

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) FI 952098 A7

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

(21)	Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application	952098
(51)	Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification C08F210/16 C08F 2/06	
(22)	Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date	02.05.1995
(23)	Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date	02.05.1995
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public	03.11.1996
(43)	Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date	13.06.2019

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Borealis A/S, Lungby Hovedgade 96, 2800 Lyngby, TANSKA, (DK)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hokkanen, Harri, Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)
2 •Salminen, Hannu, Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)
3 •Kallio, Kalle, Vanhakylä, SUOMI - FINLAND, (FI)
4 •Knuuttila, Hilikka, Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)
5 •Palmroos, Ari, Kerava, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Fortum Teknologia, Patenttipalvelu, PL 310, 06101 Porvoo

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

LLDPE-polymeerien valmistusmenetelmä

Förfarande för framställning av LLDPE-polymerer

Prosessi LLDPE polymeerien valmistamiseksi

- 5 Keksintö koskee prosessia eteenikopolymeerien valmistamiseksi, erikoisesti lineaaristen matalatiheyksisten polyeteenipolymeerien valmistamiseksi, joilla on kapea molekyylipainojakautuma ja kapea kompositiojakautuma.

- 10 Tunnettu tekniikka sisältää useita erilaisia prosesseja polyeteenin valmistamiseksi. Siten tyypillisiä prosesseja ovat kaasufaasireaktorit ja slurry-reaktorit. Viimeksimainitussa prosessissa polymerointi suoritetaan tyypillisesti reaktioväliaineessa tai liuottimessa, joka muodostuu isobutaanista, pentaanista, heksaanista tai jostain muusta tyydytetystä alifaattisesta hiilivedystä. Polymerointi suoritetaan usein Ziegler-Natta katalyytin läsnäollessa korotetussa lämpötilassa. Monomeerien lisäksi polymeroinnissa käytetään usein vetyä
- 15 modifiointiaineena saatujen polymeerien molekyylipainoon vaikuttamiseksi.

- LLDPE materiaalien valmistaminen tavanomaisilla Ziegler-Natta katalyyteillä on slurry-
prosessissa vaikeaa, koska polymeerin liukoisuus on liian korkea johtuen tavanomaisilla
Z-N katalyyteillä saatavasta leveästä molekyylipainojakautumasta ja komonomeerijakautu-
20 masta. Tämä rajoittaa voimakkaasti reaktorin käyttölämpötiloja ja siitä johtuen myös
katalyytin tuottavuutta. Liukoisuusrajoituksista johtuen LLDPE materiaaleja normaalisti tuotetaan kaupallisesti kaasufaasireaktoreissa ja liuosprosessilla.

- Viimeaikaisiin kehitystuloksiin olefiinipolymerointikatalyyttien alalla kuuluvat metallo-
- 25 seenikatalyytit, jotka käsittävät siirtymämetallien metalloseeniyhdisteitä yhdessä alumoksaaniyhdisteiden kanssa. Näitä katalyyttejä on ehdotettu käytettäväksi homogeenisina systeemeinä tai kiinnitettyinä kantajalle, esimerkiksi epäorgaanisille oksidikantajille. Siten nämä katalyytit käsittävät tyypillisesti prokatalyyttikomponenttina metalloseeniyhdisteen, esimerkiksi bis(syklopentadienyyli)titaanidialkyyli- tai bis(syklopentadienyyli)sirkonium-
- 30 alkyylin tai niiden kloridit, ja aktivaattoriyhdisteen, joka on tyypillisesti alumoksaani tai anioninen aktivaattori.

Näillä katalyyteillä on ominaisuus tuottaa polyeteeniä, jolla on paljon kapeampi molekyylipainojakautuma ja paljon homogeenisempi komonomeerin liittyminen, mikä merkitsee sitä,

että kaikissa polymeeriketjuissa on yhtäläinen määrä komonomeeriä ja se on jakautunut homogeenisesti. Sen vuoksi voisi odottaa, että niitä voitaisiin käyttää slurry-prosesseissa sellaisten polymeerien kuten LLDPE valmistukseen, joilla olisi suhteellisen kapea molekyylipainojakautuma ja kapea kompositiojakautuma.

5

Kuitenkin on havaittu, että standardissa slurry-prosessissa tarvitaan liian alhainen reaktorilämpötila johtuen polymeerin liukenemisesta laimentimeen alhaisen tiheyden tuotteiden valmistamiseksi. Tästä on seurauksena alhainen tuotantokapasiteetti ja pitkät ja kalliit siirtymävaiheet.

10

Ylikriittisten olosuhteiden käyttö vähentää polymeerin liukenemista laimentimeen sallien alhaisen tiheyden tuotteiden valmistuksen korkeammissa lämpötiloissa.

15

Vaikka operointi standardissa loop-prosessissa on osoittanut, että metalloseenikatalyyttien tuottavuus vähenee, kun reaktorin lämpötila kasvaa, on yllättäen havaittu, että kun lämpötilaa edelleen nostetaan käyttämällä ylikriittisiä olosuhteita katalyytin tuottavuutta voidaan parantaa. Sellaisia korkeita lämpötiloja voidaan käyttää vain yhdistyneenä ylikriittisiin olosuhteisiin johtuen edelläkuvatuista liukoisuusrajoituksista.

20

Korkeamman reaktorilämpötilan käyttö lisää myös komonomeerin reaktiivisuutta vähentäen siten tarvittavan komonomeerin määrää reaktorissa haluttuun tiheyteen pääsemiseksi verrattuna operoimiseen alemmissa lämpötiloissa.

25

Tuotetun polymeerin molekyylipaino alenee kun reaktorin lämpötilaa nostetaan. Tämä voitaisiin kompensoida käyttämällä korkeampaa eteenikonsentraatiota reaktorissa, mutta se saattaa aiheuttaa prosessiongelmia traditionaalisessa loop-reaktorissa kuplanmuodostuksen muodossa ja kavitaatiosta reaktorissa. Siksi ylikriittisten olosuhteiden käyttö (missä mitään faasinerottumista kaasun ja nesteen välillä ei esiinny) tarjoaa lisäetuna tuotetun molekyylipainon hallinnan eteenikonsentraatiolla. On havaittu, että jopa tavanomaisessa
30 slurry-prosessissa molekyylipainoa voidaan hallita tiettyyn määrään asti eteenikonsentraatiolla reaktorissa. Ylikriittisten olosuhteiden käyttö sallii paljon laajemman molekyylipainon säätöalueen.

Metalloseenikatalyyteillä valmistettujen tuotteiden erinomaisesta polymeerimorfologiasta yhdistyneenä polymeerin alhaiseen liukoisuuteen laimentimeen ja suhteellisen alhaiseen laimentimen tiheyteen, erikoisesti ylikriittisissä olosuhteissa, on tuloksena erittäin hyvät polymeerin laskeutumisominaisuudet ja siten tehokas reaktorin toiminta (eli laimenninvirta reaktoriin voidaan minimoida).

Yllämainituista eduista johtuen operointitehokkuutta voidaan drastisesti parantaa ajamalla propaanilaimenninta käyttävää reaktoria, erikoisesti ylikriittisissä olosuhteissa: korkea lämpötila merkitsee korkeampaa katalyytin tuottavuutta, parempaa komonomeerin reaktiivisuutta, nopeampia laatumuutoksia ja tehokasta käyttöä.

Siten keksinnön kohteena on prosessi eteenikopolymeerien, kuten keskitiheyden ja lineaarisen alhaisen tiheyden polyeteenin valmistamiseksi, polymeroimalla eteeniä ja pieni määrä C_3-C_8 alfaolefiineja hiukkasmuodossa slurry-reaktorissa eteeniä polymeroivan katalyytin läsnäollessa. Keksinnön mukainen prosessi on tunnettu siitä, että polymerointi suoritetaan propaanilaimentimessa ja että mainittu katalyytti on metalloseenikatalyytti, joka on aktivoitu alumoksaaniyhdisteellä.

Edullisesti polymerointi suoritetaan lämpötilassa ja paineessa, jotka ovat yläpuolella sen seoksen kriittisten lämpötila- ja painepisteiden, jonka muodostavat eteeni, komonomeeri, laimennin ja valinnaisesti vety.

Keksinnön mukaisella prosessilla on lukuisia etuja tunnetun tekniikan slurry-prosesseihin verrattuna. Käyttämällä metalloseenikatalyyttejä saavutetaan kapeampi molekyylipainojakautuma ja homogeenisempi komonomeerijakautuma, mikä on suotavaa LLDPE tuotteissa. Käyttämällä propaania laimentimena ja erikoisesti polymerointilämpötilaa ja painetta, jotka ovat reaktioseoksen kriittisiä pisteitä korkeampia, katalyytin aktiivisuutta voidaan yllättäen nostaa. Korkeista lämpötiloista johtuva molekyylipainoa alentava vaikutus voidaan eliminoida käyttämällä korkeita eteenikonsentraatioita, joka keksinnön mukaisesti ei aiheuta prosessointiongelmia, kuten kuplanmuodostusta. Edelleen molekyylipainoa voidaan hallita vaihtelemalla polymerointiin lisätyn vedyn määrää. Lisäksi halutut alhaiset tiheydet voidaan saavuttaa käyttämällä pienempiä määriä komonomeeria polymeroinnissa.

Keksinnön mukainen prosessi suoritetaan slurry-prosessilla käyttäen propaania reaktioväliaineena. Polymeroinnissa voidaan käyttää mitä tahansa reaktorityyppiä, mutta loop-reaktori on suositeltava. Katalyytti, propaani, eteeni ja komonomeeri sekä valinnaisesti vety syötetään jatkuvasti reaktoriin. Reaktioseosta sekoitetaan tai kierrätetään jatkuvasti reaktorin läpi, jolloin muodostuu polyeteenin ja hiilivedyn suspensio.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan lämpötila valitaan siten, että se on reaktioseoksen kriittisen lämpötilan yläpuolella, mutta tuotteen sulamis- tai pehmenemispisteen alapuolella. Siksi lämpötila valitaan väliltä 95-110 °C, edullisesti väliltä 96-105 °C.

Keksintö ei ole rajoitettu yhden reaktorin käyttöön. Polymeerin molekyylipainon kontrollia eteenikonsentraatiolla voidaan täysin käyttää hyväksi, kun operoidaan kahta tai useampaa reaktoria sarjassa tähdättäessä leveän MWD:n/bimodaalisten polymeerien valmistukseen. Tässä nimenomaisessa tapauksessa korkean molekyylipainon jae voidaan valmistaa käyttämällä hyvin korkeaa eteenikonsentraatiota yhdessä reaktorissa ja alhaisen molekyylipainon jae käyttämällä alhaista eteenipitoisuutta ja korkeaa vetypitoisuutta muissa reaktoreissa.

Polymeerien tiheyttä säädetään lisäämällä komonomeerejä polymerointiin. Sopivia komonomeerejä keksinnön mukaisesti ovat C₃-C₈ olefiinit, edullisesti buteeni tai 1-hekseeni. Sopiva komonomeerin määrä polymeroinnissa on hekseeni.

Katalyyttinä käytetään metalloseenityypistä katalyyttiä. Metalloseeniyhdisteenä on mahdollista käyttää mitä tahansa ja mitä tyyppiä tahansa olevaa metalloseeniyhdistettä. Siten sopivia metalloseeniyhdisteitä ovat metalloseeniyhdisteet, joilla on kaava (Cp)_mR_nMR'_oX_p, missä Cp on substituoimaton tai substituoitu ja/tai sulautunut homo- tai heterosyklopentadienyli, R on ryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia ja joka silloittaa kaksi C_p-rengasta, M on ryhmien 4A, 5A tai 6A (Hubbard) siirtymämetalli, R' on C₁-C₂ hydrokarbyyli- tai hydrokarboksiryhmä ja X on halogeeni, jolloin m on 1-3, n on 0 tai 1, o on 0-3, p on 0-3 ja summa m+n+p vastaa siirtymämetallin M hapetustilaa. Siirtymämetalli M on edullisesti sirkonium, hafnium tai titaani, kaikkein mieluummin sirkonium. Esimerkkejä sopivista metalloseeniyhdisteistä ovat mm. bis(n-butyylisyklopentadienyli)sirkoniumdikloridi ja bis(indenyli)sirkoniumdikloridi.

Yllä kuvatun katalyyttikomponentin polymerointiaktiivisuutta voidaan lisätä tunnetuilla aktivaattorikomponenteilla, kuten alumoksaaniyhdisteillä. Eräs menetelmä on lisätä alumoksaaniyhdiste metalloseenia sisältävään katalyyttiyhdisteeseen. Siinä tapauksessa alumoksaania lisätään edullisesti imeytysmenetelmällä, jossa alumoksaanin liuos imeytetään katalyyttikomponenttiin. Sellaisen liuoksen määrä ei mielellään ole suurempi kuin sen katalyytin vapaa huokoskokonaistilavuus, joka jo sisältää metalloseeniyhdisteen. Imeytyksen jälkeen liuotin voidaan poistaa esimerkiksi haihduttamalla. Toinen menetelmä aktivaattoriyhdisteiden lisäämiseksi on lisätä se suoraan polymerointireaktoriin yhdessä metalloseenia sisältävän katalyyttikomponentin kanssa.

10

Sopivia aktivaattoreita ovat esimerkiksi alumoksaaniyhdisteet, joilla on kaava $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$ tai $(-Al(R)-O)_m$, missä n on 1-40, m on 3-40 ja R on C_1-C_8 alkyyliryhmä. Edullisesti R on metyyliiryhmä.

15 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä tuki- tai kantajamateriaali voi olla mikä tahansa huokoinen inertti tukiaine, kuten epäorgaaninen oksidi tai suola. Käytännössä käytetty tukiaine on edullisesti hienorakeinen epäorgaaninen oksidi kuten Periodisen taulukon (Hubbard) ryhmiin 2(A), 3(B) tai 4 kuuluvan alkuaineen epäorgaaninen oksidi, mieluiten silika, alumina tai niiden seos tai johdannainen. Muita epäorgaanisia oksideja, joita voidaan käyttää yksinään tai yhdessä silikan, aluminan tai silika-aluminan kanssa ovat
20 magnesiumoksidi, titaanioksidi, sirkoniumoksidi, alumiinifosfaatti jne.

Menetelmässä käytettävä tukiaine on mieluummin kuiva. Yleensä metallioksidikantajat voivat sisältää myös pintahydroksyyli ryhmiä, jotka voivat reagoida metalloseenin tai
25 alumoksaanin kanssa. Siksi kantoaine voi olla dehydrattu tai dehydroksyloitu ennen käyttöä. Sellainen käsittely voi olla joko terminen käsittely tai reaktio kantajan pintahydroksyyli ryhmien ja sen kanssa kontaktissa olevan reagenssin välillä.

Suosittelavia keksinnön mukaisesti käytettäviä tukimateriaaleja ovat huokoiset silika- tai
30 aluminakantoaineet. Huokostilavuus ei ole kriittinen ja sitä voidaan vaihdella laajoissa rajoissa, mutta normaalisti kaupallisissa tukimateriaaleissa huokostilavuus on likimain 0,9-3,5 ml/g.

Keksintöä havainnollistetaan edelleen oheisilla esimerkeillä, missä metalloseenikatalyyttejä käytettiin polymeereissä ylikriittisissä ja alikriittisissä olosuhteissa.

Katalyytin valmistus

5

26,78 kg silikaa, jota oli kalsinoitu 600 °C:ssa 4 tuntia pantiin 150 dm³ reaktoriin, joka oli varustettu tehokkaalla sekoittimella. Kompleksiliuos, joka sisälsi MAO ja metalloseenia valmistettiin seuraavasti: 295 g bis(n-butylyli-syklopendienyyli)sirkoniumdikloridia liuotettiin 6,5 kg:aan kuivattua ja deoksygenoitua tolueenia. Tähän metalloseeniliuokseen
10 lisättiin ja sekoitettiin 29,1 kg MAO:n 30-prosenttista tolueeniliuosta. Liuos, joka sisälsi MAO ja metalloseenia lisättiin sitten silikaan ja lisäyksen jälkeen sekoittamasta jatkettiin kaksi tuntia ennenkuin tolueenin haihdutus aloitettiin. Lopullisen katalyytin Al- ja Zr-pitoisuudet olivat 8,8 p-% ja 0,12 p-%. Lopullisen katalyytin tolueenipitoisuus oli 2,4 p-%.

15

Polymeroinnit

Polymerointi suoritettiin 2 dm³ ruostumatonta terästä olevassa reaktorissa, joka oli varustettu potkurisekoittajalla. Reaktoriin lisättiin 1 dm³ kuivattua ja deoksygenoitua
20 propaania huoneenlämpötilassa. Katalyytin lisäyksen jälkeen reaktori kuumennettiin haluttuun lämpötilaan. Sitten eteeni ja hekseeni ja valinnaisesti vetyä syötettiin samanaikaisesti reaktoriin. Monomeerin ja vedyn osapaineet pidettiin syöttämällä reaktoriin jatkuvasti eteeniä. Tunnin kuluttua polymerointi pysäytettiin nopeasti päästämällä eteeni pois ja jäähdyttämällä reaktori.

25

Esimerkki 1 (vertailu)

oil 2.000000

Polymeroinnissa käytettiin 105 mg Esimerkin 1 katalyyttiä. Polymerointilämpötila oli 70 °C ja eteenin osapaine 10 bar. Polymerointiin lisättiin 60 ml hekseeniä. Tunnin kuluttua
30 saatiin 147 g eteeni-hekseenikopolymeeriä. Polymeerin molekyyllipaino oli 100.000 ja molekyyllipainojakautuma 2,65 määritettynä GPC:llä. Kopolymeerin tiheys oli 930,8 kg/m³. Polymeerin hekseenipitoisuus oli 2,5 p-% (FTIR).

Esimerkki 2

Polymerointi suoritettiin edelläolevalla tavalla käyttäen katalyyttia 205 mg ja 96 C-asteen polymerointilämpötilaa. Eteenin osapaine oli 5 bar ja hekseeniä käytettiin 30 ml. Saatiin 379 g eteeni-hekseenikopolymeeria, jonka molekyylipaino oli 110.000 ja MWD 2,50. Polymeerin tiheys oli 925,1 kg/m³ ja hekseenipitoisuus polymeerissa oli 3,55 p-% määritettynä FTIR:llä.

Esimerkki 3

Polymerointi suoritettiin kuten esimerkissä 1, mutta katalyyttia käytettiin 95 mg ja polymerointilämpötila nostettiin 80 C-asteeseen. Saatiin 88 g eteeni-hekseenikopolymeeria. Polymeerin tiheys oli 927,7 kg/m³ ja polymeerin hekseenipitoisuus oli 2,9 p-% määritettynä FTIR:llä.

Esimerkkejä on havainnollistettu seuraavassa taulukossa:

Koe	Lämpö-tila °C	C ₂ -paine bar	Hek-seeni ml	Aktiivi-suus kgPE/g/h	Molek.-paino g/mol	M _w /M _n	Tiheys kg/m ³
1 vert.	70	10	60	1.40	100000	2.65	930.8
2	80	10	60	0.93	n.a.	n.a.	925.5
3	96	5	30	1.85	110000	2.5	925.1

Patenttivaatimukset

1. Prosessi eteenikopolymeerien valmistamiseksi polymeroimalla eteeniä ja pieni määrä C_3-C_8 alfaolefiineja hiukkasmuodossa slurry-reaktorissa eteeniä polymeroivan katalyytin
 5 läsnäollessa, **tunnettu siitä, että** polymerointi suoritetaan propaanilaimentimessa 80-110 °C:een lämpötilassa ja että mainittu katalyytti on alumoksaaniyhdisteellä aktivoitu metalloseenikatalyytti.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** mainittu katalyytti on
 10 muodostettu metalloseenista, jolla on kaava $(Cp)_mR_nMR'_oX_p$, missä Cp on substituoimaton tai substituoitu ja/tai sulautunut homo- tai heterosyklopentadienyyl, R on ryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia ja joka silloittaa kaksi C_p -rengasta, M on ryhmien 4A, 5A tai 6A (Hubbard) siirtymämetalli, R' on C_1-C_2 hydrokarbyyli- tai hydrokarboksiryhmä ja X on halogeeni, jolloin m on 1-3, n on 0 tai 1, o on 0-3, p on 0-3 ja summa $n+o+p$ vastaa
 15 siirtymetallin M hapetustilaa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** M on sirkonium tai hafnium tai titaani.
4. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** mainittu metalloseeniyhdiste on bis(n-butyylisyklopentadienyyl)sirkoniumdikloridi tai bis(indenyyl)-sirkoniumdikloridi.
5. Patenttivaatimuksien 1-4 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** katalyytti on aktivoitu
 25 alumoksaaniyhdisteellä, jolla on kaava $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$ tai $(-Al(R)-O)_m$, missä n on 1-40, m on 3-40 ja R on C_1-C_8 alkyyliryhmä.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** mainittu katalyytti on tuettu huokoiselle orgaaniselle tai epäorgaaniselle kantajamateriaalille.
7. Patenttivaatimuksien 1-6 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** polymerointi suoritetaan lämpötilassa ja paineessa, joka on yläpuolella sen seoksen kriittisten lämpötila- ja painepisteiden, jonka muodostavat eteeni, komonomeeri, laimennin ja valinnaisesti vety,

10⁹

mutta alapuolella polymeerin pehmenemispisteen.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** polymeerilla on alhainen tiheys 910-928 kg/m³.

5

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** polymerointi suoritetaan lämpötilassa 95-110 °C ja paineessa yli 50 bar.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** polymeerituotteen M_w/M_n on 2-3.

10

PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO

TUTKIMUSRAPORTTI

[illegible]

