(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 920405 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 920405

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F 4/02
C08F 4/654
C08F210/02
C08F 2/34

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **29.01.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.01.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **31.07.1992**

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

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

30.01.1991 US 647800

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Union Carbide Chemical & Plastics,** 39 Old Ridgebury Road Danbury, Conn. 06817-0001, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Edwards, David Nicholas,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Lee, Kiu Hee,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Mendelsohn, Alfred,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Shaw, Richard Gregg,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 • **Wagner, Burkhard Eric,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

Menetelmä heksaanilla uutettavien komponenttien vähentämiseksi eteenisekapolymeerista

Förfarande för att minska de med hexan extraherbara komponenterna i etensampolymerer

Menetelmä heksaaniin uuttuvien komponenttien vähentämiseksi eteenisekapolymeerista
Förfarande för att minska de med hexan extraherbara komponenterna i etensampolymerer

Oheisen keksinnön kohteena on menetelmä eteenisekapolymeereissa läsnäolevien, heksaaniin uuttuvien komponenttien määrän vähentämiseksi.

20. syyskuuta 1983 myönnetyssä patenttijulkaisussa US 4 405 495 on kuvattu katalyyttikoostumus, joka soveltuu kalvolaatua olevien eteenisekapolymeerien valmistukseen, ja joka muodostuu orgaanisesta alumiiniaktivaattoriyhdisteestä ja esiastekoostumuksesta, jotka on kyllästetty hyvin hienoina hiukkasina olevaan huokoiseen piidioksidiin. Tässä julkaisussa on kuvattu menetelmä näiden eteenisekapolymeerien valmistamiseksi, jonka menetelmän kuvaus katsotaan oheen liitetyksi tällä viittauksella.

Valmistettaessa eteenisekapolymeerihartseja, jotka sisältävät komonomeerina yhden tai useamman C_3-C_8-alfa-olefiinin, lopullisessa tuotteessa läsnäolevat, heksaaniin uuttuvat komponentit tekevät tuotteen moniin tarkoituksiin soveltumattomaksi. Tämä päteen erityisesti silloin, kun korkeampaa alfa-olefiinia, kuten 1-hekseeniä käytetään komonomeerina. Esimerkiksi hekseeniä komonomeerinä sisältävät eteenisekapolymeerit, joita on valmistettu noin tiheysalueella 0,88-0,93, sisältävät heksaaniin uuttuvia komponentteja määränä, joka ei täytä FDA-viranomaisten vaatimuksia.

Oheisen keksinnön puitteissa on todettu, että jos edellä mainitun patenttijulkaisun mukaisessa prosessissa katalyytin kantajana käytetään tietynkokoista piidioksidia, niin tällöin tämä prosessi tuottaa eteenisekapolymeerihartseja, jotka sisältävät merkittävästi vähemmän heksaaniin uuttuvia komponentteja.

Laajasti tarkastellen oheisessa keksinnössä saadaan aikaan menetelmä eteenisekapolymeerihartseissa, jotka on valmistettu kaasufaasipolymeroinnilla sellaisen katalyytin läsnäollessa, joka katalyytti sisältää vähintään yhtä titaaniyhdistettä, vähintään yhtä magnesiumyhdistettä, vähintään yhtä elektroneja luovuttavaa yhdistettä, vähintään yhtä aktivaattoriyhdistettä ja vähintään yhtä piidioksidikantajamateriaalia, läsnäolevien, heksaaniin uuttuvien komponenttien määrän vähentämiseksi käyttämällä sellaista piidioksidikantajamateriaalia, jonka hiukkaskoko on keskimäärin 15-25 mikronia, ja jossa korkeintaan 5 % hiukkasista on suurempia kuin 50 mikronia.

Piirustukset esittävät kaasufaasiin ja leijupetiin perustuvaa reaktorijärjestelmää, jossa voidaan käyttää oheisen keksinnön mukaista katalyyttijärjestelmää.

Nyt on todettu, että toivottuja, suhteellisen vähän heksaaniin uuttuvia komponentteja sisältäviä eteenisekapolymeereja voidaan tuottaa helposti matalapaineiseen kaasufaasiin ja leijupetiin perustuvalla reaktioprosessilla, kun monomeeripanos polymeroidaan tietyissä, jäljempänä kuvattavissa käyttöolosuhteissa, ja spesifisen, hyvin aktiivisen katalyytin läsnäollessa, joka katalyytti on kyllästetty huokoiseen hiukkasmaiseen piidioksidiin, jolla on tietty hiukkaskoko, kuten jäljempänä esitetään.

Oheisen keksinnön mukaisten katalyyttien avulla valmistettavat sekapolymeerit ovat sellaisia sekapolymeereja, jotka sisältävät suuren mooliprosenttisen osuuden (≥75 %) eteeniä ja pienen mooliprosenttisen osuuden (≤25 %) C_3-C_8-alfa-olefiinia, joka ei saisi käsittää sivuketjuja neljättä hiiliatomia lähempänä sijaitsevissa hiiliatomeissaan. Näistä alfa-olefiineista voidaan mainita propeeni, buteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteeni-1, hepteeni-1 ja okteeni-1. Edullisia alfa-olefiineja ovat propeeni, buteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteni-1 ja okteeni-1.

Oheisten sekapolymeerien molekyylipainojakauma on noin 2,5-6,0, edullisesti noin 2,7-4,1. Juoksevuusindeksin ja sulaindeksin välinen suhde (melt flow ratio; MFR) on toinen tapa esittää polymeerin molekyylipainojakaumaa (Mw/Mn). Keksinnön mukaisten sekapolymeerien tapauksessa alueella ≥20 - ≤40 oleva MFR-arvo vastaa noin alueella 2,5-6,0 olevaa Mw/Mn-arvoa, ja alueella ≥22 - ≤32 oleva MFR-arvo vastaa noin alueella 2,7-4,1 olevaa Mw/Mn-arvoa.

Oheisten sekapolymeerien tiheys on noin 0,88-0,93, edullisesti 0,89-0,925. Sekapolymeerin tiheyttä sekapolymeerin tietyllä sulaindeksitasolla säätelee pääasiassa eteenin kanssa sekapolymeroidun C_3-C_8-komonomeerin määrä. Niinpä jatkuvasti suurempien komonomeerimäärien lisääminen sekapolymeereihin johtaa sekapolymeerin tiheyden jatkuvaan pienenemiseen. Samoissa reaktio-olosuhteissa saman tuloksen saavuttamiseksi tarvittava hekseenin ja kunkin erilaisen C_3-C_8-komonomeerin määrä vaihtelee kulloinkin käytetyn komonomeerin mukaan.

Niinpä samojen tulosten saavuttamiseksi, tiettyä tiheyttä ajatellen ja tietyllä sulaindeksitasolla, sekapolymeereissa tarvittava erilaisten komonomeerien moolimäärä kasvaa järjestyksessä $C_3>C_4>C_5>C_6>C_7>C_8$.

Oheisen keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettujen sekapolymeerien sulaindeksi standardi- tai normikuormitusta käyttäen on noin 0,0-50 ja edullisesti noin 0,1-5,0 ja näiden sekapolymeerien sulaindeksi suurta kuormitusta käyttäen (HLMI; high load melt index) on noin 11-1500. Oheisen keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettujen sekapolymeerien sulaindeksi riippuu reaktion aikana vallinneen polymerointilämpötilan, sekapolymeerin tiheyden ja reaktiojärjestelmässä vallinneen vety/monomeri-suhteen yhdistelmästä. Niinpä sulaindeksi kasvaa polymerointilämpötilan kasvaessa ja/tai sekapolymeerin tiheyden pienentyessä ja/tai vety/monomeeri-suhteen kasvaessa. Vedyn ohella myös muita ketjunsiirtoaineita kuten dialkyylisinkkiyhdisteitä voidaan käyttää sekapolymeerien sulaindeksin suurentamiseksi edelleen.

Keksinnön mukaisissa sekapolymeereissa tyydyttymättömien ryhmien pitoisuus on ≤1, tavallisesti ≥0,1 - ≤0,3 C=C/1000 hiiliatomia, ja ne sisältävät n-heksaaniin uuttuvia komponentteja (50 °C:ssa) vähemmän kuin noin 5,5 paino-%, edullisesti vähemmän kuin noin 4,5 paino-%.

Oheisen keksinnön mukaisten sekapolymeerien sisältämä katalyyttijäännös, laskien miljoonasosina titaanimetallia, on suuruusluokkaa >0 - ≤10 miljoonasosaa (ppm), kun tuottavuustaso on ≥100 000 painoyksikköä polymeeria titaanin painoyksikköä kohden, suuruusluokkaa >0 - ≤5 ppm, kun tuottavuustaso on ≥200 000 painoyksikköä polymeeria titaanin painoyksikköä kohden ja suuruusluokkaa >0 - ≤2 ppm, kun tuottavuustaso on ≥500 000 painoyksikköä polymeeria titaanin painoyksikköä kohden, sekapolymeerit voidaan helposti valmistaa keksinnön mukaisessa prosessissa, joissa tuottavuus voi olla jopa 750 000.

Oheisen keksinnön mukaiset sekapolymeerit ovat rakeisia materiaaleja, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on noin suuruusluokkaa 0,01-0,04 tuumaa, edullisesti noin 0,015-0,03 tuumaa, halkaisijana mitattuna (vastaavasti noin 0,25-1,02 mm, noin 0,38-0,76 mm). Hiukkaskoko on tärkeää ajatellen polymeerihiukkasten vaivatonta leijuttamista leijupetireaktorissa, kuten jäljempänä kuvataan. Oheisen keksinnön mukaisten rakeisten sekapolymeerien irtotiheys on noin 15-25 lbs/ft³ (noin 240-400 kg/m³).

Oheisessa keksinnössä käytetyn hyvin aktiivisen katalyytin muodostamiseen tarvittavat yhdisteet käsittävät vähintään yhden titaaniyhdisteen, vähintään yhden magnesiumyhdisteen, vähintään yhden elektroneja luovuttavan yhdisteen, vähintään yhden aktivaattoriyhdisteen ja vähintään yhden piidioksidimateriaalin, jotka on määritelty jäljempänä.

Titaaniyhdisteellä on rakenne:

$$Ti(OR)_aX_b$$

missä
R on alifaattinen tai aromaattinen C_1-C_{14}-hiilivetyradikaali tai COR', missä R' on alifaattinen tai aromaattinen C_1-C_{14}-hiilivetyradikaali,
X on valittu kloorin, bromin, jodin tai niiden seosten joukosta,
a on 0, 1 tai 2, b on 1-4, raja-arvot mukaan lukien, ja a+b= 3 tai 4.

Kutakin titaaniyhdistettä voidaan käyttää erikseen tai yhdistelminään, ja niistä voidaan mainita $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(OCOCH_3)Cl_3$ ja $Ti(OCOC_6H_5)Cl_3$.

Magnesiumyhdisteellä on rakenne:

$$MgX_2$$

missä X on valittu kloorin, bromin, jodin tai niiden seosten joukosta. Tällaisia magnesiumyhdisteitä voidaan käyttää yksinään tai yhdistelminä muiden kanssa, ja niistä voidaan mainita $MgCl_2$, $MgBr_2$ ja MgI_2. Vedetön $MgCl_2$ on erityisen edullinen magnesiumyhdiste.

Oheisessa keksinnössä käytettäviä katalyytteja valmistettaessa magnesiumyhdistettä käytetään noin 0,5-56 ja edullisesti noin 1,5-5 moolia titaaniyhdisteen yhtä moolia kohden.

Titaaniyhdistettä ja magnesiumyhdistettä tulisi käyttää sellaisessa muodossa, joka helpottaa niiden liuottamista elektroneja luovuttavaa yhdisteeseen, kuten jäljempänä kuvataan.

Elektroneja luovuttava yhdiste on orgaaninen yhdiste, joka on nestemäistä 25 °C:n lämpötilassa, ja johon titaaniyhdiste ja magnesiumyhdiste liukenevat. Elektroneja luovuttavat yhdisteet tunnetaan joko tällä nimellä tai Lewis:in emäksinä.

Elektroneja luovuttavista yhdisteistä voidaan mainita esimerkiksi sellaiset yhdisteet kuten alifaattisten ja aromaattisten karboksyylihappojen alkyyliesterit, alifaattiset eetterit, sykliset eetterit ja alifaattiset ketonit. Nästä elektroneja luovuttavista yhdisteistä edullisia ovat tyydyttyneiden alifaattisten C_1-C_4-karboksyylihappojen alkyyliesterit, aromaattisten C_7-C_8-karboksyylihappojen alkyyliesterit; alifaattiset C_2-C_8- ja edullisesti C_3-C_4-eetterit; sykliset C_3-C_4-eetterit ja edullisesti sykliset C_4-mono- tai dieetterit; alifaattiset C_3-C_6- ja edullisesti C_3-C_4-ketonit. Näistä elektroneja luovuttavista yhdisteistä kaikkein edullisimpia ovat metyyliformaatti, etyyliasetaatti, butyyliasetaatti, etyylieetteri, heksyylieetteri, tetrahydrofuraani, dioksaani, asetoni ja metyyli-isobutyyliketoni.

Näitä elektroneja luovuttavia yhdisteitä voidaan käyttää yksinään tai yhdistelminä toistensa kanssa.

Elektroneja luovuttavaa yhdistettä käytetään noin 2-85 ja edullisesti noin 3-10 moolia yhtä Ti-moolia kohden.

Aktivaattoriyhdisteellä on rakenne:

$$Al(R'')_cX'_dH_e$$

missä
X' on Cl tai OR"', missä R" ja R"' ovat samanlaisia tai erilaisia ja ovat tyydyttynyt C_1-C_{14}-hiilivetyradikaali;
d on 1-1,5, e on 1 tai 0 ja c+d+e=3.

Tällaisia aktivaattoriyhdisteitä voidaan käyttää yksinään tai yhdistelminä toistensa kanssa, ja niistä voidaan mainita $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al(i\text{-}C_4H_9)_2H$, $Al(C_6H_{13})_3$, $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_2H_5)_2H$ ja $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$.

Tätä aktivaattoriyhdistettä käytetään noin 10-400 ja edullisesti noin 15-60 moolia titaaniyhdisteen yhtä moolia kohden

oheisessa keksinnössä käytettävien katalyyttien aktivoimiseksi.

Oheisessa keksinnössä käytettävällä piidioksidikantajalla tulisi olla hiukkaskokojakauma, joka vaihtelee 2 mikronista korkeintaan 62 mikroniin, ja tämän piidioksidikantajan keskimääräisen hiukkaskoon tulisi olla 15 mikronista 25 mikroniin siten, että korkeintaan 5 % hiukkasista on suurempia kuin 50 mikronia. Edullisessa tapauksessa tällaisen piidioksidikantajan keskimääräinen hiukkaskoko on noin 18-24 mikronia.

Hyvin toivottavaa on se, että oheisessa keksinnössä käytetyn piidioksidikantajan käsittämien huokosten keskimääräinen halkaisija on suurempi kuin 100 Ångström-yksikköä, edullisesti suurempi kuin 150 Ångström-yksikköä. Toivottavaa on samoin, että tämän piidioksidikantajan pinta-ala on ≥200 m^2/g, edullisesti ≥250 m^2/g. Tällaisen piidioksidin huokostilavuus on edullisesti 1,4 - 1,8 ml/g.

Kantajamateriaalin tulisi olla kuivaa, toisin sanoen, se ei saisi sisältää absorboitunutta vettä. Kantajamateriaalin kuivaaminen toteutetaan kuumentamalla sitä lämpötilassa, joka on ≥600 °C. Vaihtoehtoisesti kantajamateriaalia, joka on kuivattu lämpötilassa, joka on ≥ 200 °C, voidaan käsitellä noin 1-8 painoprosentilla yhtä tai useampaa edellä kuvattua alumiinialkyyliyhdistettä. Kantajan modifiointi alumiinialkyyliyhdisteillä johtaa katalyyttikoostumukseen, jonka aktiivisuus on parantunut, ja jolla päästään myös tuloksena olevien eteenipolymeerihiukkasten parempaan morfologiaan.

Oheisessa keksinnössä käytettävä katalyytti valmistetaan siten, että ensin valmistetaan esiastekoostumus titaaniyhdisteestä, magnesiumyhdisteestä ja elektroneja luovuttavasta yhdisteestä jäljempänä kuvatulla tavalla, minkä jälkeen kantajamateriaali kyllästetään tällä esiastekoostumuksella ja sitten kantajaan kyllästetty esiastekoostumus käsitellään aktivaattoriyhdisteellä edellä kuvatulla tavalla.

Esiastekoostumus muodostetaan liuottamalla titaaniyhdiste ja magnesiumyhdiste elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen lämpötilassa, joka vaihtelee noin 20 °C:sta elektroneja luovuttavan yhdisteen kiehumispisteeseen. Titaaniyhdiste voidaan lisätä elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen ennen magnesiumyhdisteen lisäämistä tai sen jälkeen tai samanaikaisesti magnesiumyhdisteen kanssa. Titaaniyhdisteen ja magnesiumyhdisteen liukenemista voidaan helpottaa sekoittamalla ja eräissä tapauksissa palautusjäähdyttämällä näitä kahta yhdistettä elektroneja luovuttavassa yhdisteessä. Sen jälkeen, kun titaaniyhdiste ja magnesiumyhdiste ovat liuenneet, esiastekoostumus voidaan eristää kiteyttämällä tai saostamalla alifaattisen tai aromaattisen C_5-C_8-hiilivedyn kuten heksaanin, isopentaanin tai bentseenin avulla. Kiteytynyt tai saostunut esiastekoostumus voidaan eristää hienojakoisina, vapaasti juoksevina hiukkasina, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on noin 10-100 mikronia.

Edellä kuvatusti valmistetulla esiastekoostumuksella on kaava:

$$Mg_mTi_1(OR)_nX_p[ED]_q$$

missä
ED on elektroneja luovuttava yhdiste,
m on ≥0,5 - ≤56, edullisesti ≥1,5 - ≤5,
n on 0, 1 tai 2,
p on ≥2 - ≤116, edullisesti ≥6 - ≤14,
q on ≥2 - ≤85, edullisesti ≥3 - ≤10,
R on alifaattinen tai aromaattinen C_1-C_{14}-hiilivetyradikaali tai COR', missä R' on alifaattinen tai aromaattinen C_1-C_{14}-hiilivetyradikaali, ja
X on valittu kloorin, bromin, jodin tai niiden seosten joukosta.

Titaanialkuaineen (Ti) alaindeksi on arabialainen numero 1.

Tämän jälkeen esiastekoostumus kyllästetään kantajamateriaaliin sellaisessa painosuhteessa, että esiastekoostumusta käy-

tetään noin 0,003-1, edullisesti noin 0,1-0,33 paino-osaa kantajamateriaalin yhtä paino-osaa kohden.

Kuivatun (aktivoidun) kantajan kyllästäminen esiastekoostumuksella voidaan toteuttaa liuottamalla esiastekoostumus elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen, minkä jälkeen kantajaa sekoitetaan esiastekoostumukseen kantajan kyllästämiseksi. Sitten liuotin poistetaan kuivaamalla lämpötilassa, joka on ≤85 °C.

Kantaja voidaan myös kyllästää esiastekoostumuksella siten, että kantajaa lisätään esiastekoostumuksen muodostamiseen käytetyistä lähtöaineista elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen tehtyyn liuokseen esiastekoostumusta tästä liuoksesta eristämättä. Sitten liiallinen elektroneja luovuttava yhdiste poistetaan kuivaamalla tai pesemällä ja kuivaamalla lämpötiloissa, jotka ovat ≤85 °C.

Oheisen keksinnön mukaisessa prosessissa käyttöä varten esiastekoostumus on aktivoitava täydellisesti tai kokonaisuudessaan, eli sitä on käsiteltävä riittävällä määrällä aktivaattoriyhdistettä esiastekoostumuksessa läsnäolevien Ti-atomien saamiseksi aktiiviseen tilaan.

Käyttökelpoisen katalyytin valmistukseen liittyen ollaan todettu, että aktivointi on toteutettava siten, että vähintään viimeinen aktivointivaihe tapahtuu ilman liuotinta siten, ettei täysin aktiivista katalyyttiä tarvitse kuivata liuottimen poistamiseksi siitä.

Esiastekoostumus aktivoidaan ensin osittain polymerointireaktorin ulkopuolella käyttäen riittävästi aktivaattoriyhdistettä sellaisen osittain aktivoidun esiastekoostumuksen aikaansaamiseksi, jossa aktivaattoriyhdisteen ja titaanin välinen moolisuhde on noin ≥0 - ≤10:1, edullisesti noin 3-8:1. Tämä osittainen aktivointireaktio toteutetaan hiilivetyliuottimeen tehdyssä lietteessä, minkä jälkeen tuloksena saatu seos kuivataan liuottimen poistamiseksi alueella 20-80 °C, edullisesti 50-70 °C olevissa lämpötiloissa. Tuloksena saatu tuote on

vapaasti juoksevaa kiinteätä hiukkasmaista materiaalia, jota voidaan syöttää vaivattomasti polymerointireaktoriin. Tämä osittain aktivoitu ja kyllästetty esiastekoostumus syötetään polymerointireaktoriin, jossa aktivointi viedään loppuun lisämäärällä aktivaattoriyhdistettä, joka voi olla samaa tai eri yhdistettä.

Tämä aktivaattoriyhdisteen lisämäärä ja osittain aktivoitu ja kyllästetty esiastekoostumus syötetään reaktoriin edullisesti erillisiä syöttölinjoja pitkin. Aktivaattoriyhdisteen lisämäärä voidaan sumuttaa reaktoriin aktivaattoriyhdisteen liuoksena, joka on tehty hiilivetyliuottimeen kuten isopentaaniin, heksaaniin tai mineraaliöljyyn. Tällainen liuos sisältää tavallisesti noin 5-100 paino-% aktivaattoriyhdistettä. Reaktoriin lisättävä aktivaattoriyhdisteen lisämäärä on sellainen, että sillä ja osittain aktivoidun ja kyllästetyn esiastekoostumuksen mukana syötetyllä aktivaattoriyhdistemäärällä ja titaaniyhdistemäärällä Al/Ti-kokonaismoolisuhteeksi reaktorissa saadaan ≥10-400, edullisesti noin 15-60. Reaktoriin syötettävä aktivaattoriyhdisteen lisämäärä reagoi reaktorissa olevan titaaniyhdisteen kanssa ja saattaa sen aktivoinnin päätökseen.

Jatkuvassa kaasufaasiprosessissa, kuten esimerkiksi jäljempänä kuvattavassa leijupetiprosessissa reaktoriin syötetään kantajaan kyllästetyn, osittain aktivoidun esiastekoostumuksen erillisiä annoksia sekä tämän osittain aktivoidun esiastekoostumuksen täydelliseen aktivointiin tarvittavia aktivaattoriyhdisteen erillisiä lisämääriä jatkuvasti etevän polymerointiprosessin aikana reaktiossa kuluneiden aktiivisten katalyyttikohtien korvaamiseksi.

Polymerointireaktio toteutetaan siten, että kaasufaasiprosessissa, kuten esimerkiksi jäljempänä kuvatussa leijupetiprosessissa, monomeeri(e)n virta saatetaan kosketukseen täydellisesti aktivoidun esiastekoostumuksen (katalyytin) katalyyttisesti tehokkaan määrän kanssa, olennaisesti katalyyttimyrkkyjen

kuten kosteuden, hapen, CO:n, CO_2:n ja asetyleenin puuttuessa, sellaisessa lämpötilassa ja paineessa, jotka riittävät polymerointireaktion käynnistämiseen.

Sekapolymeerien tiheyden saamiseksi toivotulle alueelle eteenin kanssa on sekapolymeroitava riittävästi ≥C_3-komonomeereja siten, että sekapolymeeri saadaan sisältämään C_3-C_8-komonomeeria 5-25 mooliprosenttia. Tämän tuloksen saavuttamiseen välttämätön komonomeerimäärä riippuu kulloinkin käytety(i)stä komonomeer(e)ista.

Alla on lueteltu eri komonomeerien ne moolimäärät, jotka on sekapolymeroitava eteenin kanssa sellaisten polymeerien saamiseksi, joiden polymeerien tiheys on toivotulla alueella (noin alueella 0,88-0,93) sulaindeksin millä tahansa tietyllä arvolla. Luettelossa on myös esitetty eteenin niiden komonomeerien, joita on läsnä monomeerien kierrätetyssä kaasuvirrassa, suhteellinen molaarinen pitoisuus reaktorissa vallitsevissa tasapaino-olosuhteissa.

Komonomeeri	Sekapolymeerissa tarvittava mooli-%	Komonomeeri/eteeni-moolisuhde kaasuvirrassa
Propeeni	≥0 - 25	≥0 - 2,0
Buteeni-1	>0 - 20	>0 - 1,5
4-metyyli-penteeni-1	>0 - 16	>0 - 2,0
Hekseeni-1	>0 - 15	>0 - 1,0
Okteeni-1	>0 - 10	>0 - 0,8

Piirustuksessa on esitetty leijupetiin perustuva reaktiojärjestelmä, jota voidaan käyttää oheisen keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseen.

Tämän piirustuksen mukaisesti reaktori 1 käsittää reaktiovyöhykkeen 2 ja nopeutta vähentävän vyöhykkeen 3.

Reaktiovyöhyke 2 käsittää kasvavista polymeerihiukkasista, muodostuneista polymeerihiukkasista ja katalyyttihiukkasten pienestä määrästä muodostuvan petin, jota leijutetaan reaktiovyöhykkeen läpi johdetulla, polymeroituvien ja modifioivien kaasumaisten komponenttien jatkuvalla virralla, joka koostuu korvaavasta syötöstä ja kierrätetystä kaasusta. Täydellisesti leijutetun petin ylläpitämiseksi kaasun massavirtausnopeuden petin läpi on oltava suurempi kuin leijuttamiseen välttämätön pienin virtaus, edullisesti noin 1,5-10 kertaa G_{mf} ja edullisemmin noin 3-6 kertaa G_{mf}. G_{mf} on yleisesti hyväksytty lyhenne kaasun pienimmästä massavirtausnopeudesta, joka tarvitaan leijuttamiseen, C.Y. Wen ja Y.H. Yu, "Mechanics of Fluidization", Chemical Engineering Progress Symposium Services, Vol. 62, sivut 100-111 (1966).

Olennaista on se, että peti sisältää aina hiukkasia paikallisten "kuumien pisteiden" muodostumisen estämiseksi ja hiukkasmaisen katalyytin pidättämiseksi ja jakamiseksi kaikkialle reaktiovyöhykkeeseen. Reaktoria käynnistettäessä siihen laitetaan yleensä hiukkasmaisista polymeerihiukkasista muodostuva alkupanos ennen kaasuvirtauksen käynnistämistä. Nämä hiukkaset voivat olla luonteeltaan samanlaisia tai erilaisia kuin muodostettava polymeeri. Mikäli nämä hiukkaset ovat erilaisia, ne poistetaan reaktorista ensimmäisenä tuotteena toivottujen muodostuneiden polymeerihiukkasten mukana. Lopulta käynnistyspeti korvautuu toivotuista polymeerihiukkasista muodostuvalla leijupetillä.

Leijupetissä käytettävää, osittain aktivoitua esiastekoostumusta (joka on kyllästetty SiO_2-kantajaan) säilytetään edullisesti käyttöä varten säiliössä 4 säilytettävän materiaalin suhteen inertin kaasukerroksen, kuten typen tai argonin alla.

Leijuttaminen saadaan aikaan kierrättämällä kaasua suurella nopeudella petiin ja sen läpi, tämän nopeuden ollessa tyypillisesti noin 50-kertainen korvaavan kaasun syöttönopeuteen nähden. Leijupeti näyttää yleisesti liikkuvien hiukkasten tiheältä massalta, jossa virtaus on mahdollisimman pyörteetön-

tä, ja joka muodostuu kaasun siivilöityessä petin läpi. Painehäviö petin läpi on yhtäsuuri tai vähän suurempi kuin petin massa jaettuna sen poikkipinnan alalla. Täten painehäviö riippuu reaktorin geometriasta.

Korvaavaa kaasua syötetään petiin nopeudella, joka on yhtäsuuri kuin se nopeus, jolla hiukkasmaista polymeerituotetta poistetaan reaktorista. Korvaavan kaasun koostumus määritetään kaasuanalysaattorilla 5, joka sijaitsee petin yläpuolella. Tämä kaasuanalysaattori määrittää kierrätettävän kaasun koostumuksen ja korvaavan kaasun koostumus sovitetaan sen mukaisesti siten, että kaasukoostumus reaktiovyöhykkeessä saadaan pysymään olennaisesti muuttumattomana.

Täydellisen leijuuntumisen takaamiseksi kierrätettävä kaasu ja toivottaessa osa korvaavasta kaasusta palautetaan kaasun kierrätyslinjaa 6 pitkin reaktoriin petin alla sijaitsevasta pisteestä 7. Reaktori käsittää tämän palautuspisteen yläpuolella kaasun jakelulevyn 8 petin leijuttamisen edesauttamiseksi.

Se osa kaasuvirrasta, joka ei reagoi petissä, muodostaa kierrätettävän kaasun, joka poistetaan polymerointivyöhykkeestä edullisesti johtamalla se petin yläpuolella sijaitsevaan, nopeutta pienentävään vyöhykkeeseen 3, jossa kaasun mukana kulkeutuneet hiukkaset voivat vielä erota kaasusta ja pudota takaisin petiin.

Sitten kierrätettävä kaasu puristetaan kokoon kompressorissa 9 ja johdetaan lämmönvaihtimen 10 läpi, jossa siitä poistetaan reaktiolämpö ennen sen palauttamista petiin. Petin lämpötila säädetään olennaisesti vakiolämpötilaan reaktorin muuttumattomassa tilassa poistamalla jatkuvasti reaktiolämpöä. Petin yläosassa ei näytä esiintyvän mitään huomattavaa lämpötilagradienttia. Lämpötilagradientti esiintyy petin pohjalla, noin 6-12 tuuman (noin 15,2-30,5 cm) paksuisessa kerroksessa, jossa gradientti muodostuu sisääntulevan kaasun lämpötilan ja petin loppuosan lämpötilan välille. Sitten kierrätettävä kaasu palautetaan reaktoriin sen pohjalta 7 ja edelleen leijupetiin

kaasun jakelulevyn 8 läpi. Kompressori 9 voi myös sijaita lämmönvaihtimen 10 jälkeen.

Jakelulevy 8 on merkittävä reaktorin toiminnan kannalta. Leijupeti sisältää kasvavia ja jo muodostuneita polymeerihiukkasia sekä katalyyttihiukkasia. Koska polymeerihiukkaset ovat kuumia ja mahdollisesti aktiivisia, niiden laskeutuminen on estettävä, sillä mikäli reaktoriin pääsee muodostumaan levossa oleva massa, sen sisältämä aktiivinen katalyytti voi jatkaa reaktiota ja aiheuttaa yhteensulautumista. Tästä syystä on tärkeätä, että petin läpi kulkee kierrätettävää kaasua riittävällä nopeudella siten, että peti pysyy täydellisesti leijuuntuneena. Jakelulevyä 8 käytetään tähän tarkoitukseen ja se voi olla seula, viilletty levy, reikälevy, kellopohjatyyppinen levy ja muu vastaava. Levyn osat voivat olla paikoillaan pysyviä tai levy voi olla liikkuvaa tyyppiä, jollainen on kuvattu patenttijulkaisussa US 3 298 792. Olipa levyn rakenne millainen tahansa, sen on kyettävä jakamaan kierrätettävä kaasu petin pohjalla sijaitsevien hiukkasten läpi petin pitämiseksi leijutettuna, ja sen on kyettävä samoin kannattamaan hartsihiukkasten levossa olevaa petiä, kun reaktori ei ole toiminnassa. Levyn liikkuvia osia voidaan käyttää levyyn mahdollisesti pidättyneiden hartsihiukkasten irrottamiseen.

Vetyä voidaan käyttää ketjunsiirtoaineena oheisen keksinnön mukaisessa polymerointireaktiossa. Käytetty vety/eteeni-suhde vaihtelee kaasuvirrassa noin alueella 0-2,0 moolia vetyä yhtä monomeerimoolia kohden.

Kaasuvirrassa voi myös olla läsnä mitä tahansa kaasua, joka on inerttiä katalyytin ja reaktanttien suhteen. Aktivaattoriyhdistettä lisätään reaktiojärjestelmään edullisesti lämmönvaihtimen 10 jälkeen. Täten aktivaattoriyhdistettä voidaan syöttää kaasun kierrätysjärjestelmään annostelijalla 11 linjaa 12 pitkin.

Yhdisteitä, joilla on rakenne $Zn(R_a)(R_b)$, missä R_a ja R_b ovat samanlaisia tai erilaisia alifaattisia tai aromaattisia

C_1-C_{14}-hiilivetyradikaaleja, voidaan käyttää yhdessä vedyn ja oheisen keksinnön mukaisten katalyyttien kanssa molekyylipainoa säätävinä aineina eli ketjunsiirtoaineina, toisin sanoen tuotettavien sekapolymeerien sulaindeksiarvojen nostamiseen. Tätä Zn-yhdistettä voidaan käyttää reaktorin kaasuvirrassa noin 0-100, edullisesti 20-30 moolia (sinkkinä Zn laskien) reaktorissa käytetyn titaaniyhdisteen yhtä moolia kohden (titaanina laskien). Sinkkiyhdiste lisätään reaktoriin edullisesti hiilivetyliuottimeen tehtynä laimeana liuoksena (2-30 paino-%) tai kiinteään laimentavaan materiaaliin kuten piidioksidiin absorboituna, noin 10-50 paino-% olevina määrinä. Nämä koostumukset pyrkivät olemaan pyroforisia. Sinkkiyhdistettä voidaan lisätä yksinään tai aktivaattoriyhdisteen minkä tahansa reaktoriin lisättävän lisäannoksen kanssa esimerkiksi syöttösäiliöstä, jollaista ei olla esitetty, ja joka voitaisiin sijoittaa annostelijan 11 viereen.

Olennaista on se, että leijupetireaktoria käytetään polymeerihiukkasten sintrautumislämpötilaa pienemmissä lämpötiloissa, millä taataan se, ettei sintrautumista tapahdu. Tuotettaessa eteenisekapolymeereja keksinnön mukaisella menetelmällä käyttölämpötila on yleensä noin alueella 30-150 °C. Noin alueella 50-90 °C olevia lämpötiloja käytetään sellaisten tuotteiden, joiden tiheys on noin 0,88-0,93, valmistamiseen.

Leijupetireaktoria käytetään korkeintaan noin 1000 psi:n (noin 69,0 bar) paineessa, reaktorin käyttöpaineen ollessa edullisesti noin 150-400 psi (noin 10,3-27,6 bar) siten, että toimiminen näiden alueiden suurissa paineissa on edullista lämmönsiirrolle, koska paineen kasvu suurentaa kaasun yksikkötilavuuden lämpökapasiteettia.

Osittain aktivoitua ja SiO_2:n kannattamaa esiastekoostumusta injektoidaan petiin sillä nopeudella, jolla sitä kuluu, jakelulevyn 8 yläpuolella sijaitsevasta pisteestä 13. Katalyyttiä injektoidaan petiin edullisesti sellaisesta pisteestä, jossa sekoittuminen polymeerihiukkasiin on hyvä. Katalyytin injektoiminen jakelulevyn yläpuolella olevasta pisteestä on keksin-

nön tärkeä piirre. Koska oheisen keksinnön puitteissa käytetyt katalyytit ovat erittäin aktiivisia, niin katalyytin injektoiminen jakelulevyn alapuolella olevaan alueeseen voi johtaa siihen, että polymerointi alkaa jakelulevyn alla lopulta jakelulevyn tukkien. Sen sijaan injektointi liikkuvaan petiin edesauttaa katalyytin jakautumista koko petiin, jolloin petiin ei pääse muodostumaan paikallisia pisteitä, joissa katalyyttipitoisuus on suuri, jollainen suuri pitoisuus saattaa johtaa "kuumien pisteiden" muodostumiseen. Katalyytin injektointi reaktoriin petin yläpuolella saattaa aiheuttaa liian suurten katalyyttimäärien kulkeutumista kierrätyslinjaan, jossa polymeroituminen saattaa käynnistyä, jolloin tuloksena voi lopulta olla kierrätyslinjan ja lämmönvaihtimen tukkeutuminen.

Osittain pelkistetty esiastekoostumus ja aktivaattoriyhdisteen mahdollinen lisäannos tai tarvittava ei-kaasumainen ketjunsiirtoaine kuljetetaan petiin katalyytin suhteen inertin kaasun kuten typen tai argonin avulla.

Petin tuotantonopeutta säädetään katalyytin injektionopeuden avulla. Tuotantonopeutta voidaan lisätä yksinkertaisesti suurentamalla katalyytin injektionopeutta, ja tuotantonopeutta voidaan vähentää pienentämällä katalyytin injektionopeutta.

Koska jokainen katalyytin syöttönopeuden muutos muuttaa reaktiolämmön syntymisnopeutta, niin reaktoriin syötettävän kierrätettävän kaasun lämpötilaa nostetaan tai lasketaan lämmönkehityksen nopeudessa tapahtuneen muutoksen kompensoimiseksi. Tällä taataan se, että petin lämpötila säilyy olennaisesti vakiona. Sekä leijupetin että kierrätettävän kaasun jäähdytysjärjestelmän täydellinen instrumentointi on luonnollisestikin välttämätön petin lämpötilassa mahdollisesti esiintyvien muutosten toteamiseksi siten, että käyttäjä voi säätää kierrätettävän kaasun lämpötilaa sopivalla tavalla.

Tietyissä toimintaolosuhteissa leijupetin korkeus pidetään olennaisesti vakiona poistamalla osa petistä tuotteena nopeudella, joka on sama kuin hiukkasmaisen polymeerituotteen muo-

dostumisnopeus. Koska lämmön kehittymisnopeus riippuu suoraan tuotteen muodostumisesta, niin hiukkasmaisen polymeerin muodostumisnopeus voidaan määrittää mittaamalla kaasun lämpötilan suureneminen reaktorin läpi (eli sisäänmenevän kaasun lämpötilan ja ulostulevan kaasun lämpötilan ero) kaasun nopeuden ollessa vakio.

Hiukkasmaista polymeerituotetta poistetaan edullisesti jatkuvasti jakelulevyn 8 kohdalla tai sen läheisyydessä sijaitsevasta pisteestä 14, suspendoituneena kaasuvirran siihen osaan, joka hylätään hiukkasten laskeuduttua polymeroinnin etenemisen ja sintrautumisen minimoimiseksi, kun hiukkasten ovat kulkeutuneet lopulliseen keräysvyöhykkeeseensä. Suspendoivaa kaasua voidaan myös käyttää tuotteen kuljettamiseksi yhdestä reaktorista toiseen reaktoriin.

Hiukkasmaista polymeerituotetta poistetaan tarkoituksenmukaisesti ja edullisesti kahden peräkkäin toimivan, erotusvyöhykkeen 17 määrittävän ajastetun venttiilin 15 ja 16 avulla. Kun venttiili 16 on kiinni, venttiili 15 on auki siten, että annos kaasua ja tuotetta pääsee näiden venttiilien väliseen vyöhykkeeseen 17, minkä jälkeen venttiili 15 suljetaan. Sitten venttiili 16 avataan tuotteen johtamiseksi ulkoiseen talteenottovyöhykkeeseen. Sitten venttiili 16 suljetaan ja pidetään kiinni seuraavaan tuotteen talteenottotoimenpiteeseen saakka. Reagoimatta jääneitä monomeereja sisältävä hylätty kaasu voidaan ottaa talteen vyöhykkeestä 17 linjaa 18 pitkin ja se voidaan puristaa uudestaan kokoon kompressorissa 19 ja palauttaa suoraan tai puhdistajan 20 kautta ja linjaa 21 pitkin kasun kierrätyslinjaan 6 ennen kierrätettävän kaasun kompressoria 9.

Lopuksi, leijupetireaktori on varustettu riittävällä tuuletusjärjestelmällä, jonka avulla peti voidaan tuulettaa reaktorin käynnistämisen ja pysäyttämisen aikana. Reaktorissa ei tarvitse käyttää sekoitusvälineitä eikä sen seiniä kaapivia välineitä. Kaasun kierrätyslinjan 6 ja siihen kuuluvien elementtien

(kompressori 9, lämmönvaihdin 10) pintojen tulisi olla sileitä, eikä niissä tulisi olla tarpeettomia esteitä, jotka häiritsevät kierrätettävää kaasuvirtaa.

Tämän keksinnön mukainen, erittäin aktiivinen katalyyttijärjestelmä tuottaa leijupetituotteen, jonka keskimääräinen hiukkaskoko, halkaisijana mitaten, on noin 0,01-0,04 tuumaa (noin 0,25-1,0 mm), edullisesti noin 0,02-0,03 tuumaa (noin 0,5-0,8 mm), ja jossa katalyyttijäännös on epätavallisen pieni. Polymeerihiukkasten leijuttaminen leijupetissä on suhteellisen helppoa.

Kaasumaista monomeeria syötetään reaktoriin joko yksinään tai inerttien kaasumaisten laimentimien kanssa siten, että tila-aika-saanto on noin 2-10 paunaa/tunti/kuutiojalka petin tilavuutta (noin 0,13-0,62 g/h/dm^3).

Ohessa käytetyllä käsitteellä neitseellinen hartsi tai polymeeri tarkoittaa rakeista polymeeria sellaisena, kuin sitä saadaan talteen polymerointireaktorista.

Seuraavien esimerkkien tehtävänä on havainnollistaa oheisen keksinnön mukaista prosessia sitä kuitenkaan millään tavalla rajoittamatta.

Esimerkeissä valmistettujen polymeerien ominaisuudet määritettiin seuraavilla koemenetelmillä.

Tiheys: Polymeerista tehdään levy, jota vakioidaan 1 tunnin ajan 100 °C:ssa tasapainokiteisyyteen pääsemiseksi. Sitten tiheys mitataan tiheysgradienttipylväässä, ja tiheysarvot esitetään yksikössä g/cm^3.

Sulaindeksi (MI): ASTM D-2338 - olosuhteet E. Mittaus 190 °C:ssa, esitetty yksikössä grammaa/10 minuuttia.

Juoksevuusindeksi (high load melt index; HLMI): ASTM D-1238 - olosuhteet F. Mitattu käyttäen 10 kertaa suurempaa painoa kuin edellä mainitussa sulaindeksitestissä.

Sulajuoksevuussuhde (MFR): juoksevuusindeksi/sulaindeksi.

Tuottavuus: Hartsituotteesta otettu näyte hehkutetaan ja tuhkamäärä paino-%:na määritetään. Koska tuhka koostuu olennaisesti katalyytistä, niin tuottavuus saadaan jakamalla syntynyt polymeerimäärä (painoyksikköinä) yhteensä kuluneella katalyyttimäärällä (painoyksikköinä). Ti-, Mg- ja halogenidimäärä tuhkassa määritetään alkuaineanalyysillä.

Irtotiheys: ASTM D-1895 menetelmä B. Hartsia kaadetaan suppilon, jonka halkaisija on 3/8" (noin 9,5 mm), läpi 400 ml:n mittalasiin 400 ml:n merkkiin saakka mittalasia ravistelematta, minkä jälkeen painoero mitataan.

Molekyylipainojakauma (Mw/Mn): Geelipermeaatiokromatografia, kolonnin täytteenä Styrogel (huokoskokosarja on 10^7, 10^5, 10^4, 10^3, 60 Å. Liuottimena on perkloorieteeni, 117 °C:ssa. Ilmaisu: infrapunasäteillä aallonpituudella 3,45 µm.

n-heksaaniin uuttuvat komponentit: (FDA-testi polyeteenikalvolle, joka joutuu kosketukseen elintarvikkeiden kanssa.) Kalvosta, jonka paksuus on 4,0 mil (noin 0,1 mm), saatu 200 neliötuuman (noin 1290 cm^2) näyte leikataan edelleen 1"x6" (noin 2,5x15,2 cm) suikaleiksi, jotka punnitaan 0,1 mg:n tarkkuudella. Nämä liuskat laitetaan astiaan ja niitä uutetaan 300 ml:lla n-heksaania lämpötilassa 50 ±1 °C 2 tunnin ajan. Sitten uute dekantoidaan taaratuille viljelymaljoille. Uute kuivataan vakuumieksikaattorissa, minkä jälkeen viljelymalja punnitaan 0,1 mg:n tarkkuudella. Sitten uuttuvien komponenttien määrä, joka on normalisoitu näytteen alkuperäisen painon suhteen, ilmoitetaan n-heksaaniin uuttuvien komponenttien paino-osuutena.

Tyydyttymättömyys: Infrapunaspektrometria (Perkin Elmer malli 21). Koenäytteinä käytettiin hartsista tehtyjä puristeita, joiden paksuus on 25 mil (noin 0,6 mm). Absorbanssi mitataan aallonpituudella 10,35 µm transvinylideenisen tyydyttymättömyyden tapauksessa, aallonpituudella 11,0 µm päättävän vinyylityydyttymättömyyden tapauksessa, ja aallonpituudella 11,25 µm riippuvan vinylideenisen tyydyttymättömyyden tapauksessa. Absorbanssi puristeen paksuuden mittayksikköä kohden on suoraan verrannollinen tyydyttymättömyyspitoisuuden ja absorboituvuuden tuloon. Absorboituvuuksina on käytetty kirjallisuudessa esitettyjä arvoja (R.J. deKock et al., J. Polymer Science, osa B 2339 (1964).

Keskimääräinen hiukkaskoko: Tämä lasketaan seula-analyysin tuloksista standardin ASTM D-1921, menetelmä A, mukaisesti, käyttäen 500 g:n näytettä. Lasku perustuu seuloille pidättyneisiin paino-osuuksiin.

Ia. Kyllästetyn esiasteen valmistus

Mekaanisella sekoittimella varustettuun 23 litran pulloon laitetaan 41,8 g (0,439 mol) vedetöntä magnesiumkloridia $MgCl_2$ ja 2,5 litraa tetrahydrofuraania (THF). Tähän seokseen lisätään 29,7 g (0,146 mol) yhdistettä $TiCl_3 \cdot 1/3\ AlCl_3$ puolen tunnin aikana. Saattaa olla välttämätöntä lämmittää seosta 60-80 °C:ssa noin puolen tunnin ajan materiaalin täydelliseksi liuottamiseksi.

Esiastekoostumus voidaan eristää liuoksesta kiteyttämällä tai saostamalla. Siitä voidaan analysoida tässä vaiheessa Mg- ja Ti-pitoisuus, koska osa Mg- ja/tai Ti-yhdisteestä on voitu menettää esiastekoostumusten eristämisen aikana. Ohessa esiastekoostumusten kuvaamiseksi käytetyt empiiriset kaavat on saatu olettamalla, että Mg ja Ti esiintyvät edelleen niinä yhdisteinä, joina niitä lisättiin aluksi elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen. Elektroninluovuttajan määrä määritetään kromatografisesti.

Edellä saatuun liuokseen lisätään 500 g piidioksidikantajaa, josta on poistettu vesi 600-800 °C:n lämpötilassa, ja jota on käsitelty 1-8 paino-%:lla trietyylialumiinia, ja saatua seosta sekoitetaan 1/4 tuntia. Seos kuivataan johtamalla sen läpi typpeä N_2 60-80 °C:n lämpötilassa noin 3-5 tunnin ajan, jolloin saadaan kuivaa, vapaasti juoksevaa jauhetta, jolla on piidioksidin hiukkaskoko. Absorboituneella esiastekoostumuksella on kaava:

$$TiMg_{3.0}Cl_{10}(THF)_{6-8}.$$

Ib. Kyllästetyn esiasteen valmistus etukäteen muodostetusta esiastekoostumuksesta

Mekaanisella sekoittimella varustettuun 12 litran pulloon laitetaan 130 g esiastekoostumusta, joka liuotetaan 2,5 litraan kuivaa THF:ää. Liuos voidaan lämmittää 60 °C:n lämpötilaan liukenemisen helpottamiseksi. Pulloon lisätään 500 g piidioksidikantajaa, josta on poistettu vesi 600-800 °C:n lämpötilassa, ja jota on käsitelty 1-8 paino-%:lla trietyylialumiinia, ja saatua seosta sekoitetaan 1/4 tuntia. Seos kuivataan johtamalla sen läpi typpeä N_2 60-80 °C:n lämpötilassa noin 3-5 tunnin ajan, jolloin saadaan kuivaa, vapaasti juoksevaa jauhetta, jolla on piidioksidin hiukkaskoko.

II. Aktivointitoimenpide

Toivottu painomäärä kyllästettyä esiastekoostumusta ja aktivaattoriyhdistettä sekä riittävä määrä vedetöntä alifaattista hiilivetyliuotinta, esimerkiksi isopentania laitetaan sekoitussäiliöön lietejärjestelmän aikaansaamiseksi.

Aktivaattoriyhdistettä ja esiasteyhdistettä käytetään sellaisina määrinä, että saatavassa, osittain aktivoidussa esiastekoostumuksessa Al/Ti-suhde on >0-≤10:1, edullisesti 3-8:1.

Sitten lietejärjestelmän sisältöä sekoitetaan huolellisesti huoneen lämpötilassa, ilmakehän paineessa noin 1/4 - 1/2 tun-

nin ajan. Sitten tuloksena olevaa lietettä kuivataan johtamalla sen läpi kuivaa inerttikaasua, esimerkiksi typpeä tai argonia, ilmakehän paineessa ja alueella 65 ± 15 °C olevassa lämpötilassa hiilivetylaimentimen poistamiseksi. Tämä prosessi kestää tavallisesti noin 3-5 tuntia. Tuloksena oleva katalyytti on nyt osittain aktivoituna esiastekoostumuksena, joka on kyllästynyt piidioksidin huokosiin. Se on vapaasti juoksevaa hiukkasmaista materiaalia, jolla on piidioksidihiukkasten koko ja muoto. Se ei ole pyroforista, jos alumiinialkyylipitoisuus on alle 10 paino-%. Sitä säilytetään kuivassa inerttikaasussa kuten typessä tai argonissa myöhempää käyttöä varten. Se on nyt käyttövalmista ja sitä voidaan injektoida polymerointireaktoriin ja se voidaan aktivoida täydellisesti reaktorissa.

Kun polymerointireaktoriin syötetään lisämäärä aktivaattoriyhdistettä esiastekoostumuksen täydelliseksi aktivoimiseksi, sitä syötetään reaktoriin hiilivetyliuottimeen kuten isopentaaniin tehtynä laimeana liuoksena. Tällaiset laimeat liuokset sisältävät noin 2-30 paino-% aktivaattoriyhdistettä.

Aktivaattoriyhdistettä lisätään polymerointireaktoriin siten, että Al/Ti-suhde saadaan pidetyksi reaktorissa noin alueella ≥10-400: 1, edullisesti alueella 15-60: 1.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat oheista keksintöä.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä verrataan heksaaniin uuttuvien komponenttien määrää toisaalta hekseenisekapolymeereissa, joiden valmistukseen osallistuneessa katalyytissä oli käytetty MSDI Grade 955-piidioksidia, jonka keskimääräinen hiukkaskoko oli 35-45 mikronia, ja jota oli saatu yhtiön W. R. Grace and Company jaoksesta Davison Chemical Division, sekä toisaalta tuotteessa, jonka valmistukseen osallistuneessa katalyytissä oli käytetty 325 mesh: in seulan läpi seulottua, Grade 955-piidioksidia, jonka keskimääräinen hiukkaskoko oli alueella 15-25 mikronia. Arvioitu tuote oli eteeni/hekseeni-sekapolymeeri, joka

sisälsi noin 10 paino-% hekseeniä, ja jota oli tuotettu edellä kuvatulla tavalla. Heksaaniin uuttuvat komponentit määritettiin kaupallisessa reaktorissa tuotetuista tuotteista, joilla oli erilainen tiheys ja sulaindeksi ajon ajan. Taulukko I esittää piidioksidin kokotiedot. Taulukkoon IA on koottu reaktio-olosuhteet ja taulukko IB esittää heksaaniin uuttuvat komponentit testatuissa tuotteissa.

Taulukko 1

Piidioksidin hiukkaskokojakauma Microtrac-hiukkaskoon analysaattorilla mitattuna

Koko alle (mikronia)	Stand. 955 kerääntymä paino-%	Stand. 955 kerääntymä paino-%	325 mesh:in läpäissyt 955, kerääntymä, paino-% 1.	2.
125,0	100,0	100,0	100,0	100,0
58,0	91,9	93,7	100,0	100,0
62,0	75,6	79,1	100,0	100,0
44,0	54,6	52,9	93,1	95,4
31,0	36,2	33,3	74,6	80,6
22,0	21,5	20,9	47,3	56,2
16,0	12,8	13,4	26,7	33,1
11,0	8,9	9,2	16,3	17,6
7,8	5,4	5,6	9,6	9,6
5,5	2,8	2,4	4,9	5,0
3,9	0,8	0,8	1,4	1,5
10. prosenttiili	12,0	12,2	8,0	8,0
50. prosenttiili	41,0	41,6	22,9	20,4
90. prosenttiili	85,0	80,0	41,8	40,3

Taulukko 1A

Kaupalliset reaktio-olosuhteet eteeni-hekseeni-kopolymeerien tapauksessa

	Standardi 955			325 mesh:in läpi seulottu 955		
Katalyytin koostumus						
Titaani, paino-%	0,94	1,04	1,04	1,0	1,0	1,0
(Mg/Ti)-moolisuhde	3,5	3,4	3,4	3,5	3,5	3,5
(DEAC/THF)-moolisuhde	0,75	0,53	0,53	0,59	0,59	0,59
Reaktio-olosuhteet						
Lämpötila, °C	62,0	64,5	64,5	65	65	65
Eteenin osapaine, psi	52	41	42	42	42	42
(bar, noin	3,6	2,8	2,9	2,9	2,9	2,9)
C_6/C_2	0,25	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
H_2/C_2	0,60	0,48	0,48	0,45	0,45	0,45
TEAL, ppm	400	640	640	600	600	600

Taulukko 1B

Eteeni/hekseeni-sekapolymeeri

Tiheys, g/cm³	MI dg/min	Heksaaniin uuttuminen, p-%	Piidioksidityyppi
0,9077	3,6	9,3	Standardi 955
0,9079	3,6	8,8	Standardi 955
0,9055	4,8	9,8	Standardi 955
0,9070	4,1	4,4	325 mesh:in läpäissyt 955 (44 mikronia)
0,9060	4,4	4,9	325 mesh:in läpäissyt 955 (44 mikronia)
0,9052	3,6	4,2	325 mesh:in läpäissyt 955 (44 mikronia)

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaista menettelytapaa noudattaen valmistettiin eteeni/hekseeni-sekapolymeeri, jonka sulaindeksi oli pienempi, kuitenkin siten, että tuote tuotettiin pilot-mitan reaktorissa. Heksaaniin uuttuvien komponenttien määrä määritettiin tuotteista, joiden tiheys ja sulaindeksi vaihtelivat, kun valmistuksessa käytettiin tavanomaisia piidioksidikantajia sekä oheisen keksinnön mukaisia kantajia. Käytetyt piidioksidikantajat olivat esimerkin 1 ja taulukon 1 mukaisia.

Reaktio-olosuhteet on esitetty taulukossa 2 ja tulokset on esitetty taulukossa 2A.

Taulukko 2
Pilot-reaktorin reaktio-olosuhteet eteeni-hekseeni-kopolymeerien tapauksessa

	Standardi 955		325 mesh:in läpi seulottu 955	
Katalyytin koostumus				
Titaani, paino-%	0,97	0,97	1,02	1,02
(Mg/Ti)-moolisuhde	3,2	3,2	3,3	3,3
(DEAC/THF)-moolisuhde	0,7	0,7	0,6	0,6
Reaktio-olosuhteet				
Lämpötila, °C	75	75	75	75
Eteenin osapaine, psi	87	85	80	80
(bar, noin	6,0	5,9	5,5	5,5)
C_6/C_2	0,228	0,231	0,223	0,223
H_2/C_2	0,115	0,110	0,112	0,112
TEAL, ppm	580	588	550	550

Taulukko 2A

Heksaaniin uuttuvat komponentit eteeni/hekseeni-sekapolymeerissa

Tiheys, g/cm³	MI dg/min	Heksaaniin uuttuminen, p-%	Piidioksidityyppi
0,905	0,56	6,5	Standardi 955
0,905	0,48	6,3	Standardi 955
0,905	0,46	4,5	325 mesh:in läpäissyt 955
0,905	0,44	4,3	325 mesh:in läpäissyt 955

Esimerkki 3

Esimerkin 2 mukaista menettelytapaa noudatettiin, paitsi että tuotettu tuote oli eteeni/buteeni-sekapolymeeri. Reaktio-olosuhteet on esitetty taulukossa 3 ja heksaaniuutosta saadut tulokset on esitetty taulukossa 3A.

Taulukko 3

Pilot-reaktion reaktio-olosuhteet eteeni-buteeni-kopolymeerien tapauksessa

	Standardi 955	325 mesh:in läpi seulottu 955
Katalyytin koostumus		
Titaani, paino-%	1,1	1,02
(Mg/Ti)-moolisuhde	3,2	3,3
(DEAC/THF)-moolisuhde	0,6	0,59
Reaktio-olosuhteet		
Lämpötila, °C	76	76
Eteenin osapaine, psi	60	59
(bar, noin	4,14	4,07)
C_4/C_2	0,62	0,619
H_2/C_2	0,12	0,126
TEAL, ppm	600	700

Taulukko 3A

Eteeni/buteeni-sekapolymeereilla saadut heksaaniuuton tulokset

Tiheys, g/cm³	MI dg/min	Heksaaniin uuttuminen, p-%	Piidioksidityyppi
0,905	1,0	6,1	Standardi 955
0,905	0,91	4,3	325 mesh:in läpäissyt 955

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä eteenisekapolymeerihartseissa, jotka on valmistettu kaasufaasipolymeroinnilla sellaisen katalyytin läsnäollessa, joka katalyytti sisältää vähintään yhtä titaaniyhdistettä, vähintään yhtä magnesiumyhdistettä, vähintään yhtä elektroneja luovuttavaa yhdistettä, vähintään yhtä aktivaattoriyhdistettä ja vähintään yhtä piidioksidikantajamateriaalia, läsäolevien, heksaaniin uuttuvien komponenttien määrän vähentämiseksi, t u n n e t t u siitä, että siinä käytetään sellaista piidioksidikantajamateriaalia, jonka hiukkaskoko on keskimäärin 15-25 mikronia, ja jossa korkeintaan 5 % hiukkasista on suurempia kuin 50 mikronia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteenisekapolymeerihartsit sisältävät ≥75 % eteeniä ja ≤25 % C_3-C_8-alfa-olefiinia, jossa ei ole sivuketjuja neljättä hiiliatomia lähempänä sijaitsevissa hiiliatomeissaan.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nämä alfa-olefiinit ovat propeeni, buteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteni-1 tai okteeni-1.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteenisekapolymeerien molekyylipainojakauma on noin 2,5-6.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteenisekapolymeerien molekyylipainojakauma on noin 2,7-4,1.

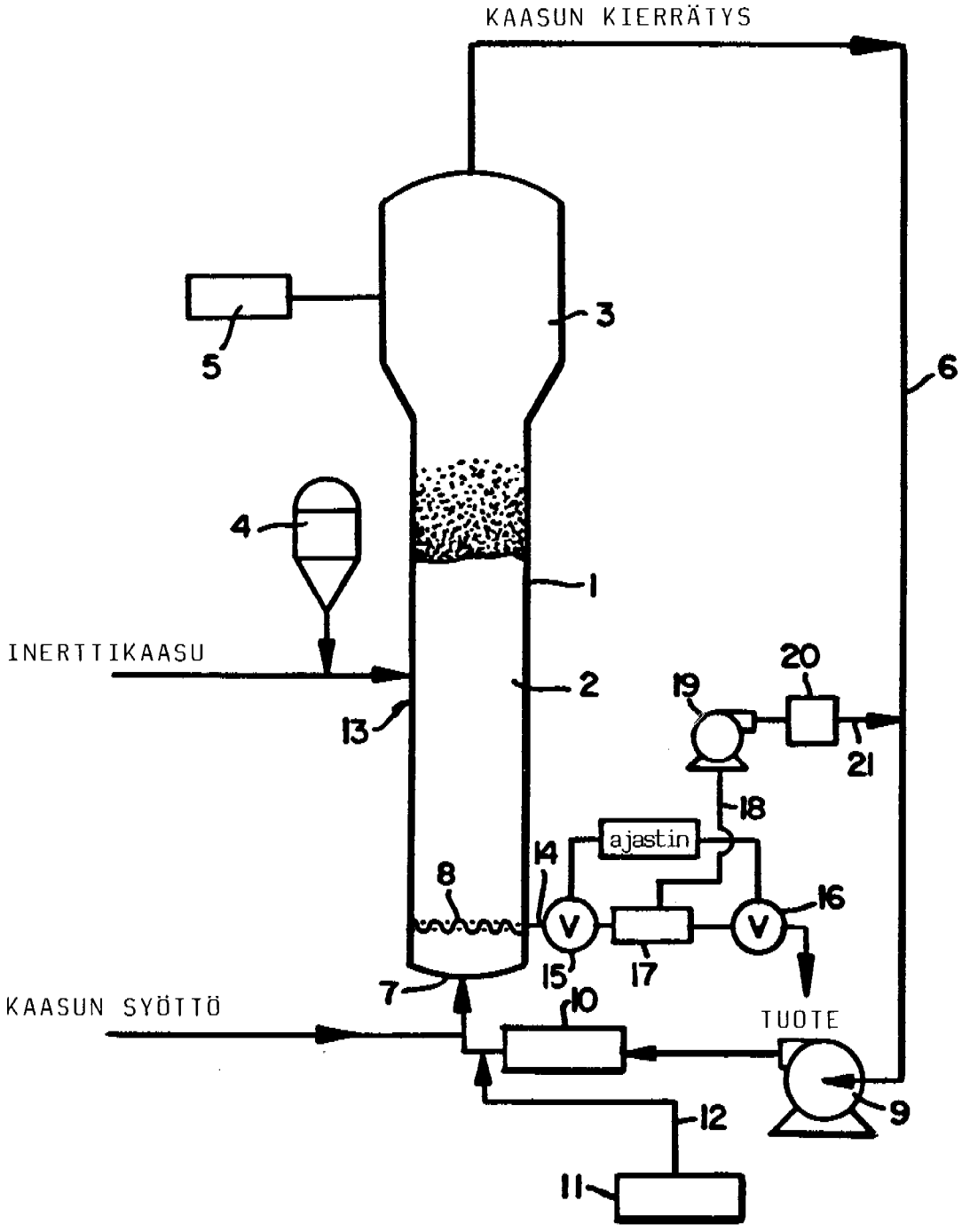
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteenisekapolymeerien tiheys on noin 0,88-0,93 g/cm^3.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteenisekapolymeerien tiheys on noin 0,89-0,925 g/cm³.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidikantajan hiukkaskokojakauma on alueella 2 mikronista korkeintaan 62 mikroniin.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidikantajan keskimääräinen hiukkaskoko on noin 18-24 mikronia.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidikantajan käsittämien huokosten keskimääräinen halkaisija on enemmän kuin 100 Ångström-yksikköä, ja että piidioksidikantajan pinta-ala on ≥200 m²/g.


KAASUN KIERRÄTYS
3
5
6
4
1
INERTTIKAASU
2
13
20
19
21
18
ajastin
14
8
16
V
V
15
17
7
KAASUN SYÖTTÖ
10
TUOTE
9
12
11