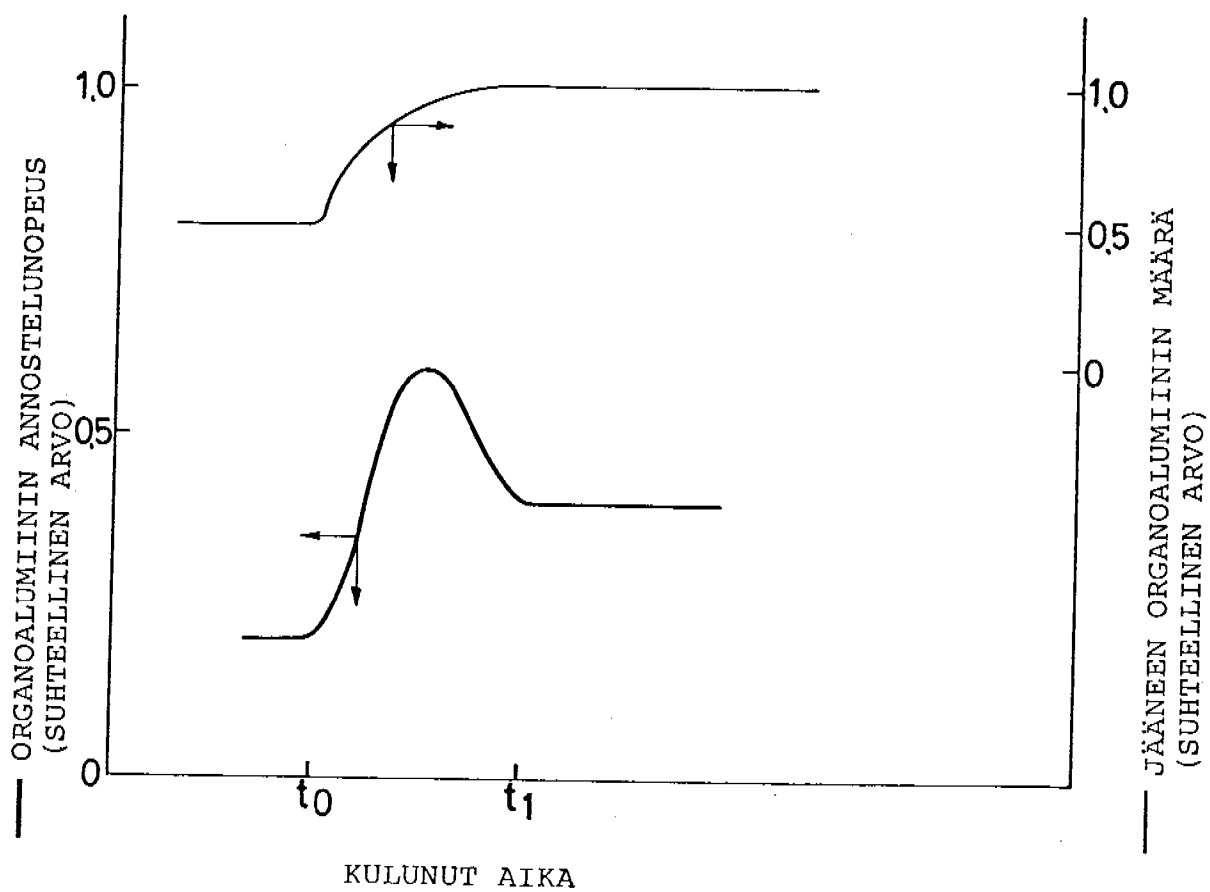


FIG. 3

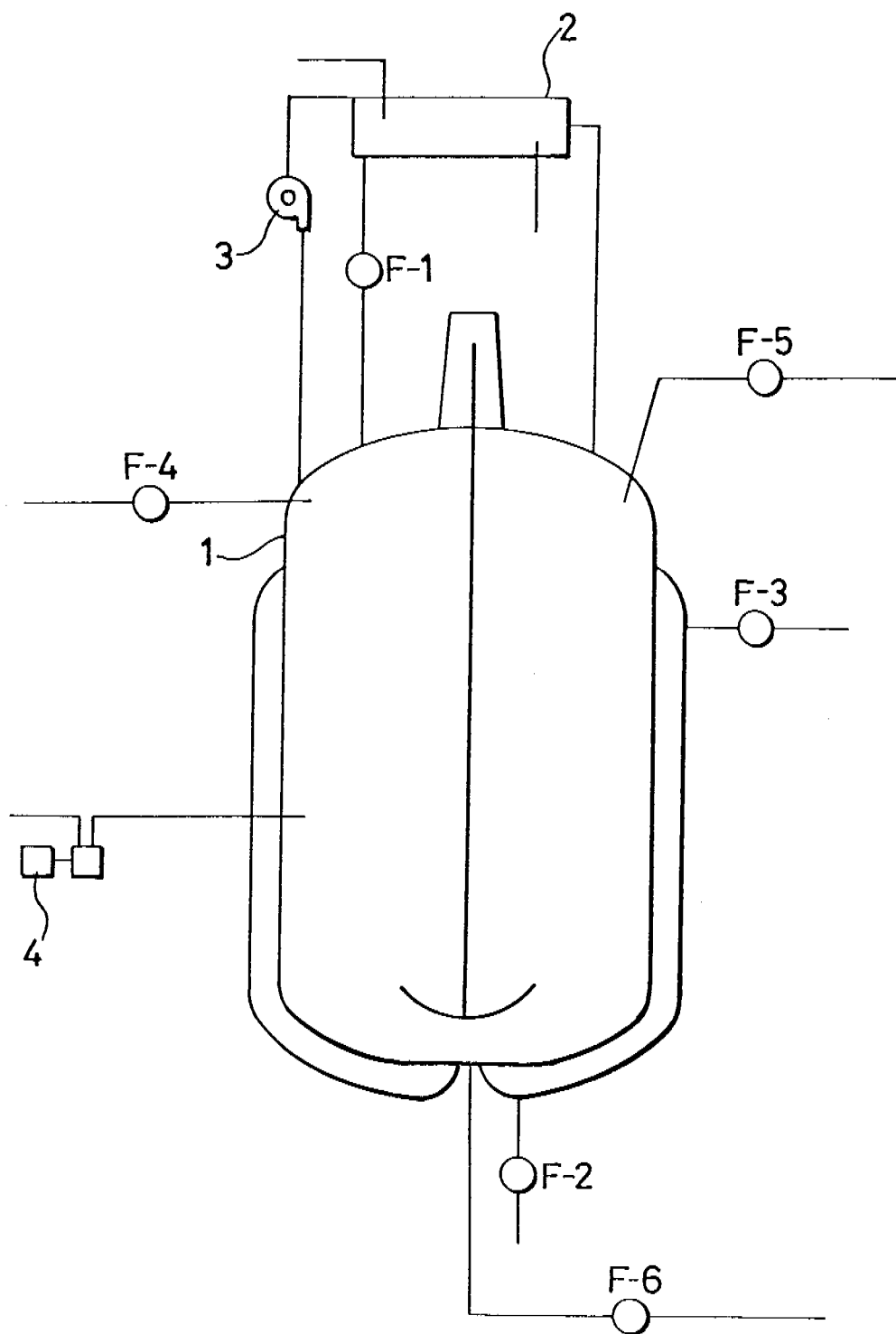
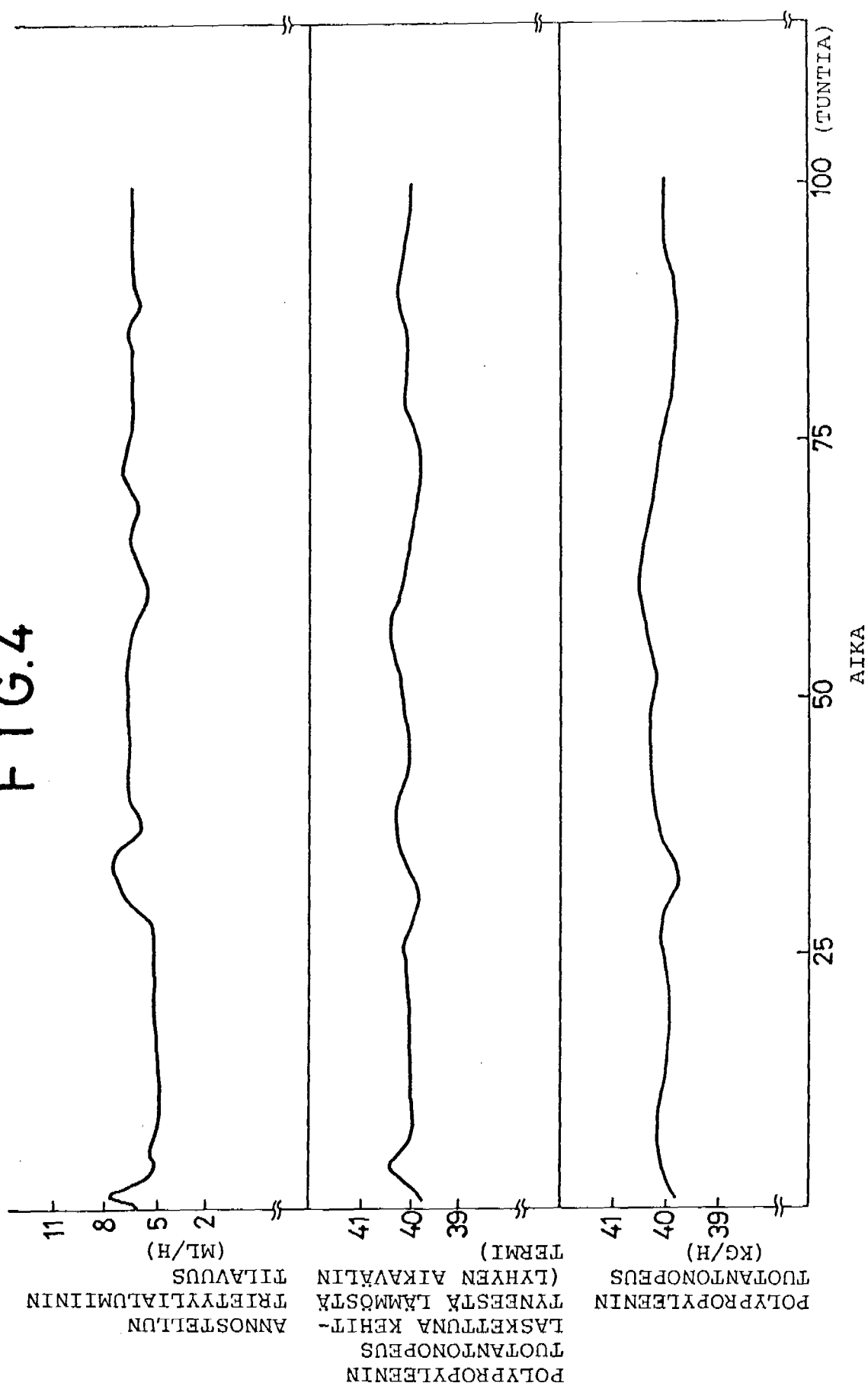


FIG.4



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 3220998, 260-94.3, P 3720849, 08/1/08

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen K ja P.

EP

WO

JP # 61-47709, CO8F16/06

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Chemical Abstracts vol 105 (1986) 98115j

Patent Abstracts of Japan 61-47709

Hanna Kolehmainen

Allekirjoitus