F10000929368

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT 92936

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 28 01 1995

(51) Kv.lk.5 - Int.cl.5

C 08F 2/04, 2/34, 10/00, 4/654

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 882462

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 25.05.88

(24) Alkupäivä - Löpdag 28.09.87

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 25.05.88

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 14.10.94

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/US87/02421

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

26.09.86 US 911763 P

(71) Hakija - Sökande

1. **Union Carbide Corporation**, New York, Old Ridgebury Road, Danbury, Conn. 06817, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Mialki, William Stanley**, 221 Ten Eyck Road, Bridgewater, N.J. 08807, USA, (US)
2. **Noshay, Allen**, 66 Wellington Road, East Brunswick, N.J. 08816, USA, (US)
3. **Hussein, Fathi David**, 5094 W. Washington Street, Charleston, W. Va. 25313, USA, (US)
4. **Burdett, Ian Donald**, 11 Estill Drive, Charleston, W. Va. 25314, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Borenius & Co Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä nestemäisen monomeerin polymeroimiseksi
Förfarande för polymerisation av en flytande monomer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 3228 (C 08F 10/00), EP A 19330 (C 08F 10/00), GB A 2070630 (C 08F 4/64), GB A 2068981 (C 08F 10/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä nestemäisen alfa-olefiinin polymeroimiseksi yksinään tai yhdistettynä yhteen tai useampaan muuhun alfa-olefiiniin, jotka muut alfa-olefiinit ovat itse nestemäisiä tai nesteeseen liuotettuja, kunkin alfa-olefiinin käsittäessä 2 - 12 hiiliatomia, mainitun menetelmä käsittäessä seuraavat vaiheet, joista vaihe (a) toteutetaan nestefaasina ja vaihe (b) toteutetaan kaasufaasina:

(a) katalyytti, joka käsittää (i) katalyytin esiastetta, joka sisältää magnesiumia, titaania, klooria ja elektronin luovuttajan; (ii) hiilivetyalumiinia olevaa kokatalyyttiä; (iii) selektiivisyyttä säätelevää ainetta, joka selektiivisyyttä säätelevä aine on eri kuin mainittu elektronin luovuttaja; sekä (iv) vetyä, sekoitetaan alfa-olefiiniin (-olefiineihin), alfa-olefiinin (-olefiinien) ja katalyytin esiasteen välisen painosuhteen ollessa vähintään noin 6000:1, nestefaasireaktorissa siten, että viiveaika on noin 10 - 400 sekuntia, noin 20 - 100 °C:n lämpötilassa, jolloin alfa-olefiini(t) polymeroituvat osittain; sekä

(b) vaiheessa (a) saatu seos johdetaan vähintään yhteen kaasufaasireaktoriin noin alueella 40 - 150 °C olevassa lämpötilassa siten, että polymeroitumaton alfa-olefiini polymeroituu olennaisesti.

Uppfinningen avser ett förfarande för polymerisation av en vätskeformig alfaolefin ensam eller i kombination med en eller flere andra alfaolefiner vilka själva är vätskeformiga eller är lösta däri, varvid varje alfaolefin har 2...12 kolatomer, vilket förfarande omfattar följande steg, varav steg (a) utförs i vätskefas och steg (b) utförs i gasfas:

(a) man blandar en katalysator som omfattar (i) en katalysatorprekursor som innehåller magnesium, titan, klor och en elektrondonor; (ii) en kokatalysator av kolvätealuminium; (iii) ett selektivitetskontrollämne, vilket selektivitetskontrollämne är ett annat ämne än elektrondonorn; och (iv) väte med alfaolefinen (-olfinerna), varvid viktförhållandet mellan alfaolefin (-olefiner) och katalysatorprekursorn är minst ca 6000:1, i en vätskefasreaktor under en residenstid om ca 10...400 sekunder vid en temperatur om ca 20...100 °C, varvid alfaolefinen (-olefinerna) polymeriseras partiellt; och

(b) man inför blandningen från steg (a) in i minst en gasfasreaktor vid en temperatur om ca 40...150 °C på sådant sätt, att den opolymeriserade alfaolefinen huvudsakligen polymeriseras.

Menetelmä nestemäisen monomeerin polymeroimiseksi
Förfarande för polymerisation av en flytande monomer

Keksintö kohdistuu menetelmään nestemäisen monomeerin polymeroimiseksi, katalyytin suorituskykyä parantaen.

Polymerointikatalyytteihin liittyy yleensä erilaisia luontaisia rajoituksia, joita ei kyetä eliminoimaan yksinkertaisesti muuttamalla vähän katalyytin koostumusta. Näiden rajoitusten eliminoimiseksi ollaan ehdotettu lukuisia erilaisia katalyyttikohtaisia esikäsittelyjä. Näiden esikäsittelyjen on todettu parantavan katalyytin aktiivisuutta; stereospesifisyyttä; sekä kineettistä heikentymiskäyttäytymistä; sekä katalyytin kykyä säilyä toimintakykyisenä korkeissa polymerointilämpötiloissa (parantunut lämpöstabiilisuus).

Alalla pyritään jatkuvasti löytämään ne erityiset vaiheet ja olosuhteet, jotka parantavat tietyn katalyytin suorituskykyä polymerointiympäristössä.

Näin ollen keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä yhden tai useamman monomeerin polymeroimiseksi nesteympäristössä katalyytin läsnäollessa, joka katalyytti käsittää katalyytin esiasteen, tavallisesti kiinteän kompleksisen komponentin, joka sisältää magnesiumia, titaania, klooria ja elektronin luovuttajan; orgaanisen alumiiniyhdisteen; sekä selektiivisyyttä säätelevän aineen, jossa menetelmässä katalyytin aktiivisuus, sekä muut mainitut tunnusomaiset piirteet paranevat.

Keksinnön muut kohteet ja edut ovat ilmeisiä seuraavan esityksen perusteella. Keksintö määritellään oheisissa patenttivaatimuksissa.

Oheisen keksinnön mukaisesti aikaan saadaan menetelmä nestemäisen alfa-olefiinin polymeroimiseksi yksinään tai yhdessä

yhden tai useamman muun alfa-olefiinin kanssa, jotka muut alfa-olefiinit ovat samoin nestemäisiä tai nesteeseen liuotettuja, kunkin alfa-olefiinin käsittäessä 2 - 12 hiiliatomia, joka menetelmä käsittää seuraavat vaiheet, joista vaihe (a) toteutetaan nestefaasina ja vaihe (b) toteutetaan kaasufaasina, ja joissa:

(a) katalyytti, joka käsittää (i) katalyytin esiasteen, joka sisältää mgnesiumia, titaania, klooria ja elektronin luovuttajan; (ii) hiilivetyalumiinia olevan kokatalyytin; (iii) selektiivisyyttä säätelevän aineen, mainitun selektiivisyyttä säätelevän aineen ollessa eri kuin mainittu elektronin luovuttaja; sekä (iv) vetyä, sekoitetaan alfa-olefiiniin (-olefiineihin), alfa-olefiinin (-olefiinien) ja katalyytin esiasteen välisen painosuhteen ollessa vähintään noin 6000: 1, nestefaasireaktorissa, viiveajan ollessa noin 10 - 400 sekuntia, noin alueella 20 - 100 °C olevassa lämpötilassa, jolloin alfa-olefiini(t) polymeroituvat osittain; ja

(b) vaiheessa (a) saatu seos johdetaan vähintään yhteen kaasufaasireaktoriin noin alueella 40 - 150 °C olevassa lämpötilassa siten, että polymeroitumaton alfa-olefiini polymeroituu olennaisesti.

Yksityiskohtainen kuvaus

Katalyytti muodostuu katalyytin esiasteesta, joka sisältää magnesiumia, titaania, klooria ja elektronin luovuttajan; orgaanisesta alumiiniyhdisteestä, jota voidaan kutsua kokatalyytiksi; sekä selektiivisyyttä säätelevästä aineesta. Selektiivisyyttä säätelevä aine määritellään lisäaineeksi, joka muokkaa katalyytin esiastetta siten, että syntyvän isotaktisen kiteisen polymeerin prosentuaalinen kokonaismäärä suurenee.

Tällaisen katalyytin erään suoritusmuodon kuvaus on löydettävissä US-patenttijulkaisussa 4 414 132, joka liitetään oheen tällä viittauksella. Tässä tapauksessa katalyytin esiaste

saadaan halogenoimalla kaavan $MgR_{2-n}X_n$ mukainen magnesiumyhdiste, jossa kaavassa R on alkoksidi- tai aryylioksidiryhmä, kummankin R-ryhmän ollessa samanlaisia tai erilaisia, X on halogeeni ja n = 0 tai 1, neliarvoisella titaanihalogenidilla halogeenihiilivedyn ja elektronin luovuttajan läsnäollessa; saattamalla halogenoitu tuote kosketuksiin neliarvoisen titaanihalogenidin kanssa; käsittelemällä valinnaisesti tuloksena oleva kiintoaine aromaattisella happokloridilla; pesemällä halogenoitu tuote reagoimatta jääneiden titaaniyhdisteiden poistamiseksi; sekä ottamalla kiinteä tuote talteen.

Katalyyttikomponenttien atomisuhteet tai moolisuhteet ovat yleensä seuraavat:

Suhde	Laaja alue	Edullinen alue
Mg: Ti	1: 1 - 50: 1	3: 1 - 30: 1
Cl: Mg	1: 1 - 5: 1	2: 1 - 3: 1
Mg: elektronin luovuttaja	0,1: 1 - 100: 1	1: 1 - 60: 1
Kokatalyytti: Ti	10: 1 - 200: 1	20: 1 - 100: 1
Kokatalyytti: selektiivisyyttä säätelevä aine	0,1: 1 - 100: 1	0,2: 1 - 50: 1

Sopivia halogeenia sisältäviä magnesiumyhdisteitä, joita voidaan käyttää katalyytin esiasteen valmistamiseen, ovat alkoksi- ja aryylioksimagnesiumhalogenidit, kuten isobutoksimagnesiumkloridi, etoksimagnesiumbromidi, fenoksimagnesiumjodidi, kumyloksimagnesiumbromidi ja naftenoksimagnesiumkloridi.

Käyttökelpoisia magnesiumyhdisteitä ovat 2 - 24 hiiliatomia käsittävät magnesiumdialkoksidit, -diaryylioksidit sekä -karboksylaatit, kuten magnesium-di-iso-propoksidi, magnesiumdietoksidi, magnesiumdibutoksidi, magnesiumdifenoksidi, magnesiumdinaftenoksidi ja etoksimagnesiumisobutoksidi, magnesiumdioktanoaatti ja magnesiumdipropionaatti.

Yhden alkoksidi- ja aryylioksidiryhmän käsittäviä magnesiumyhdisteitä voidaan myös käyttää. Esimerkkeinä tällaisista yhdis-

teistä voidaan mainita etoksimagnesiumfenoksidi ja naftenoksidimagnesiumisoamyylioksidi. Sopivia ovat samoin yhdisteet, joissa on yksi karboksylaattiryhmä ja yksi alkoksidi-, aryylioksidi- tai halogeeniryhmä, kuten etoksimagnesiumoktanoaatti, fenoksimagnesiumpropionaatti ja kloorimagnesiumdodekanoaatti.

Neliarvoisen titaanin sopivia halogenideja ovat esimerkiksi aryylioksi- tai alkoksi-di- ja -trihalogenidit, kuten diheksoksititaanidikloridi, dietoksititaanidibromidi, isopropoksititaanitrijodidi sekä fenoksititaanitrikloridi; edullisia ovat titaanitetrahalogenidit, kuten titaanitetrakloridi.

Käytetyt halogeenihiilivedyt voivat olla aromaattisia tai alifaattisia. Kukin alifaattinen halogeenihiilivety sisältää edullisesti 1 - 12 hiiliatomia ja vähintään 2 halogeeniatomia. Alifaattisia halogeenihiilivetyjä ovat esimerkiksi dibromimetaani, trikloorimetaani, 1,2-dikloorietaani, diklooributaani, 1,1,3-trikloorietaani, trikloorisykloheksaani, dikloorifluorietaani, trikloori pro paani, trikloorifluorioktaani, dibromidifluoridekaani, heksakloorietaani ja tetrakloori-iso-oktaani. Edullisia ovat hiilitetrakloridi ja 1,1,3-trikloorietaani. Alifaattisia, molekyylissään vain yhden halogeeniatomin sisältäviä halogeenihiilivetyjä, kuten butyylikloridia ja amyylikloridia, voidaan myös käyttää. Sopivia aromaattisia halogeenihiilivetyjä ovat esimerkiksi klooribentseeni, bromibentseeni, diklooribentseeni, dikloridibromibentseeni, naftyylikloridi, klooritolueeni ja diklooritolueeni. Klooribentseeni on edullisin halogeenihiilivety.

Sopivia elektronin luovuttajia, joita voidaan käyttää Mg/Ti-kompleksissa (sisäisenä luovuttajana) tai selektiivisyyttä säätelevänä aineena (ulkoisena luovuttajana) erillään tai orgaanisen alumiiniyhdisteen kanssa kompleksoituneena, ovat eetterit, mono- ja polykarboksyylihappojen esterit, ketonit, fenolit, amiinit, amidit, imiinit, nitriilit, silaanit, fosfiinit, fosfiitit, stilbeenit, arsiinit, fosforamidit ja alkoholaatit. Selvää on kuitenkin, että selektiivisyyttä säätele-

vän aineen (ulkoisen luovuttajan) tulee olla eri yhdiste kuin elektronin luovuttaja, eli sisäinen luovuttaja.

Esimerkkeinä mainittakoon karboksyylihappojen esterit, kuten etyyli- ja metyylibentsoaatti, p-metoksietyylibentsoaatti, p-etoksimetyylibentsoaatti, p-etoksietyylibentsoaatti, etyyliakrylaatti, metyylimetakrylaatti, etyyliasetaatti, p-kloorietyylibentsoaatti, p-aminoheksyylibentsoaatti, isopropyylinaftenaatti, m-amyylitoluaatti, etyylisykloheksanoaatti ja propyylipivalaatti. Lisäesimerkkeinä mainittakoon N,N,N′,N′-tetrametyylietyleenidiamiini, 1,2,4-trimetyylipiperatsiini ja 2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini.

Kun katalyytin esiasteen valmistamiseen käytettävä elektronin luovuttaja (sisäinen luovuttaja) on edullinen etyylibentsoaatti, niin selektiivityyttä sääteleväksi aineeksi edullinen elektronin luovuttaja (ulkoinen luovuttaja) on para-etoksietyylibentsoaatti.

Hiilivetyalumiinia oleva kokatalyytti voidaan esittää kaavalla R_3Al, missä kukin R on alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli- tai hydridiradikaali; vähintään yksi R on hiilivetyradikaali; kaksi tai kolme R-radikaalia on voinut liittyä heterosyklisen rakenteen muodostavaksi sykliseksi radikaaliksi; kukin R voi olla samanlainen tai erilainen; ja kukin R, joka on hiilivetyradikaali, käsittää 1 - 20 hiiliatomia, edullisesti 1 - 10 hiiliatomia. Edelleen, kukin alkyyliradikaali voi olla suora- tai haaraketjuinen, ja tällainen hiilivetyradikaali voi olla sekaradikaali, eli radikaali voi sisältää alkyyli-, aryyli- ja/tai sykloalkyyliryhmiä. Esimerkkejä sopivista radikaaleista ovat metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, butyyli, isobutyyli, tert.-butyyli, pentyyli, neopentyyli, heksyyli, 2-metyylipentyyli, heptyyli, oktyyli, iso-oktyyli, 2-etyyliheksyyli, 5,5-dimetyyliheksyyli, nonyyli, dekyyli, isodekyyli, undekyyli, dodekyyli, fenyyli, fenetyyli, metoksifenyyli, bentsyyli, tolyyli, ksylyyli, naftyyli, naftaali, metyylinaftyyli, sykloheksyyli, sykloheptyyli ja syklo-oktyyli.

Esimerkkeinä sopivista hiilivetyalumiiniyhdisteistä mainittakoon seuraavat: tri-isobutyylialumiini, triheksyylialumiini, di-isobutyylialumiinihydridi, diheksyylialumiinihydridi, isobutyylialumiinidihydridi, heksyylialumiinidihydridi, di-isobutyyliheksyylialumiini, isobutyylidiheksyylialumiini, trimetyylialumiini, trietyylialumiini, tripropyylialumiini, tri-isopropyylialumiini, tri-n-butyylialumiini, trioktyylialumiini, tridekyylialumiini, tridodekyylialumiini, tribentsyylialumiini, trifenyylialumiini, trinaftyylialumiini ja tritolyylialumiini. Edullisia hiilivetyalumiineja ovat trietyylialumiini, tri-isobutyylialumiini, triheksyylialumiini, di-isobutyylialumiinihydridi ja diheksyylialumiinihydridi.

Edellä mainittu happohalogenidi on yhdiste, joka vastaa sisäisenä elektronin luovuttajana käytettävää esteriyhdistettä. Halogenidi on edullisesti kloridi tai bromidi. Happohalogenidi voi sisältää 7 - 22 hiiliatomia ja yhden tai useampia aromaattisia renkaita.

Ensimmäinen vaihe on nestemäisen monomeerin polymerointi, eli nestefaasina toteutettava polymerointi, jossa ei muodostu enempää kuin noin 10 paino-% kohteena olevassa menetelmässä muodostuvasta polymeerista. Ensimmäinen vaihe [vaihe (a)] voidaan toteuttaa perinteisessä reaktorissa, joka on tehty reaktiota ajatellen inertistä materiaalista. Se toteutetaan edullisesti silmukkareaktorissa. Reaktori täytetään nesteellä, joka sisältää yhtä nestemäistä alfa-olefiinia yksinään tai yhdistettynä yhteen tai useampaan muuhun alfa-olefiiniin, jotka ovat puolestaan nesteitä tai nesteeseen liuotettuja kaasuja, kunkin alfa-olefiinin käsittäessä 2 - 12 hiiliatomia. Edullinen nestemäinen monomeeri on nestemäinen propyleeni, mutta muitakin nestemäisiä tai liukoisia alfa-olefiineja, kuten 1-buteenia, 1-hekseeniä tai 1-dodekeenia, voidaan käyttää. Esimerkkeinä alfa-olefiineista, jotka voidaan liuottaa nestefaasiin, mainittakoon etyleeni ja propyleeni.

Lietteenä olevaa katalyytin esiastetta johdetaan yhdessä kokatalyytin, selektiivisyyttä säätelevän aineen, alfa-olefiinin ja vedyn kanssa jatkuvasti reaktoriin toivotuissa suhteissa.

Alfa-olefiinin (-olefiinien) ja katalyytin esiasteen välinen painosuhde ensimmäisessä reaktorissa, eli ensimmäisessä vaiheessa on vähintään noin 6000:1, sen ollessa edullisesti noin alueella 9000:1 - 50 000:1. Viiveaika ensimmäisessä reaktorissa on noin 10 - 400 sekuntia, edullisesti noin 40 - 200 sekuntia; ensimmäisessä reaktorissa ylläpidetty lämpötila on noin 20 - 100 °C, edullisesti noin 40 - 80 °C. Paine on riittävä pitämään monomeeri(t) nestemäisenä, noin 150 - 800 psi ylipainetta (n. 1,03 - 5,52 MPa), edullisesti noin 200 - 600 psi ylipainetta (n. 1,38 - 4,14 MPa). Vedyn ja alfa-olefiinin (-olefiinien) välinen moolisuhde on noin 0,0005:1 - 0,01:1, sen ollessa edullisesti noin 0,001:1 - 0,005:1. Katalyyttiä, vetyä ja monomeeria (monomeereja) syötetään ensimmäiseen reaktoriin nopeudella, joka riittää tuottamaan noin 50 - 2000 paunaa (n. 22,7 - 907,2 kg) polymeeria katalyytin esiasteen yhtä paunaa (0,454 kg) kohden, edullisesti noin 100 - 1500 paunaa (45,36 - 680,3 kg) polymeeria katalyytin esiasteen yhtä paunaa (0,454 kg) kohden.

Katalyytistä ja nestemäisestä monomeerista (monomeereista) muodostuvaa seosta kierrätetään jatkuvasti viiveajanjakson ajan ja tämän jälkeen sitä poistetaan jatkuvasti ensimmäisestä reaktorista kaasufaasireaktoriin, edullisesti leijupetireaktoriin. Tähän tarkoitukseen käytetään perinteisiä kierrättäviä välineitä, kuten esimerkeissä mainittua keskipakopumppua. Korostettakoon, että edullisessa suoritusmuodossa ensimmäisen ja toisen vaiheen välissä ei ole olennaisesti minkäänlaista viivettä. Vaiheiden välissä voidaan kuitenkin toivottaessa käyttää sopeuttamistekniikkaa, jolloin katalyytin ja nestemäisen monomeerin (monomeerien) seos johdetaan lämpötilagradientin läpi niin, että seoksen lämpötila nousee asteittain ensimmäisen reaktorin lämpötilasta toisen reaktorin lämpötilaan portaittain. Tämä asteittainen muuttaminen tulisi toteuttaa kui-

tenkin niin, ettei yhteensä kulunut aika ole pitempi kuin noin 400 sekuntia. Kaasufaasireaktoriin voidaan johtaa vaiheessa (a) saadun seoksen, joka sisältää katalyyttiä, alfa-olefiinia ja polymeroitunutta alfa-olefiinia, lisäksi alfa-olefiinimonomeeria (-monomeereja) ja vetyä.

Kaasufaasireaktori voi olla US-patenttijulkaisussa 4 482 687 kuvattu leijupetireaktori tai muu perinteinen reaktori esimerkiksi polypropyleenin tai propyleenin kopolymeerien tuottamiseksi kaasufaasissa. Peti on tavallisesti tehty samasta rakeisesta hartsista, jota reaktorissa on tarkoitus tuottaa. Täten polymeroinnin aikana peti käsittää muodostuneita polymeerihiukkasia, kasvavia polymeerihiukkasia ja katalyyttihiukkasia, joita leijutetaan polymeroituvien ja muokkaavien kaasumaisten komponenttien avulla. Näitä komponentteja johdetaan reaktoriin sellaisella virtausnopeudella tai nopeudella, joka riittää hiukkasten erottamiseen ja joka saa ne käyttäytymään virtaavan väliaineen tavoin. Leijuttava kaasu koostuu alkuperäisestä syötöstä, täydentävästä syötöstä ja kierrätettävästä (takaisinkierrätettävästä) kaasusta, eli monomeerista ja toivottaessa muokkaavista aineista ja/tai inertistä kantajakaasusta.

Reaktorin olennaiset osat ovat säiliö, peti, kaasun jakelulevy, sisäänmeno- ja ulostuloputket, kompressori, kiertokaasun jäähdyttäjä ja tuotteen poistojärjestelmä. Säiliössä, petin yläpuolella, on nopeuden pienentämisvyöhyke, ja petissä on reaktiovyöhyke. Ne kummatkin ovat kaasun jakelupetin yläpuolella.

Reaktoria voidaan muunnella toivottaessa. Eräs muunnos on kiertokaasun kompressorin sijoittaminen uudestaan jäähdyttäjän suhteen ylävirran puolelta alavirran puolelle, ja toinen muunnos on ilmalinjan lisääminen tuotteen poistosäiliön (sekoitettu tuotesäiliö) huipusta takaisin ensimmäisen reaktorin huippuun tuotteen poistosäiliön täyttymistason parantamiseksi.

Toisessa vaiheessa käytettävän leijupetireaktorin käyttölämpötila on noin 40 - 150 °C, edullisesti noin 60 - 120 °C, ja sen käyttöpaine on noin 100 - 700 psi ylipainetta (n. 0,69 - 4,83 MPa), edullisesti noin 250 - 550 psi (n. 1,72 - 3,79 MPa) ylipainetta. Leijuttavan kaasun nopeus on noin alueella 0,1 - 3,0 jalkaa (n. 0,03 - 0,91 m) sekunnissa, edullisesti noin 0,5 - 2,0 jalkaa (n. 0,15 - 0,19 m) sekunnissa. Vedyn ja alfa-olefiinin (-olefiinien) välinen moolisuhde leijupetireaktorissa on noin 0,005:1 - 0,2:1, sen ollessa mielellään noin 0,01:1 - 0,1:1.

Mikäli toivottavaa on valmistaa homopolymeeria, kuten polypropyleenia tai satunnaiskopolymeeria, kuten propyleenin ja etyleenin välistä satunnaiskopolymeeria, niin tällöin käytetään yhtä leijupetireaktoria. Iskulaatua olevien kopolymeerien tapauksessa tarvitaan toista leijupetireaktoria. Kaikissa tapauksissa reaktorit, eli silmukkareaktori, jossa ensimmäinen vaihe toteutetaan, toinen reaktori, eli leijupetireaktori, ja tarvittaessa kolmas reaktori, joka on myös leijupeti, toimivat jatkuvasti, samassa linjassa.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavilla esimerkeillä.

ESIMERKIT 1 - 6

Silmukkareaktori, joka käsittää vaipallisen osan lämmön poistamiseksi, täytetään nestemäisellä propyleenilla. Tähän reaktoriin laitetaan valmistettua katalyytin esiastetta, jolla on suunnilleen seuraava koostumus: $TiCl_4 \cdot 12MgCl_2 \cdot 2C_6H_5COOC_2H_5$. Katalyytin esiaste on lietteenä ja se johdetaan silmukkareaktoriin nestemäistä propyleeniä käyttäen. Nestemäisen propyleenin ja katalyytin esiasteen välinen painosuhde on 12500:1,2 (10417:1). Reaktoriin syötetään samanaikaisesti katalyytin esiasteen kanssa kokatalyyttiä, eli trietyylialumiinia, sekä selektiivisyyttä säätelevää ainetta, eli para-etoksietyylibentsoaattia, noin moolisuhteessa 3:1. Alumiinin ja titaanin välinen atomisuhde on 36. Silmukkareaktoriin syötetään samoin

vetyä niin, että vedyn ja nestemäisen propyleenin välinen moolisuhde on 0,002: 1. Silmukkareaktorissa vallitseva paine on 550 psi ylipainetta (n. 3,79 MPa); lämpötila on noin 55 °C; reaktorissa muodostuu 1300 paunaa (n. 589,7 kg) polypropyleenia katalyytin esiasteen yhtä paunaa (n. 0,454 kg) kohden. Virtausnopeus silmukkareaktorin läpi on noin 12500 paunaa (n. 5669,9 kg) katalyytistä ja nestemäisestä propyleenista muodostuvaa seosta tunnissa; viiveaika silmukkareaktorissa on 95 sekuntia.

Seosta kierrätetään jatkuvasti silmukkareaktorin läpi yhden puoliavoimen keskipakopumpun avulla, ja sitä poistetaan jatkuvasti silmukkareaktorista leijupetireaktoriin, jossa varsinainen polymeroituminen tapahtuu. Olosuhteet, joissa leijupetireaktori toimii, ovat suunnilleen seuraavat:

lämpötila: 67 °C;
paine: 490 psi ylipainetta (n. 3,34 MPa);
virtausnopeus: noin 12500 paunaa (n. 5669,9 kg) tunnissa katalyytistä ja nestemäisestä propyleenista muodostuvaa, silmukka reaktorista tulevaa seosta plus 8000 paunaa (n. 3628,7 kg) tunnissa propyleenia, jota syötetään suoraan leijupetireaktoriin;
leijuttavan kaasun nopeus: 0,8 jalkaa (n. 0,24 m) sekunnissa.

Myös vetyä syötetään leijupetireaktoriin niin, että vedyn ja propyleenin välinen moolisuhde on 0,02: 1.

Leijupetireaktoriin ei lisätä muuta katalyytin esiastetta, kokatalyyttiä eikä selektiivisyyttä säätelevää ainetta.

Esimerkki toistetaan ensimmäistä vaihetta lukuunottamatta. Tässä tapauksessa katalyytti ja propyleeni laitetaan suoraan leijupetireaktoriin.

Kaksi vaihetta käsittävä esimerkki ja yhden vaiheen käsittävä esimerkki toistetaan kahdesti.

Taulukossa esitetään seuraavat muuttujat ja tulokset:

1. Al/Ti-atomisuhde
2. Ksyleeniin liukenevat aineet: koska ei-kiteinen polypropyleeni liukenee ksyleeniin ja kiteinen, edullinen polypropyleeni ei liukene siihen, niin ksyleeniin liukenevien aineiden määrä osoittaa, miten paljon kiteistä polypropyleeniä muodostuu. Tämä arvo esitetään painoprosentteina polymeerin kokonaispainosta laskien. Arvo, joka on alle 6 %, on kaupallisesti toivottava.
3. Kokonaistuottavuus myös ensimmäistä vaihetta käyttäen esitetään tuhansina kilogrammoina polymeeria yhtä titaanikilogrammaa kohden. Tästä nähdään kaksivaiheisella, eli keksinnön mukaisella menetelmällä syntyneen polymeerin määrä.
4. Tuottavuus ilman ensimmäistä vaihetta esitetään samoin tuhansina kilogrammoina polymeeria yhtä titaanikilogrammaa kohden. Tästä nähdään tuottavuus vain leijupetireaktoria käyttäen.
5. Tuottavuuden prosentuaalinen paraneminen esittää neljännen palstan tuottavuuden paranemista prosentteina viidenteen palstaan verrattuna, eli esimerkkiä 1 verrataan esimerkkiin 2; esimerkkiä 3 esimerkkiin 4; ja esimerkkiä 5 esimerkkiin 6.

Huom: Taulukon tiedot osoittavat, että ensimmäisen vaiheen [vaihe (a)] käyttö johtaa katalyytin polymerointituottavuuden olennaiseen paranemiseen. Tämä parantunut tuottavuus osoittaa, että katalyytin aktiivisuus, stereospesifisyys, kineettinen heikkenemiskäyttäytyminen ja lämpöstabiilisuus ovat parantuneet.

TAULUKKO

Esim.	Al/Ti	ksyleeniin liukenevat aineet	katalyytin tuottavuus myös 1. vaihetta käyttäen	katalyytin tuottavuus ilman 1. vaihetta	katalyytin tuottavuuden paraneminen,%
1	36	3.4	690	-	24.3
2	36	3.4	-	555	-
3	35	3.7	740	-	25.9
4	35	3.7	-	588	-
5	31	2.8	625	-	37.4
6	31	2.8	-	455	-

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä nestemäisen alfa-olefiinin polymeroimiseksi yksinään tai yhdistettynä yhteen tai useampaan muuhun alfa-olefiiniin, jotka muut alfa-olefiinit ovat itse nestemäisiä tai nesteeseen liuotettuja, kunkin alfa-olefiinin käsittäessä 2 - 12 hiiliatomia, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää seuraavat vaiheet, jotka suoritetaan jatkuvatoimisesti, joista vaihe (a) toteutetaan nestefaasina ja vaihe (b) toteutetaan kaasufaasina:

(a) katalyytti, joka käsittää (i) katalyytin esiastetta, joka koostuu olennaisesti magnesiumista; titaanista; kloorista, bromista tai jodista; ja elektronin luovuttajasta sisäisenä luovuttajana; (ii) hiilivetyalumiinia olevaa kokatalyyttiä; (iii) selektiivisyyttä säätelevää ainetta ulkoisena luovuttajana, joka selektiivisyyttä säätelevä aine on eri kuin mainittu elektronin luovuttaja, sekä vetyä, sekoitetaan alfa-olefiiniin (-olefiineihin), alfa-olefiinin (-olefiinien) ja katalyytin esiasteen välisen painosuhteen ollessa vähintään noin 9000: 1, nestefaasireaktorissa siten, että viiveaika on noin 10 - 400 sekuntia, noin 20 - 100 °C:n lämpötilassa, jolloin alfa-olefiini(t) polymeroituvat osittain; sekä

(b) vaiheessa (a) saatu seos johdetaan vähintään yhteen kaasufaasireaktoriin noin alueella 40 - 150 °C olevassa lämpötilassa siten, että polymeroitumaton alfa-olefiini polymeroituu olennaisesti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi nestemäinen alfa-olefiini on nestemäistä propyleenia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleeniä liuotetaan nestemäiseen propyleeniin.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiinin ja titaanin välinen atomisuhde on noin alueella 10:1 - 200:1.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokatalyytin ja selektiivisyyttä säätelevän aineen välinen moolisuhde on noin alueella 0,1:1 - 100:1.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) alfa-olefiinin (-olefiinien) ja katalyytin esiasteen välinen painosuhde on noin 9000:1 - 50000:1; viiveaika on noin 40 - 200 sekuntia; ja lämpötila on noin 40 - 80 °C.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektronin luovuttaja on etyylibentsoaatti ja selektiivisyyttä säätelevä aine on para-etoksietyylibentsoaatti.

Patentkrav

1. Förfarande för polymerisation av en vätskeformig alfaolefin ensam eller i kombination med en eller flere andra alfaolefiner vilka själva är vätskeformiga eller är lösta i vätska, varvid varje alfaolefin har 2 - 12 kolatomer, k ä n n e t e c k n a t av att förfarande omfattar följande steg som utförs kontinuerligt och varav steg (a) utförs i vätskefas och steg (b) utförs i gasfas:

(a) man blandar en katalysator som omfattar (i) en katalysatorprekursor som består väsentligen av magnesium; titan; klor, brom eller jod; och en elektrondonor som inre donor; (ii) en samkatalysator av kolvätealuminium; (iii) ett selektivitetskontrollämne som yttre donor, vilket selektivitetskontrollämne är ett annat ämne än elektrondonorn; och väte med alfaolefinen (-olfinerna), varvid viktförhållandet mellan alfaolefin (-olefiner) och katalysatorprekursorn är minst ca 9000: 1, i en vätskefasreaktor under en residenstid om ca 10 - 400 sekunder vid en temperatur om ca 20 - 100 °C, varvid alfaolefinen (-olefinerna) polymeriseras partiellt; och

(b) man inför blandningen från steg (a) in i minst en gasfasreaktor vid en temperatur om ca 40 - 150 °C på sådant sätt, att den opolymeriserade alfaolefinen väsentligen polymeriseras.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att minst en vätskeformig alfaolefin är vätskeformig propylen.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att etylen löses i det vätskeformiga propylenet.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att atomförhållandet mellan aluminium och titan är inom området ca 10: 1 - 200: 1.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t av att molförhållandet mellan samkatalysator och och selektivitetskontrollämne är inom området ca 0,1:1 100:1.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att i steget (a) viktförhållandet mellan alfaolfin (-olefiner) och katalysatorprekursor är ca 9000:1 - 50000:1; residenstiden är ca 40-200 sekunder; och temperaturen är ca 40-80 °C.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att elektrondonorn är etylbensoat och selektivitetskontrollämnet är para-etoxietylbensoat.