

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 932803 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **932803**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 10/00
C08F 2/34
C08F 4/654**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.06.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.06.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.12.1993**

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

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

18.06.1992 IT 92001496 18.06.1992 IT 92001499

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Montell technology Company bv, Hoeksteen 66, 2132 MS Hoofddorp, ALANKOMAAT, (NL)
2 • Montell North America Inc., 2801 Centerville Road, Wilmington, DE 19808, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Govoni, Gabriele, Renazzo, ITALIA, (IT)
2 • Rinaldi, Roberto, Mantova, ITALIA, (IT)
3 • Covezzi, Massimo, Ferrara, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä ja laite olefiinien kaasufaasi polymerointia varten
Förfarande och apparat för gasfas polymerisation av olefiner

Menetelmä ja laite olefiinien kaasufaasi polymerointia varten

Tämä keksintö koskee kaasufaasimenetelmää polymeerien tai kopolymeerien valmistamiseksi olefiineista $\text{CH}_2=\text{CHR}$, missä R on vety tai alkyyliradikaali joka sisältää 1 - 12 hiiliatomia, joka menetelmä suoritetaan ainakin kahdessa leijutetussa tai mekaanisesti sekoitetussa kaasufaasipetireaktorissa, jotka toimivat erilaisissa reaktioolosuhteissa, ja menetelmä käsittää polymeerin kierrätyksen reaktoreiden välillä.

Edullisen suoritusmuodon mukaisesti tämä keksintö koskee myös jatkuvatoimista kaasufaasimenetelmää leveän moolimassajakautuman (MWD) polymeerien tai kopolymeerien valmistamiseksi mainituista olefiineista $\text{CH}_2=\text{CHR}$, suoritettuna ainakin kahdessa leijutetussa tai mekaanisesti sekoitetussa kaasufaasipetireaktorissa jotka toimivat reaktio-olosuhteissa jotka eroavat toisistaan ainakin moolimassan säätöaineiden pitoisuuden osalta, ja menetelmä käsittää polymeerin kierrättämisen reaktorien välillä sekä edelleen polymeerin pakkaamisen ja pesun sopivalla kaasulla ainakin yhden reaktorin ulostulossa.

Olefiinien valmistusteknologiat jotka perustuvat monivaiheisiin tai useita reaktoreita käsittäviin menetelmiin, joissa eri reaktorit voivat toimia jatkuvasti erilaisissa polymerointiolosuhteissa, ovat erityisen mielenkiinnon kohteina teollisuudessa. Mahdollisuus vaihdella itsenäisesti kussakin vaiheessa/reaktorissa prosessiparametreja kuten lämpötilaa, painetta, katalyytin luonnetta, monomeerien tyyppiä ja pitoisuutta, vedyn tai muiden moolimassan säätöaineiden pitoisuutta, mahdollistaa paljon suuremman joustavuuden lopputuotteen koostumuksen ja ominaisuuksien säätämisessä kuin yksivaiheisissa menetelmissä.

Erityisesti monivaihemenetelmiä voidaan käyttää polyolefiinien moolimassajakautuman (MWD) säätämiseen. MWD vaikuttaa sekä reologiseen käyttäytymiseen ja sen vuoksi sulan työstettävyyteen, että lopullisiin mekaani-
5 siin ominaisuuksiin, ja se on eteenin (ko)polymeerien erityisen tärkeä ominaisuus. Leveän MWD:n polyolefiineilla on sen vuoksi paremmin tasapainottuneet työstettävyyys ja mekaaniset ominaisuudet kuin polymeereillä joilla on kapeampi MWD. Polyolefiinit joilla on leveä MWD yhdistettynä
10 suhteellisen korkeisiin keskimääräisiin moolimassoihin, ovat erityisen edullisia suurinopeuksisessa ekstruusio-työstössä ja puhallusmuovauksessa, olosuhteissa joissa kapeat MWD:t saattavat johtaa sulan murtumiseen.

On tunnettua, että leveitä MWD:tä voidaan saada
15 aikaan monivaihemenetelmillä jotka perustuvat moolimassoiltaan erilaisten polymeerifraktioiden valmistamiseen eri vaiheissa, eli muodostamalla katalyyttipartikkeleille peräkkäin pituudeltaan erilaisia makromolekyylejä. Kussakin vaiheessa saavutettavan moolimassan säätäminen voidaan
20 suorittaa erilaisilla menetelmillä, esimerkiksi valitsemalla polymerointiolosuhteet tai katalyyttijärjestelmä kussakin vaiheessa sopivasti, tai käyttämällä moolimassan säätöainetta. Säätäminen vedyllä on edullinen menetelmä toimittaessa joko neste- tai kaasufaasissa.

25 Matalan ja korkean moolimassan osuuksien suhteellisia määriä kontrolloidaan viipymäajoilla tai monomeeripitoisuudella eri vaiheissa, ja ne määräävät lopputuotteen keskimääräisen moolimassan ja MWD:n leveyden.

30 Eteenin polymeerien tapauksessa moolimassajakautuman leveys ilmoitetaan yleisesti käyttäen sulavirtaussuhdetta F/E, joka on painolla 21,6 kg mitatun sulaindeksin (sulaindeksi F) suhde painolla 2,16 mitattuun sulaindeksiin (sulaindeksi E). Sulaindeksimittaukset suoritetaan 190 °C:ssa menetelmän ASTM D-1238 mukaan. Tyypillisesti

sulaindeksiä E käytetään keskimääräisen moolimassan ilmaisevana arvona.

Menetelmät jotka käsittävät useampia kuin yhden reaktorin sarjassa leveän MWD:n polyolefiinien valmistamiseksi, ovat tunnettuja, sekä polymeroinneissa jotka suoritetaan nestefaasissa (liuotin tai nestemäinen monomeeri) että kaasufaasipolymeroinneissa.

Ongelma, joka kohdataan tyypillisesti tämän tyyppisissä menetelmissä, on se, että saadaan riittämättömän homogeenisia tuotteita, erityisesti erittäin leveän moolimassajakautumien tapauksessa. Rajoittunut homogeenisyys johtaa tiettyihin haittapuoliin työstön aikana johtuen jokaisessa yksittäisessä polymeeripartikkelissa olevien matalan moolimassan ja korkean moolimassan polymeerifraktioiden erilaisesta reologisesta käyttäytymisestä. Epähomogeeniset materiaalit ovat ilmeisiä työstön aikana kun eri reaktoreissa valmistetut moolimassat poikkeavat paljon toisistaan, eli kun käytetään menetelmää erittäin leveiden moolimassajakautumien tuottamiseksi.

Homogeenisuusaste vaikuttaa polymeerin ominaisuuksiin ja lopullisen tuotteen mahdollisiin sovellusalueisiin. Erityisen kriittinen on puhallusmuovausmenetelmissä ja ohuiden kalvojen valmistuksessa käytettävän materiaalin homogeenisuus, jolloin jopa pienten määrien epähomogeenista materiaalia läsnä olo ilmenee sulamattomina partikkeleina.

Itse asiassa on huomattava, että olefiinien polymeeroinnissa joka suoritetaan käyttäen Ziegler-Natta-tyyppisiä katalyyttejä, on varsinainen paikka, jossa reaktio tapahtuu, katalyyttirae jolle polymeeri kasvaa; kutakin katalyyttiraeetta voidaan pitää mikroreaktorina ja reaktorin ainoa tarkoitus tavanomaisessa mielessä on tuottaa riittävä aineen- ja lämmönsiirto. Rajoitettu lukumäärä reaktiovaiheita sarjassa, kunkin vaiheen ollessa erilaisessa koostumuksessa erilaisten makromolekyylisetjujen

tuottamiseksi, ei mahdollista riittävän homogeenisuuden saavuttamista kunkin rakeen taolla, koska itse rae sisältää selvästi erottuvia osia polymeereistä joilla on erilaiset koostumukset.

5 Yhtä mahdollista lähestymistapaa tähän ongelmaan on ehdotettu US-patenttijulkaisussa 4 098 974. Tämä patenttijulkaisu kuvaa olefiinien polymerointimenetelmää suspensiossa, tarkoituksena tuottaa HDPE:tä, inerttien hiiliveytyliuotinten läsnä ollessa, suoritettuna kahdessa reaktorissa jotka toimivat erilaisissa vetypitoisuuksissa, missä
10 yhdestä reaktorista lähtevä slurry kierrätetään toiseen reaktoriin, kaasutusputken läpi vedyn kaasuttamiseksi pois. Tämä johtaa sellaisten polymeerien saamiseen, joilla on homogeenisempi moolimassoiltaan erilaisten fraktioiden
15 jakautuma kuin polymeereillä, jotka on saatu sarjassa olevista reaktoreista.

Käytetty kierrätysuhde on korkea. Itse asiassa kierrätyslinjasta poistetaan sellainen määrä suspensiota, joka on välillä $1/3 - 1/15$, edullisesti välillä $1/7 - 1/12$,
20 kierrätetystä määrästä. Tämä vastaa kierrätyksen virtausnopeuden suhdetta purkulinjan virtausnopeuteen (kierrätysuhde) välillä $3 - 15$, edullisesti välillä $7 - 12$.

Tällaiset korkeat kierrätysuhdeet muodostavat huomattavan kuormituksen menetelmälle, koska joka kierrätyskellä slurry on komprimoitava uudelleen kaasutusaineesta reaktiopaineeseen. Vastaavat uudelleenpuristukset tapahtuvat kaasutusoperaatiosta tuleville kaasuille.

Lisäksi, saavutettujen polymeerien MWD ei ole kovin leveä, mikä johtuu ainakin osittain siitä seikasta että, holimatta toimintatavasta, tietty määrä vetyä pysyy aina liuenneena liuottimeen, siten tehden vaikeammaksi erittäin erilaisten moolimassojen aikaan saamisen eri reaktoreissa.

On tunnettua, että korkean moolimassan polymeerin
35 modifiointi korkeammilla komonomeereillä antaa valmiste-

tuille kappaleille paremmat mekaaniset ominaisuudet. Jotta tällaisia tuotteita saataisiin aikaan, vaaditaan raskaiden komonomeerien läsnä oloa reaktorissa, joka toimii ilman vetyä tai erittäin pienten vetymäärien läsnä ollessa. Kos-
5 ka tällaiset komonomeerit pysyvät liuenneina liuottimeen, päätyvät ne väistämättä myös reaktoriin, jossa vetypitoisuus on suuri. Tämän vuoksi tuotteita, jotka on modifioitu kuten edellä kuvattiin, ei voida tuottaa US-patenttijulkaisussa 4 098 974 kuvatulla menetelmällä.

10 Menetelmää, joka käsittää kaksi leijupetikaasufaasireaktoria joiden välillä pidetään yllä merkittävää polymeerin kierrätystä ruuvikuljettimien avulla, on kuvattu IT-patenttijulkaisussa 690 208. Tällainen menetelmä on tarkoitettu sellaisten polymeeriketjujen saamiseksi, jotka
15 sisältävät propeeniyksikkölohkoja jotka vuorottelevat eteeniyksikkölohkojen kanssa, tai propeeniyksikkölohkoja jotka vuorottelevat satunnaisten eteeni-propeenikopolymeerilohkojen kanssa, siirtämällä jatkuvasti polymeeriä eri reaktoreiden, joissa polymeroidaan erilaisia olefiineja,
20 välillä. On tunnettua, että tällaisessa menetelmässä ei muodostu lohkokopolymeeriä, vaan pikemminkin muodostuu mekaanista seosta polypropeenista ja polyeteenistä tai eteeni/propeeni-kopolymeeristä.

Mainitussa menetelmässä käytetty kierrätysuhde on
25 erittäin korkea, noin 57/1, ja siinä vaadittaisiin, mikäli sitä käytettäisiin moderneissa kaasufaasimenetelmissä, joissa käytetään katalyyttejä joille on ominaista suuret tuottavuudet, erittäin suuria virtausmääriä samoin kuin
30 valtavien kaasumäärien talteen ottamista ja kierrättämistä, mitä ei voida soveltaa teollisessa käytännössä.

Siirtojärjestelmään ruuvikuljettimien avulla liittyy vakavia mekaanisia ongelmia liittyen koko ajan reagoivan jauheen kuljettamiseen, ja siinä tarvittaisiin, mikäli sitä käytettäisiin moderneissa kaasufaasimenetelmissä käyttäen katalyyttejä joille on ominaista suuri
35

tuottavuus, erittäin suuria virtausmääriä samoin kuin val-
 tavien kaasumäärien talteen ottamista ja kierrättämistä,
 mitä ei voida soveltaa teollisessa käytännössä. Primaari-
 nen tarve välttää eri monomeerien siirtymistä reaktorista
 5 toiseen vaatisi monimutkaisia pysäytyskeinoja ja pesuja
 huomattavilla määrillä inerttiä kaasua, jonka talteen ot-
 taminen ja kierrättäminen tuottaisi teknillisiä vaikeuksia
 ja soveltamista estävät kustannukset.

Lisäksi kaasufaasipolymerointimenetelmissä vaadi-
 10 taan, että katalyytti kykenee tuottamaan polymeeriä sel-
 laisten partikkeleiden muodossa, joilla on säädettävissä
 oleva morfologia ja suuri tilavuuspaino, ja että polyme-
 rointiolosuhteet ovat sellaiset, että ne sallivat lämmön-
 siirron tehokkaan hallinnan reaktion aikana jotta välttyt-
 15 täisiin reaktorin seinämien likaantumiselta ja/tai agglo-
 meraattien muodostumiselta tai muilta haittapuolilta jotka
 saattaisivat seisauttaa laitoksen ajon.

Nämä vaatimukset ovat vielä voimakkaammat kun kaa-
 sufaasimenetelmä käsittää polymeerin kierrättämisen reak-
 20 torien välillä.

Nyt on havaittu, että on mahdollista valmistaa ole-
 fiinien $\text{CH}_2=\text{CHR}$ polymeerejä tai kopolymeerejä, joilla on
 erittäin homogeeninen koostumus, kaasufaasissa (ko)polyme-
 rointimenetelmässä joka suoritetaan kahdessa tai useammas-
 25 sa leijutetussa tai mekaanisesti sekoitetussa petireakto-
 rissa jotka toimivat erilaisissa reaktio-olosuhteissa,
 suorittamalla polymeerin kierrätys reaktoreiden välillä
 suhteellisen alhaisilla kierrätysosuhteilla; polymeerillä
 joka muodostaa leijutetun pedin tai jota kierrätetään, on
 30 tilavuuspaino joka on suurempi kuin $0,35 \text{ g/cm}^3$.

Tämä keksintö on esitetty viitaten liitteenä ole-
 viin piirroksiin, jotka on annettu ainoastaan kuvauksen
 vuoksi, eikä rajoittamaan tätä keksintöä, joissa piirroks-
 sissa:

Kuvio 1 on virtauskaavio joka esittää tämän keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäistä suoritusmuotoa;

kuvio 2 on virtauskaavio joka esittää tämän keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäistä suoritusmuotoa;

5 kuvio 3 esittää laitteistoa tämän keksinnön mukaisen menetelmän edullisen suoritusmuodon suorittamiseksi; ja

10 kuvio 4 esittää toista laitteistoa tämän keksinnön mukaisen menetelmän edullisen suoritusmuodon suorittamiseksi.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä olefiineja $\text{CH}_2=\text{CHR}$, missä R on vety tai alkyyliradikaali jossa on 1 - 12 hiiliatomia, polymeroidaan kaasufaasissa sellaisen katalyytin läsnä ollessa, joka koostuu kiinteään katalyyttikomponentin joka sisältää titaaniyhdistettä jossa on ainakin yksi Ti-Halogeenisidos, aktiivisessa muodossa olevalla magnesiumdihalogenidikantaja-aineella, reaktiotuotteesta Al-alkyyliyhdisteen kanssa, toimien ainakin kahdes-
 15 sa keskenään yhteydessä olevassa leijutetussa tai mekaanisesti sekoitetussa petireaktorissa, joissa on erilaiset reaktio-olosuhteet. Menetelmälle on luonteenomaista, että siinä reaktorissa, johon katalyytti syötetään (ensimmäinen reaktori), muodostuva polymeeri siirretään toiseen reaktoriin, jossa muodostuva polymeeri kierrätetään takaisin
 20 ensimmäiseen reaktoriin käyttäen kierrätysvirtauksen ja purkuvirtauksen välisen suhteen arvona arvoa väliltä 2 - 6 ja että katalyytti kykenee saamaan aikaan polymeeriä jolla on tilavuuspaino kaatamalla (mitattu standardin DIN-53194 mukaan) ainakin $0,35 \text{ g/cm}^3$.

30 Esimerkki titaanikatalyytistä joka on käyttökelpoinen tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä on reaktiotuote seuraavista:

1) kiinteä komponentti joka sisältää titaaniyhdistettä joka sisältää ainakin yhden Ti-halogeenisidoksen,
 35 aktiivisessa muodossa olevilla magnesiumhalogenidikantaja-

aineilla. Aktiivisessa muodossa olevalle magnesiumhalogenidille, joka on edullisesti $MgCl_2$, on tunnusomainen röntgenspektri, jossa voimakkain diffraktioviiva, joka näkyy ei-aktiivisen halogenidin spektrissä, on pienentynyt intensiteetiltään ja korvautunut halolla jonka intensiteettimaksimi on siirtynyt kohti pienempiä diffraktiokulmia kuin voimakkaimmalla viivalla, tai tämä viiva näkyy enemmän leventyneenä. Kiinteä komponentti voi sisältää myös elektronidonoriyhdistettä (sisäinen donori),

2) alkyylialumiiniyhdiste, valinnaisesti elektronidonoriyhdisteen läsnä ollessa (ulkoinen donori).

Titaaniyhdisteitä jotka ovat sopivia kiinteän komponentin (1) valmistamiseen, ovat halogenidit, kuten $TiCl_3$ tai edullisesti $TiCl_4$, sekä alkoksidit kuten esimerkiksi triklooributoksi- tai trikloorifenoksititaani. Valinnaisesti kiinteä komponentti (1) voi olla myös orgaanisilla tai epäorgaanisilla inerteillä kantaja-aineilla, kuten esimerkiksi SiO_2 :lla, Al_2O_3 :lla tai näiden seoksella.

Yleisesti käytetään sisäistä elektronidonoriyhdistettä ja ulkoista elektronidonoriyhdistettä kun halutaan valmistaa stereosäännöllisiä polymeerejä, kuten polypropeneja jolla on korkea isotaktisuusindeksi.

Kontrolloidun morfologian katalyytit ovat erityisen edullisia tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä. Esimerkkejä pallon muotoisista kiinteistä komponenteista jotka sopivat mainittujen katalyyttien valmistamiseen, on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 399 054 ja EP-hakemuskulkaisussa 344 755, joiden kuvaus sisällytetään tähän viitteenä. Komponentteja ja katalyyttejä jotka on saatu kantaja-aineista joilla on muu säännöllinen geometrinen muoto kuin pallomainen muoto, voidaan myös käyttää, kuten niitä jotka on kuvattu EP-hakemuskulkaisussa 449 673.

Muita esimerkkejä käyttökelpoisista kiinteistä komponenteista on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 4 748 272 ja 4 302 566. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä

käyttökelpoisten komponenttien joukkoon luetaan myös ne joita on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 4 472 520 ja 4 218 339.

5 Edullisesti kiinteä komponentti on pallomaisten tai palloa muistuttavien partikkeleiden muodossa, joiden koko on välillä 10 - 120 μm ja sillä voidaan saada aikaan polymeerejä joilla on sellainen partikkelikokojakautuma, että alle 10 paino-%:lla partikkeleista halkaisija on pienempi kuin 200 μm ja yli 80 paino-%:lla samoista partikkeleista
10 halkaisija on suurempi kuin 500 μm .

Esimerkkejä käyttökelpoisista katalyyteistä joilla pystytään saamaan aikaan polymeerejä, joilla on edellä esitetyt tilavuuspaino- ja partikkelikokojakautumaominaisuudet, on kuvattu IT-hakemusjulkaisuissa MI-92-A-000194
15 ja MI-92-A-000195, joiden kuvaus sisällytetään tähän viitteenä. Niissä kuvatut katalyytit on valmistettu esikontakttoimalla kiinteitä katalyyttikomponentteja ja Al-alkyyliyhdistettä ilman monomeerin läsnä oloa, ja sen jälkeen niitä käytetään esipolymerointivaiheessa. Saatu esipolymeeri syötetään kaasufaasipolymerointireaktoriin. Yleensä
20 esipolymeerin tilavuuspaino on vähintään 0,30 g/cm^3 ja koko välillä 10 - 3000 μm .

Katalyyttikomponenttien esikontakti tapahtuu lämpötiloissa jotka ovat alempia kuin noin 60 °C, edullisesti
25 alueella noin 0 - 60 °C, ja olennaiselta osin olefiinin poissa ollessa, missä olennaiselta osin tarkoittaa sitä, että pieniä määriä olefiinia voi olla läsnä. Näin valmistettua katalyyttiä käytetään yhden tai useamman olefiinin $\text{CH}_2=\text{CHR}$ esipolymeroinnissa, missä R on vety tai alkyyli
30 jossa on 1 - 12 hiiliatomia, määränä joka on alueella 0,5 g/g katalyyttiä - 10 paino-% katalyytin lopullisesta saannosta. Kun esipolymerointi suoritetaan käyttäen yhtä tai useampaa muuta olefiinia kuin eteeniä, suoritetaan menetelmä käyttäen katalyyttiä joka sisältää sisäistä donoria ja valinnaisesti myös ulkoista donoria, jotta muo-
35

dostuiksi polymeeriä, jonka ksyleeniin liukenematon osuus on suurempi kuin 60 paino-%.

5 Ksyleeniin liukenematon osuus määritetään liuottamalla 2 g polymeeriä 250 cm³:iin ksyleeniä 135 °C:ssa ja sekoittamalla järjestelmää. 20 minuutin kuluttua liuoksen annetaan jäähtyä 25 °C:een. 30 minuutin kuluttua saostunut materiaali suodatetaan; liuos haihdutetaan typpivirrassa ja jäännös kuivataan 80 °C:ssa. Tällä tavoin lasketaan ksyleeniin ympäristön lämpötilassa liukenevan polymeerin 10 prosenttiosuus ja siten myös liukenemattoman osan prosenttiosuus.

Edullisen suunnitelman mukaan tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään kahta tai useampaa leijutettua tai mekaanisesti sekoitettua kaasufaasipetireaktoria tai reaktorivaihetta, joissa kaasufaasissa pidetään 15 C₂₋₅-alkaania moolipitoisuudessa joka on suurempi kuin 20 % ja korkeintaan 90 % suhteessa kaasujen kokonaismäärään. Edullisesti tämä alkaani on propaania.

20 Tämän keksinnön mukaisen menetelmän erästä suoritustuotoa on kuvattu kuvan 1 yksinkertaistetussa virtauskaaviossa. Viitenumero 1 esittää laitteistojärjestelmää jossa tapahtuu katalyyttijärjestelmän valmistaminen ja saadun kiinteän katalyytin tai esipolymeerin erottaminen. Katalyytti (tai esipolymeeri) syötetään siirtoputken 2 25 kautta kaasufaasireaktoriin 3. Kuten nuoli 4 esittää, tuore kaasusyöttö (monomeeri/t ja valinnaisesti vety ja inertti kaasu) syötetään reaktoriin 3 kaasun kierrätyslinjan 5 kautta. Siirtolinjan 6 avulla reaktorista 3 purkautunut ja kammioon 7 pakkautunut polymeeri siirretään kiinteä-kaasuerottimeen 8 ja se syötetään lukkosuppilon 9 30 kautta kaasufaasireaktoriin 10. Reaktoriin 10 syötetään tuoreita monomeerejä (mahdollisesti erilaisia kuin kohdassa 4 syötetyt) ja valinnaisesti vetyä ja inerttiä kaasua, kuten nuoli 11 esittää. Reaktorista 10 kierrätettävä polymeeri 35 puretaan pakkauskammion 12 kautta. Linjan 13 kautta

polymeeri saapuu kiinteä-kaasuerottimeen 14 ja lukkosuppilon 15 kautta se tuodaan reaktoriin 3. Prosessin tuote on helppoa purkaa erottimesta 8 (tai vaihtoehtoisesti erottimesta 14) purkulinjan 16 kautta. Reaktorien tilavuudet
5 voivat olla samat tai erilaiset.

Käytettävä tekniikka käsittää polymeerin jatkuvan purkamisen vastaanottajaan (erottimet 8 ja 14) joka pidetään riittävän matalassa paineessa jotta se aiheuttaa itse polymeeriin liuenneiden monomeerien suurimman osan vapautumisen. Edullisesti tämä paine pidetään hieman ilmakehän paineen yläpuolella (joka tapauksessa huomattavasti reaktorin paineen alapuolella). Tällainen ehto estää erotinta muodostumasta polymeroitumiskohdaksi, polymeroitumisnopeuden ollessa verrannollinen monomeerin osapaineeseen. Joh-
10 tuen pakkauskammioiden 7 ja 12 sijainnista välissä, vapautuu rajoittunut määrä kaasua. Mainittu kaasu puristetaan uudelleen ja lähetetään reaktoriin josta se tuli, mukana kulkeutuneiden kiintoainepartikkeleiden erottamisen jäl-
15 keen - mikäli tarpeen. Kiintoaineen syöttäminen seuraavaan reaktoriin suoritetaan "lukkosuppilo"-tekniikalla, avaamalla ja sulkemalla itse lukkosuppilon (9 ja 15) eristävät venttiilit oikeassa järjestyksessä. Polymeerin mukana tätä reittiä reaktoriin syötettävä kaasumäärä käsittää ainoastaan rakeiden sisäisen kaasun niissä paineolosuhteissa
20 jotka vallitsevat kummassakin vastaanottimista/erottimista 8 ja 14. Valitsemalla nämä olosuhteet sopivasti (edullisesti lähelle ilmakehän painetta) syötetty kaasumäärä tulee niin pieneksi, että sitä ei tarvitse ottaa huomioon. Täten kiintoaineen kierrätys saadaan suoritettua riippumatta kaasun koostumuksesta näissä kahdessa reaktorissa.
25
30

Kuvio 2 esittää luonnosmaisesti toisen mahdollisen suoritusmuodon tämän keksinnön mukaisen menetelmän kaasufaasissa, kahdella reaktiovaiheella erilaisissa vetypitoisuuksissa ja polymeerin kierrätyksellä vaiheesta toiseen,
35 jota suoritusmuotoa voidaan erityisesti käyttää leveän

MWD:n HDPE:n valmistuksessa. Reaktori 20 esittää reaktoria, jossa on vetypitoinen koostumus; reaktorin 21 kaasufaasi sisältää rajoitetun vetymäärän tai ei lainkaan vetyä. Esipolymeeri tai katalyytti, joka on valmistettu
5 laitteistossa 23, syötetään linjan 22 kautta kaasufaasi-reaktoriin 20. Kuten nuoli 34 esittää, tuorekaasusyöttö (monomeeri/t, vety ja valinnaisesti inertti kaasu) syötetään reaktoriin 20 kaasun kierrätyslinjassa 24. Siirtolinjan 25 avulla reaktorista 20 poistettu ja kammioon 26 pak-
10 kautunut polymeeri siirretään kiinteä-kaasuerottimeen 27 ja lisätään lukkosuppilon 28 kautta kaasufaasireaktoriin 21. Tuoreita monomeerejä ja valinnaisesti vetyä ja inerttiä kaasua syötetään reaktoriin 21, kuten nuoli 29 esittää. Reaktorista 21 kierrätettävä polymeeri puretaan pak-
15 kauskammion 30 avulla kierrätyslinjaan 31, joka syöttää sen suoraan reaktoriin 20. Tähän linjaan syötetään sopiva määrä puristettua kaasua (linja 32) joka on otettu reaktorin 20 leijukaasukierrosta, jotta saadaan aikaan pneumaattinen siirtovoima linjaan 31.

20 Johtuen siitä seikasta, että pakkaajasta 30 poistettu pakattu polymeeri sisältää rajallisen määrän kaasua, että tämä kaasu koostuu olennaiselta osin samasta monomeeristä jonka annetaan reagoida reaktorissa 20, ja että reaktorissa 20 reagoivan monomeerin määrä on erittäin suu-
25 ri, on prosessia helppo hallita ja se varmistaa että saadaan aikaan homogeenisiä leveän MWD:n HDPE-tuotteita.

Kierrätettävän polymeerin suhde ulos otettavaan polymeeriin on yleisesti välillä 2 - 4, edullisesti välillä 3 - 5.

30 Edullisen suoritusmuodon mukaan on mahdollista valmistaa olefiineista $\text{CH}_2=\text{CHR}$ leveän moolimassajakautuman polymeerejä tai kopolymeerejä, joilla on erittäin homogeeninen koostumus, kaasufaasi(ko)polymerointimenetelmillä jotka suoritetaan kahdessa tai useammassa reaktorissa täysin
35 jatkuvatoimisella menetelmällä joka käsittää polyme-

rin kierrätyksen reaktoreiden välillä, sekä polymeerin pakkaamisen ja pesun sopivalla kaasulla ainakin yhden reaktorin ulostulossa.

5 Tällaisessa menetelmässä olefiineja $\text{CH}_2=\text{CHR}$ polyme-
roidaan sellaisen katalyytin läsnä ollessa, joka pystyy
tuottamaan polymeerejä joiden tilavuuspaino kaatamalla
(mitattuna DIN-43194 mukaan) on suurempi kuin $0,35 \text{ g/cm}^3$,
ja joka koostuu kiinteään katalyyttikomponentin joka sisäl-
10 tää titaaniyhdistettä jossa on ainakin yksi Ti-Halogeni-
sidos, aktiivisessa muodossa olevalla magnesiumidihalogeni-
dikantaja-aineella, reaktiotuotteesta Al-alkyyliyhdisteen
kanssa, toimien ainakin kahdessa keskenään yhteydessä ole-
vassa leijutetussa tai mekaanisesti sekoitetussa petireak-
torissa, joissa on läsnä erilaiset pitoisuudet moolimassan
15 säätöainetta. Siinä reaktorissa, johon katalyytti lisätään
(ensimmäinen reaktori) muodostuvaa polymeeriä siirretään
jatkuvasti toiseen reaktoriin, missä muodostuvaa polymeeriä
kierrätetään jatkuvasti takaisin ensimmäiseen reaktoriin.
Menetelmä on tunnettu siitä että polymeeri joka
20 poistuu siitä reaktorista jossa kaasufaasi toimii korkeam-
malla moolimassan säätöaine/monomeerisuhteella, pakataan
ja pestään jatkuvasti sopivalla kaasulla moolimassan sää-
töaineen poistamiseksi, ja sen jälkeen se lähetetään sii-
hen reaktoriin, joka toimii ilman moolimassan säätöainetta
25 tai pienemmällä moolimassan säätöaine/monomeerisuhteilla.

Pakkaaminen suoritetaan siirrettävän polymeerin tilavuuspainon kasvattamiseksi reaktorissa olevan polymeeripedin tiheysarvoista arvoihin, jotka lähestyvät tuotetun polymeerin kaadettua tilavuuspainoa.

30 Tällä tavoin on mahdollista suorittaa ulostulevan polymeerin pesu minimimäärillä kaasua joka korvaa välitilan kaasun ja joka tapauksessa suorittaa tehokkaan pysäyttämisen polymeerin mukana kulkeutuvalla kaasulle ja siten myös moolimassan säätöaineelle.

Lisäksi mitoitettamalla pakkausjärjestelmä sopivasti on mahdollista saavuttaa suuret polymeerin massavirtausnopeudet; tästä on tuloksena erittäin rajoittuneet viipymäajat jolloin välttyään kontrolloimattomilta reaktioilta jotka haittaisivat tämän menetelmän käytännön suoritusta.

Pesukaasu syötetään mieluiten vastavirtaan pakattavan polymeerin virtaan nähden.

Tämä menetelmä käsittää edullisesti C_{3-5} -alkaanin pitämisen kaasufaasissa moolipitoisuudessa joka on suurempi kuin 20 % ja korkeintaan 90 % läsnä olevista kaasuista. Pesukaasu koostuu mieluiten ainakin osittain samasta C_{3-5} -alkaanista jota on läsnä reaktoreiden kaasufaasissa ja se poistetaan sen reaktorin tai niiden reaktoreiden kaasunkierrätyspiiristä, jotka toimivat ilman moolimassan säätöainetta tai pienemmällä moolimassan säätöaine/monomeerisuhteella. Edullisesti tämä alkaani on propaani.

Kaasun osittainen kondensoiminen sen reaktorin kaasunkierrätyspiirissä, joka toimii suurella moolimassan säätöaineen pitoisuudella, on keino saada merkittäviä määriä kondensaattia jota voidaan pitää käytännöllisesti katsoen puhtaana moolimassan säätöaineesta. Tämä kondensaatti, joka koostuu alkaani/monomeeriseoksesta jossa on paljon alkaania ja joka sisältää ainoastaan rajallisia määriä tai ei lainkaan moolimassan säätöainetta, syötetään seuraavaan reaktoriin, ja se voi muodostaa kaasukantaja-aineen pakatun polymeerin pesemiseksi ja reaktoripaineiden tasapainottamiseksi. Tasapainottaminen mahdollistaa eri reaktoreiden toimivan olennaiselta osin samassa absoluuttisessa paineessa.

Edullinen moolimassan säätöaine on vety.

Esitys tämän menetelmän edullisesta suoritusmuodosta on esitetty kuviossa 3. Tämä menetelmä tapahtuu kahdessa leijupetikaasufaasireaktorissa 101, 102 joissa on leijutuskierto 112, 122 joka sisältää kompressorit 111, 121 ja jäähdyttimet 113, 123. Leveän MWD:n HDPE:n tapauksessa

101:n kaasukierrolle on ominaista suuri moolimassan säätö-
aine/eteenisuhde, kun taas 102:n kaasufaasissa mainittu
suhde pidetään mielellään alhaisena. Vaiheessa 110 valmis-
tettu katalyytti tai esipolymeeri syötetään edullisesti
5 reaktoriin 101. Tähän samaan reaktoriin syötetään monomee-
ri/t ja moolimassan säätöaine syöttöputken 114 kautta;
monomeeri/t syötetään reaktoriin 102 syöttöputken 124
kautta. Polymeerin kierrätys reaktoreiden välillä tapahtuu
olennaisesti pystysuoran putken ("pystyputki") 115 kautta,
10 jonka yläpää on sijoitettu leijupedin sisään ja alapään
ollessa yhdistettynä siirtoputkeen 116. Edullisesti, mutta
ei välttämättä, sisääntulokohta on sijoitettu keskelle
arinaa 138, joka voi olla rakennettu niin että siinä on
sopiva kallistuskulma kohti mainittua pistettä polymeerin
15 virtaamisen putkeen helpottamiseksi. Mainituissa putkessa
115 polymeeri virtaa pakatussa muodossa. Kierrätyksen vir-
tausnopeutta säädetään venttiilin 135 avulla, kuten mekaa-
nisen läppäventtiilin, tai, edullisesti, L-venttiilin,
joka sisältää lyhyen vaakasuoran putken osan joka on lii-
20 tetty pakkausputken 115 laskevaan osaan käyrän yhteen
kautta, jolla on pieni kaarevuussäde. Määriteltä määrä
kaasua lähetetään mainittuun venttiiliin 135 venttiilin
132 avulla; venttiilin 131 avulla lähetetään kaasuvirta
"pystyputkeen" pesemään pakattavaa polymeeriä ja korvaa-
25 maan välitilojen kaasun. Venttiilin 135 ulostulokohdasta
polymeeri kuljetetaan pneumaattisesti putken 116 kautta
reaktoriin 102 venttiilin 133 syöttämän kaasuvirran vaiku-
tuksesta. Venttiilit 131, 132, 133 ovat mielellään yhdis-
tettyinä reaktorin 102 kaasun kierrätyslinjaan 122, josta
30 ne saavat kaasun syöttääkseen sen sitten putkiin 115 ja
116. Osa reaktorin 101 leijutuskaasusta 112 voidaan kon-
densoida kohdassa 140; tuotettu kondensaatti lisätään
siirtoputkeen 116, ja virtausnopeutta säädetään venttiilin
136 avulla; kohdassa 140 erotetut höyryt palautetaan put-
35 keen 112, edullisesti kohtaan joka on jäädyttimen 113

jälkeen. Reaktori 113 pystyy tuottamaan vaadittavan korkean moolimassan polymeerifraktion, säädettäessä sopivasti sekä reaktiokaasujen koostumusta että viipymäaikaa. Polymeeri reaktorista 102 virtaa putken 125 läpi pakatussa muodossa; virtausnopeuden säätäminen suoritetaan venttiilin 134 avulla, joka voi olla esimerkiksi mekaaninen läpikäyntiventtiili tai, edullisesti, L-venttiili. Pakattavan polymeerin pesun suorittaminen välitilojen kaasun korvaamiseksi ei ole tarpeen, koska mainittu kaasu on täysin yhteensopivaa reaktorin 101 reaktioympäristön kanssa. Putken 126 kautta polymeeri siirtyy pneumaattisesti reaktoriin 101 venttiilin 137 tuottaman kaasuvirran vaikutuksesta. Venttiili 137 on mielellään yhdistetty reaktorin 101 kaasun kierrätyslinjaan 112, josta se ottaa kaasua päästääkseen sen sitten putkeen 126. Tasapainotuslinja 130 vie jäljelle jääneen ylimääräisen kaasuseoksen reaktorista 102 reaktorin 101 leijutuslinjaan, kohtaan joka on kompressorin 111 yläpuolella. Tuotettu polymeeri voidaan purkaa mistä tahansa pisteestä kahden reaktorin järjestelmässä, kuten linjasta 145, edellyttäen että virtausnopeus siinä varmistaa polymeerin vakiomäärän säilymisen reaktoreissa.

Kuten tiedetään, on korkean moolimassan polymeerifraktio suhteellisen rajoittunut. Tiedetään myös, että moolimassan säätöaine/monomeerisuhte vaikuttaa erittäin paljon polymeroitumisen kinetiikkaan. Tämän vuoksi reaktorissa, joka toimii pienemmällä moolimassan säätäjä/monomeerisuhteella, tarvitaan lyhyemmät viipymäajat, ja seurauksena tästä pienemmät mitat, kuin reaktorissa joka toimii mainitun suhteen suuremmilla arvoilla.

Käyttäen hyväksi edellä mainittuja seikkoja, on kuvassa 4 esitetty vaihtoehtoinen prosessikaavio tämän keksinnön edullisen suoritusmuodon toteuttamiseksi.

Menetelmä tapahtuu kahdessa kaasufaasireaktorissa 105, 106 joista toinen 105 on leijupetireaktori ja toinen

106 on putkireaktori jolla on sopiva koko ja joka tapauksessa suuri pituuden suhde halkaisijaan, ja siinä pidetään yllä turbulenttisen leijupedin ("nopea leijupeti") olosuhteita. Reaktorit on yhdistetty kuljetuslinjoilla 156, 166; 5 leijupetireaktori 105 on varustettu katalyytin tai esipolymeerin syöttöjärjestelmillä 150, ja molemmat reaktorit on varustettu monomeerin (monomeerien) syöttöjärjestelmillä 154, 164 sekä leijutusputkilla 152, 162 jotka sisältävät kaasun komprimointi- 151, 161 ja jäähdytysjärjestelmät 10 153, 163. Leijupetireaktori 105 on varustettu purkulaitteistolla joka käsittää pakkausputken ("pystyputki") 155, jonka yläpää on sijoitettu leijupedin sisäpuolelle ja alapää on yhdistetty siirtoputkeen 156. Edullisesti, mutta ei välttämättä, sisääntulokohta on sijoitettu keskelle arinaa 15 177, joka voi olla rakennettu niin että siinä on sopiva kallistuskulma kohti mainittua pistettä polymeerin virtaamisen putkeen helpottamiseksi. Mainitussa putkessa 155 polymeeri virtaa pakatussa muodossa. Kierrätyksen virtausnopeutta säädetään venttiilin 175 avulla, joka voi olla 20 mekaaninen läppäventtiili tai, edullisesti, L-venttiili, joka sisältää lyhyen vaakasuoran putken osan joka on liitetty pakkausputken 155 laskevaan osaan käyrän yhteen kautta, jolla on pieni kaarevuussäde. Määriteltä määrä kaasua lähetetään mainittuun venttiiliin 175 venttiilin 25 172 avulla; venttiilin 171 avulla lähetetään kaasuvirta "pystyputkeen" pesemään pakattavaa polymeeriä ja korvaamaan välitilojen kaasun. Venttiilin 175 ulostulokohdasta polymeeri kuljetetaan pneumaattisesti putken 156 kautta putkireaktorin 106 pohjaan venttiilin 173 syöttämän kaasuvirran vaikutuksesta. Venttiilit 171, 172, 173 ovat mielellään yhdistettyinä reaktorin 106 kaasun kierrätyslinjaan 162, josta ne saavat kaasun syöttääkseen sen sitten putkiin 155 ja 156. Putkireaktorin 106 yläpäästä poistuva polymeeri/kaasuseos saapuu kiinteä/kaasuerottimeen 165), 30 joka on edullisesti syklonityyppinen, joka purkaa siirto- 35

linjaan 166 kiintoaineen ja ylimääräisen syötetyn kaasun. Erottimen yläpäästä linja 162 ottaa, kompressorin 161 avulla, riittävän määrän kaasua pitämään yllä leijutuksen virtausnopeuden ja valinnaisesti syötön virtausnopeuden edellä mainittuihin venttiileihin 171, 172 ja 173. Osa reaktorin 105 leijutuskaasusta 152 voidaan mielellään kondensoida kohdassa 180; kondensoitu tuote lisätään siirtoputkeen 156, ja sen virtausnopeutta säädetään venttiilin 76 avulla; kohdassa 180 erotetut kaasut palautetaan linjaan 152, edullisesti kohtaan joka on jäähdyttimen 153 jälkeen. Putkireaktorissa 106 tuotetun polymeerin määrää voidaan säätää esimerkiksi vaihtelemalla monomeerin osapainetta muuttamalla kondensaattisyötön virtausnopeutta venttiilin 76 avulla. Tuotettu polymeeri voidaan poistaa missä tahansa helppossa kahden reaktorin järjestelmän kohdassa, kuten linjasta 185, sillä edellytyksellä, että virtausnopeus siinä varmistaa polymeerin vakiotason reaktorissa 105.

Vielä eräs tämän keksinnön näkökulma muodostuu laitteistosta olefiinien $\text{CH}_2=\text{CHR}$ polymeroimiseksi, kuvattuna kuviossa 3, ja muodostuen parista leijupetikaasufaasi-reaktoreja 101, 102 jotka on varustettu katalyytin 110 ja monomeerien 114, 124 syöttöjärjestelmillä sekä leijutuslinjoilla 112, 122 jotka sisältävät kaasun jäähdytys- 113, 123 sekä puristusjärjestelmät 111, 121, mainittujen leijupetikaasufaasi-reaktoreiden ollessa yhdistettyinä toisiinsa siirtoputkilla 116, 126. Mainittu laitteisto on tunnettu siitä, että ainakin toinen reaktoreista on varustettu purkukeinolla, joka käsittää pakkausputken 115 jonka yläpää on sijoitettu leijupedin sisään ja alapää on yhdistetty toiseen siirtoputkista 116; mainitun pakkausputken 115 ollessa varustettu ensimmäisellä venttiilillä 135 kierron virtausnopeuden säätämiseksi, jolle kaasuvirta lähetetään toisen venttiilin 132 kautta, sekä kolmannella venttiilillä 131 pesukaasun lisäämiseksi; mainitun siirtoputken 116

ollessa varustettu neljännellä venttiilillä 133 kaasuvirran lisäämiseksi, sijoitettuna mainitun ensimmäisen venttiilin 135 ja putken 116 ulostulon reaktoriin 102 välille.

5 Edullisesti pakkausputken 115 yläpää on sijoitettu arinan 138 keskikohtaan ja mainittu ensimmäinen venttiili 135 on L-venttiili, joka muodostuu lyhyestä vaakasuorasta putken osasta joka on liitetty pakkausputken 115 laskevaan osaan kaarevan yhteen, jolla on pieni kaarevuussäde, avulla.

10 Reaktorin 102 kaasun kierrätyslinja 122 on edullisesti yhdistetty mainittuihin toiseen, kolmanteen ja neljanteen venttiiliin 131, 132 ja 133.

15 Laitteisto käsittää edullisesti myös kaasun kondensointijärjestelmän 140 jota syöttää reaktorin 101 leijutuskaasulinja, mainitun kondensointijärjestelmän 140 ollessa yhdistetty siirtoputkeen 116 viidennen annostusventtiilin 136 avulla, kohdassa joka on mainitun neljännen venttiilin 133 ja mainitun siirtoputken 116 ulostulon reaktoriin 102 välissä, ja sen ollessa yhdistettynä reaktorin 101 kaasunsyöttölinjaan kohdassa joka on jäädyttimen 113 jälkeen.

20 Edullisen näkökulman mukaan myös reaktori 102 on varustettu purkukeinolla joka käsittää pakkausputken 125, jonka yläpää on sijoitettu leijupedin sisäpuolelle ja alapää on yhdistetty toiseen 126 mainituista siirtoputkista; mainitun pakkausputken 125 ollessa varustettu venttiilillä 134 kierron virtausnopeuden säätämiseksi; mainitun siirtoputken 126 ollessa varustettu venttiilillä 137 kaasuvirran lisäämiseksi, sijoitettuna mainitun virtausnopeutta
30 säätävän venttiilin 134 ja mainitun siirtoputken 126 ulostulon reaktoriin 101 välille.

Reaktorin 101 kaasun kierrätyslinja on mielellään kytketty venttiiliin 137.

35 Vaihtoehtoinen laitteisto tämän keksinnön mukaisen menetelmän harjoittamiseksi (kuva 4) käsittää parin kaasuvirran

faasireaktoreja 105, 106, yhdistettynä toisiinsa siirto-putkilla 156, 166 ja varustettuna syöttöjärjestelmillä katalyyttiä 150 ja monomeerejä 154, 164 varten sekä leijutuslinjoilla 152, 162 sekä kaasun puristus- 151, 161 ja
5 jäähdytysjärjestelmillä 153, 163, ja se on tunnettu siitä, että toinen 105 näistä kahdesta reaktorista on leijupeti-reaktori, kun taas toinen 106 on putkireaktori jossa pide-
tään yllä turbulenteja leijupetiolosuhteita; mainitun leijupetireaktorin 105 ollessa varustettu purkukeinolla,
10 joka käsittää pakkausputken 155 jonka yläpää on sijoitettu leijupedin sisään ja alapää on yhdistetty siirtoputkeen 156; mainitun pakkausputken 155 ollessa varustettu ensim-
mäisellä venttiilillä 175 kierron virtausnopeuden säätämi-
seksi, jolle kaasuvirta lähetetään toisen venttiilin 172
15 kautta, sekä kolmannella venttiilillä 171 pesukaasun li-
säämiseksi; mainitun putken 156 ollessa varustettu neljän-
nellä venttiilillä 173 kaasuvirran lisäämiseksi, sijoitet-
tuna mainitun ensimmäisen venttiilin 175 ja siirtoputken
156 ulostulon mainitun putkireaktorin 106 pohjaan välille;
20 mainitun putkireaktorin 106 yläpään ollessa yhdistettynä
kiinteä/kaasuerottimeen 165; mainitun kiinteä/kaasuerotti-
men ollessa yhdistettynä mainitun putkireaktorin 106 mai-
nittuun kaasun kierrätyslinjaan 162 sekä siirtoputkeen 166
joka johtaa mainittuun leijupetireaktoriin 105.

25 Edullisesti mainitun pakkausputken 155 yläpää on sijoitettu keskelle arinaa; mainittu ensimmäinen venttiili 175 on L-venttiili, joka muodostuu lyhyestä vaakasuorasta putken osasta joka on liitetty pakkausputken 155 laskevaan
osaan kaarevan yhteen, jolla on pieni kaarevuussäde, avul-
30 la; mainittu kiinteä/kaasuerotin 165 on syklonityyppinen.

Mainitun putkireaktorin 106 kaasun kierrätyslinja 162 on edullisesti yhdistetty mainittuihin toiseen, kol-
manteen ja neljänteen venttiiliin 171, 172, 173.

Laitteisto käsittää edullisesti kaasun kondensoin-
35 tijärjestelmän 180 jota syöttää leijupetireaktorin 105

kaasun kierrätyslinja 152, mainitun kondensointijärjestelmän 180 ollessa yhdistettynä siirtoputkeen 156 viidennen annosteluventtiiliin 176 avulla, kohdassa joka on mainitun neljännen venttiiliin 173 ja mainitun siirtoputken 156 ulostulon reaktoriin 106 välissä, ja yhdistettynä reaktorin 105 kaasunsyöttölinjaan kohdassa joka on lämmönvaihtimen 153 jälkeen.

Tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää leveän moolimassajakautuman polymeerien valmistamiseksi joko eteenistä tai propeenista.

Eduellinen moolimassan säätöaine on vety. Muita säätöaineita, kuten sinkkidialkyylejä, voidaan myös käyttää. Mahdessa reaktorissa muodostuvan polymeerin määrä määrittelee keskimääräisen moolimassan ja moolimassajakautuman leveyden. Polymeerin määriä säädetään viipymäajoilla tai monomeerin pitoisuuksilla eri vaiheissa.

Eteenin polymeroinnin tapauksessa saatu polymeeri on pallomaisten partikkelien muodossa, missä alle 10 paino-% partikkeleista on kooltaan alle 200 μm ja yli 80 %:n jakeella koko on suurempi kuin 500 μm .

Lineaarisen polyeteenin valmistuksen tapauksessa MIF:n suhde MIE-indeksiin on välillä 50 - 200 MIE:n ollessa 0,15 g/10 min. Polymeerin todellinen tiheys on välillä 0,920 - 0,970 g/cm³. 50 μm :n tasokalvo sisältää sellaisen lukumäärän sulamattomia partikkeleita (joita yleisesti kutsutaan kalansilmiksi), joka on pienempi kuin 500/m². 50 μm :n tasokalvossa olevien sulamattomien partikkeleiden rajoitettu määrä on eräs kriteeri arvioitaessa polymeerin homogeenisuutta. Sulamattomien partikkeleiden lukumäärä, joka on alle 500/m² on erityisen kiinnostava tulos sellaisen polyeteenin tapauksessa, jonka sulaindeksisuhde F/E on suurempi kuin 100.

Eteenipolymeerit, joilla on tällainen homogeenisuusaste ja tällainen leveä moolimassajakautuma, muodostavat erään tämän keksinnön näkökulman.

Leveän MWD:n polymeerien ja kopolymeerien valmistamisen lisäksi tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää sellaisten polymeerikoostumusten valmistamiseen, joissa kahdessa tai useammassa vaiheessa valmistetaan polymeerejä tai kopolymeerejä, joilla on erilaiset koostumukset. Erityisesti, tätä menetelmää voidaan käyttää sellaisten polypropeenikoostumusten valmistamiseen, joissa yhdessä tai useammassa vaiheessa valmistetaan polypropeeni-homopolymeeriä tai propeenin kopolymeerejä, joissa on 5
10
15
pienet määrät eteeniä ja/tai alfa-olefiinia, kuten 1-butteenia, ja yhdessä tai useammassa seuraavassa vaiheessa valmistetaan elastomeerisiä eteeni-propeenikopolymeerejä. Esimerkkejä näistä valmisteista on kuvattu EP-hakemuskokaisuuksissa 77 532, 373 660 ja 400 333.

15
Seuraavat esimerkit on annettu ainoastaan kuvaamaan, mutta ei rajoittamaan tätä keksintöä. Muunnelmat ovat mahdollisia poikkeamatta itse keksinnön hengestä ja suojapiiristä.

Esimerkit

20
Esimerkeissä käytetty kiinteä komponentti valmistettiin seuraavalla menettelytavalla.

Kiinteän katalyyttikomponentin valmistaminen

Inertissä ympäristössä lisättiin 28,4 g $MgCl_2 \cdot a$, 49,5 g vedetöntä etanolia, 10 ml ROL OB/30 vaseliiniöljyä sekä 100 ml silikoniöljyä, jonka viskositeetti on 350 cs, reaktoriin joka oli varustettu sekoittimella. Reaktioseosta lämmitettiin lämpötilassa 120 °C sekoittaen, ja saatiin 25
30
35
MgCl₂:n ja etyylialkoholin addukti, joka sulii ja pysyi sekoittuneena dispergointiaineeseen. Sen jälkeen seos siirrettiin kuumana 1500 ml:n astiaan joka oli varustettu Ultra Turrax T-45-sekoittajalla ja sisälsi 150 ml vaseliiniöljyä ja 150 ml silikoniöljyä. Lämpötila pidettiin 120 °C:ssa sekoittaen 3 minuutin ajan nopeudella 3000 rpm. Sitten seos laskettiin 2 litran astiaan joka oli varustettu sekoittajalla ja joka sisälsi 1000 ml vedetöntä n-hep-

taania jäähdytettynä 0 °C:een ja jota sekoitettiin nopeudella 6 metriä sekunnissa, noin 20 minuutin ajaksi samalla pitäen lämpötila 0 °C:ssa. Näin saadut partikkelit erotettiin suodattamalla, pestiin 500 ml:n annoksilla n-heksaania ja lämmitettiin asteittain, kohottamalla lämpötila 500 °C:sta 1000 °C:een riittäväksi ajaksi, jotta alkoholipitoisuus aleni 3 moolista haluttuun moolimäärään.

5 Addukti (25 g), joka sisälsi halutun määrän alkoholia, siirrettiin reaktoriin joka oli varustettu sekoittajalla ja sisälsi 625 ml $TiCl_4$:a, 0 °C:ssa sekoitettuna. Sitten se lämmitettiin 100 °C:een yhden tunnin aikana. Kun lämpötila saavutti 40 °C, lisättiin di-isobutyylifitaaattia sellainen määrä, että Mg:n moolisuhde fitalaattiin oli 8.

15 Sitten reaktorin sisältö lämmitettiin 100 °C:een kahdeksi tunniksi sekoittaen, ja sen jälkeen kiintoaineen annettiin laskeutua. Kuuma neste poistettiin imuletkulla. Lisättiin 500 ml $TiCl_4$:a ja seosta lämmitettiin 120 °C:ssa yhden tunnin ajan sekoittaen. Sekoitus keskeytettiin ja 20 kiintoaineen annettiin laskeutua. Kuuma neste poistettiin imuletkun avulla. Kiintoaine pestiin annoksilla n-heksaania lämpötilassa 60 °C ja sen jälkeen huoneen lämpötilassa.

Esimerkki 1

25 Valmistettiin suuren tiheyden polyeteeniä (HDPE) koelaitoksessa joka toimii jatkuvatoimisesti. Laitos käsitteli katalyytin aktivointireaktorin, silmukkareaktorin jossa suoritettiin esipolymerointi, kaksi leijupetikaasufaasireaktoria sarjaan kytkettynä sekä kierrätyslinjan näiden 30 akhden polymerointireaktorin välillä. Kaasufaasireaktorit olivat tyyppiä joka on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 518 750.

Kiinteä katalyyttikomponentti valmistettiin edellä esitettyllä menettelyllä, käyttäen $MgCl_2$ -etanoliadduktia 35 joka sisälsi 35 paino-% alkoholia. Kiinteä komponentti,

trietyyli-alumiiniliuos (TEAL) n-heksaanissa, disykloheksyyli-dimetoksisilaani (DCPMS) elektronidonorina (ED) ja propaania inerttinä väliaineena syötettiin aktivointireaktoriin, joka pidettiin vakio-
5 lämpötilassa 15 °C. Syötetyt määrät olivat sellaiset, että TEAL/ED-painosuhte oli 18 ja TEAL/Ti-moolisuhte oli 330. Aktivointireaktoriin syötettiin myös propaania inertiksi väliaineeksi.

Keskimääräisen viipymääajan noin 6 minuuttia jälkeen tuote purettiin ja syötettiin esipolymerointisilmukkareaktoriin, joka pidettiin lämpötilassa 25 °C, ja johon syötettiin myös tietty määrä nestemäistä propeenia ja propaania (inerttinä väliaineena). Keskimääräinen viipymäaika esipolymerointireaktorissa oli noin 70 minuuttia.

Esipolymerointireaktorin sisältämä fluidi oli nestemäisessä tilassa. Nestemäinen propeeni muuttui käytännössä täydellisesti kiinteäksi polypropeeniksi. Polymeerin mukana esipolymerointilaitteesta purkautuva propeenin jäännösmäärä erotettiin kaasuttamalla, jotta kaasufaasireaktoriin syötettäisiin mahdollisimman pieni määrä
15 propeenia.

Se leijupetireaktori, joka vastaanotti edeltävässä vaiheessa valmistetun esipolymeerin, toimi lämpötilassa 60 °C ja reaktiopaineessa joka pidettiin 2 MPa:ssa.

Reaktoreihin syötetty tuorekaasu koostui eteenistä, vedystä moolimassan säätöaineena ja propaanista. Syötetyt määrät olivat sellaiset, että kaasufaasiin saatiin pitoisuudet jotka on ilmoitettu taulukossa 1, joka esittää laitoksen tärkeimmät toimintaolosuhteet ja tuotetun polymeerin ominaisuudet. Sulaindeksi "E" ja sulavirtaussuhde "F/E" määritettiin tuotteesta joka saatiin ekstruusion ja pelletoinnin jälkeen. Tilavuuspaino kaatamalla ja tilavuuspaino täryttämällä määritettiin menetelmän DIN-53194 mukaan.

Menetelmästä saadusta polymeeristä valmistettiin ohuita kalvoja, joissa ei ollut sulamattomia partikkeleita.

ta. Tämä tulos on erityisen mielenkiintoinen ja merkittävä, kun otetaan huomioon, että esimerkissä käytetty katalyytti tuottaa kapean MWD:n polymeerejä, mikä aiheuttaa polymeerin homogeenisuusongelmia.

5 **Vertailuesimerkki 1**

Valmistettiin HDPE:tä käyttämällä koelaitosta joka toimii jatkuvatoimisesti ja joka koostui kahdesta leijupetikaasufaasireaktorista sarjaan kytkettyinä. Poiketen esimerkistä 1, kaikki toisesta reaktorista ulos tuleva polymeeri poistettiin prosessista; toisin sanoen operaatio suoritettiin ilman kierrätystä.

Esipolymeeri-katalyyttijärjestelmä valmistettiin samalla menettelyllä joka esitettiin esimerkissä 1, ja se syötettiin ensimmäiseen leijupetireaktoriin yhdessä tuoreen eteenin, propaanin ja vetykaasun syöttöjen kanssa.

Laitteiston tärkeimmät käyttöolosuhteet ja valmistetun polymeerin ominaisuudet on esitetty taulukossa 2. Sulaindeksi "E" ja sulavirtaussuhde "F/E" määritettiin tuotteesta joka saatiin ekstruusion ja pelletoinnin jälkeen. Tilavuuspaino kaatamalla ja tilavuuspaino täryttämällä määritettiin menetelmän DIN-53194 mukaan.

Menetelmästä saadusta polymeeristä valmistetuissa kalvoissa näkyi paljon sulamattomia partikkeleita.

25 **Taulukko 1**

Kierrätysuhde 4 - 5

		1. vaihe	2.vaihe
	Lämpötila (°C)	60	95
	Paine (MPa)	2,0	1,8
30	Propaania (mol-%)	58,7	28,58
	Eteeniä(mol-%)	38,15	41,35
	Vetyä (mol-%)	2,15	29,8
	Lopputuotteen ominaisuudet		
	Tilavuuspaino kaatamalla (g/cm ³)		0,436
35	Tilavuuspaino täryttämällä (g/cm ³)		0,463
	Sulaindeksi "E"		0,15
	Sulavirtaussuhde "F/E"	70,7	

Taulukko 2

		1. vaihe	2.vaihe
	Lämpötila (°C)	70	75
	Paine (MPa)	1,2	2,3
5	Propaania (mol-%)	89,4	57,68
	Eteeniä(mol-%)	6,6	20,3
	Vetyä (mol-%)	0,38	19
	Lopputuotteen ominaisuudet		
	Sulaindeksi "E"		0,12
10	Sulavirtaussuhde "F/E"	56	

Esimerkki 2

Suuren tiheyden polyeteeniä (HDPE) valmistettiin jatkuvatoimisessa koelaitoksessa, joka oli vastaava kuin kuvassa 3 ja joka käsitti katalyytin aktivointireaktorin ja silmukkareaktorin jossa suoritettiin esipolymerointi.

Kiinteä katalyyttikomponentti valmistettiin edellä esitetyllä menettelyllä, käyttäen $MgCl_2$ -etanoliadduktia joka sisälsi 35 paino-% alkoholia. Kiinteä komponentti, trietyyli-alumiiniliuos (TEAL) n-heksaanissa, disykloheksyyliidimetoksisilaani (DCPMS) elektronidonori (ED) ja propaania inerttinä väliaineena syötettiin aktivointireaktoriin, joka pidettiin vakio- $15\text{ }^\circ\text{C}$. Syötetyt määrät olivat sellaiset, että TEAL/ED-painosuhte oli 18 ja TEAL/Ti-moolisuhte oli 330. Aktivointireaktoriin syötettiin myös propaania inertiksi väliaineeksi.

Keskimääräisen viipymäajan noin 6 minuuttia jälkeen tuote purettiin ja syötettiin esipolymerointisilmukkareaktoriin, joka pidettiin $25\text{ }^\circ\text{C}$, ja johon syötettiin myös tietty määrä nestemäistä propeenia ja propaania (inerttinä väliaineena). Keskimääräinen viipymäaika esipolymerointireaktorissa oli noin 70 minuuttia.

Esipolymerointireaktorin sisältämä fluidi oli nestemäisessä tilassa. Nestemäinen propeeni muuttui käytännössä täydellisesti kiinteäksi polypropeeniksi. Polymeerin

mukana esipolymerointilaitteesta purkautuva propeenin jäännösmäärä erotettiin kaasuttamalla, jotta kaasufaasireaktoriin syötettäisiin mahdollisimman pieni määrä propeenia.

5 Se leijupetireaktori, joka vastaanotti edeltävässä vaiheessa valmistetun esipolymeerin, toimi lämpötilassa 60 °C ja reaktiopaineessa joka pidettiin 2 MPa:ssa.

10 Reaktoreihin syötetty tuorekaasu koostui eteenistä, vedystä moolimassan säätöaineena ja propaanista. Syötetyt määrät olivat sellaiset, että kaasufaasiin saatiin pitoisuudet jotka on ilmoitettu taulukossa 3, joka esittää laitoksen tärkeimmät toimintaolosuhteet ja tuotetun polymeerin ominaisuudet. Sulaindeksi "E" ja sulavirtaussuhde "F/E" määritettiin tuotteesta joka saatiin ekstruusion ja
15 pelletoinnin jälkeen.

 Menetelmästä saadusta polymeeristä valmistettiin ohuita kalvoja, joissa ei ollut sulamattomia partikkeleita. Tämä tulos on erityisen mielenkiintoinen ja merkittävä, kun otetaan huomioon, että esimerkissä käytetty katalyytti tuottaa kapean MWD:n polymeerejä, mikä aiheuttaa polymeerin homogeenisuusongelmia.

Taulukko 3

Kierrätyssuhde 4 - 5

25			1. vaihe	2.vaihe
	Lämpötila	(°C)	95	60
	Paine	(MPa)	2,0	2,0
	Propaania	(mol-%)	28,85	58,7
	Eteeniä(mol-%)	41,35	38,15	
30	Vetyä	(mol-%)	29,8	2,15
	Lopputuotteen ominaisuudet			
	Sulaindeksi "E"			0,15
	Sulavirtaussuhde "F/E"		70,7	

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä olefiinien $\text{CH}_2=\text{CHR}$, missä R on vety tai alkyyliradikaali, jossa on 1 - 12 hiiliatomia, polyme-
5 roimiseksi kaasufaasissa, sellaisen katalyytin läsnä ollessa, joka koostuu Al-alkyyliyhdisteen reaktiotuotteesta sellaisen kiinteän katalyyttikomponentin kanssa, jossa on ainakin yksi Ti-halogeenisidos ja magnesiumdihalogenidia aktiivisessa muodossa, toimien ainakin kahdessa keskenään
10 yhdistetyssä leijutetussa tai mekaanisesti sekoitetussa petireaktorissa, jotka toimivat erilaisissa olosuhteissa, jolloin eri reaktoreista saadaan erilaisia polymeerejä, t u n n e t t u siitä, että siinä reaktorissa, johon katalyytti lisätään (ensimmäinen reaktori), muodostunut polymeeri puretaan ja, osittain tai kokonaan, lähetetään
15 toiseen reaktoriin ja toisessa reaktorissa muodostunut polymeeri puretaan ja, kokonaan tai osittain, kierrätetään takaisin ensimmäiseen reaktoriin käyttäen kierrätysuhdetta, joka on välillä 2 - 6, ja että muodostuneen polymeerin
20 tilavuuspaino on suurempi kuin $0,35 \text{ g/cm}^3$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eri reaktoreissa on läsnä erilaiset pitoisuudet moolimassan säätöainetta, jolloin eri reaktoreista saadaan moolimassaltaan erilaisia polymeerejä.
25

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti valmistetaan esikontaktoimalla kiinteää katalyyttikomponenttia ja Al-alkyyliyhdistettä olennaiselta osin ilman olefiinin läsnä
30 oloa, lämpötilassa joka on alempi kuin $60 \text{ }^\circ\text{C}$, ja tuloksena olevaa katalyyttiä käytetään esipolymeroimaan yhtä tai useampaa olefiinia $\text{CH}_2=\text{CHR}$ olefiinipolymeerien muodostamiseksi määränä, joka on alueella $0,5 \text{ g/g}$ katalyyttiä - korkeintaan 10 % katalyytin lopullisesta saannosta, sillä
35 edellytyksellä, että kun yhtä tai useampaa muuta olefiinia

kuin eteeniä esipolymeroidaan, ovat toimintaolosuhteet sellaiset, että muodostuu esipolymeeriä, jolla on suurempi ksyleeniin liukenematon osuus kuin 60 %.

5 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaasufaasissa on läsnä C_{2-5} -alkaania moolipitoisuudessa välillä 20 - 90 % kaasujen kokonaismäärästä.

10 5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaasufaasissa on läsnä C_{2-5} -alkaania moolipitoisuudessa välillä 20 - 90 % kaasujen kokonaismäärästä.

15 6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaasufaasissa on läsnä C_{2-5} -alkaania moolipitoisuudessa välillä 20 - 90 % kaasujen kokonaismäärästä.

20 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että leijutettu tai sekoitettu peti koostuu polymeeripartikkeleista joista ainakin 80 %:lla on koko suurempi kuin $500 \mu\text{m}$ ja alle 10 %:lla niistä on koko pienempi kuin $200 \mu\text{m}$.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kierrätysuhde on välillä 3 - 5.

25 9. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että moolimassan säätöaine on vety.

30 10. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polymerointi suoritetaan kahdessa kaasufaasireaktorissa, vetyä käytetään moolimassan säätöaineena, korkeampi vetypitoisuus pidetään yllä ensimmäisessä reaktorissa ja C_{2-5} -alkaania pidetään kaasufaasissa moolipitoisuudessa välillä 20 - 90 % kaasujen kokonaismäärästä.

11. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan kahdessa kaasufaasireaktorissa, vetyä käytetään moolimassan säätöaineena, korkeampi vetypitoisuus pidetään yllä ensimmäisessä reaktorissa ja C₂₋₅-alkaania pidetään kaasufaasissa moolipitoisuudessa välillä 20 - 90 % kaasujen kokonaismäärästä.

12. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkaani on propaani.

13. Jatkuvatoiminen menetelmä olefiinien CH₂=CHR, missä R on vety tai alkyyliradikaali, jossa on 1 - 12 hiiliatomia, polymeroimiseksi kaasufaasissa, sellaisen katalyytin läsnä ollessa, joka pystyy saamaan aikaan polymeerejä joiden tilavuuspaino kaatamalla on suurempi kuin 0,35 g/cm³, ja joka koostuu Al-alkyyliyhdisteen reaktiotuotteesta sellaisen kiinteän katalyyttikomponentin kanssa, jossa on ainakin yksi Ti-halogeenisidos ja magnesiumdihalogenidia aktiivisessa muodossa, toimien ainakin kahdessa keskenään yhdistetyssä leijutetussa tai mekaanisesti sekoitetussa kaasufaasipetireaktorissa joissa on läsnä erilaiset pitoisuudet moolimassan säätöainetta, jolloin eri reaktoreista saadaan moolimassaltaan erilaisia polymeerejä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä reaktorissa johon katalyytti lisätään, muodostunut polymeeri puretaan ja jatkuvatoimisesti, osittain tai kokonaan, lähetetään seuraavaan reaktoriin ja seuraavassa reaktorissa muodostunut polymeeri puretaan ja jatkuvatoimisesti, kokonaan tai osittain, kierrätetään takaisin ensimmäiseen reaktoriin, ja että kiertävä polymeeri, joka poistuu siitä reaktorista joka toimii korkeammalla moolimassan säätöaine/olefiinisuhteella kaasufaasissa, pakataan jatkuvatoimisesti ja pestään pesukaasulla moolimassan säätöaineen poistamiseksi.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pesukaasu syötetään vastavirtaan pakattavan kiertävän polymeerin virtaukseen nähden.

5 15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että se suoritetaan käyttäen eri reaktoreiden välisen kierrätyksen virtausnopeuden suhdetta purkamisen virtausnopeuteen välillä 2 - 6.

10 16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että se suoritetaan käyttäen eri reaktoreiden välisen kierrätyksen virtausnopeuden suhdetta purkamisen virtausnopeuteen välillä 2 - 6.

15 17. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaasufaasissa on läsnä C_{2-5} -alkaania moolipitoisuudessa välillä 20 - 90 % kaasujen kokonaismäärästä.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pesukaasu muodostuu C_{3-5} -alkaanista.

20 19. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkaani on propaani.

25 20. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että katalyytti valmistetaan esikontaktoimalla Al-alkyyliyhdistettä ja kiinteää katalyyttikomponenttia olennaiselta osin ilman olefiinin läsnä oloa, lämpötilassa joka on alempi kuin 60 °C, ja näin valmistettua katalyyttiä käytetään esipolymeroimaan yhtä tai useampaa olefiinia $CH_2=CHR$ olefiinipolymeerien muodostamiseksi määränä joka on alueella 0,5 g/g katalyyttiä - korkeintaan 10 % katalyytin lopullisesta saannosta, ja lisäksi
30 siitä, että kun yhtä tai useampaa muuta olefiinia kuin eteeniä esipolymeroidaan, ovat toimintaolosuhteet sellaiset, että muodostuu esipolymeeriä, jolla on suurempi ksy-
leeniin liukenematon osuus kuin 60 %.

21. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolimassan säätöaine on vety.

5 22. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eri reaktorit toimivat olen- naiselta osin yhtä suuressa absoluuttisessa paineessa.

23. Laitteisto olefiinien $\text{CH}_2=\text{CHR}$, missä R on vety tai alkyyli- radikaali, jossa on 1 - 12 hiiliatomia, polyme- roimiseksi kaasufaasissa, muodostuen kahdesta leijupeti- 10 kaasufaasireaktorista (101 ja 102) jotka on yhdistetty siirtoputkilla (116 ja 126) ja varustettu katalyytin (110) ja olefiinin (114 ja 124) syöttöjärjestelmillä ja kaasun kierrätyslinjoilla (112 ja 122) jotka sisältävät kaasun jäähdytys- (113 ja 123) ja puristus- (111 ja 121) järjes- 15 telmät, t u n n e t t u siitä, että ainakin yksi (101) reaktoreista on varustettu purkulaitteistolla joka käsit- tää pystyputken (115) jonka yläpää on sijoitettu reaktorin (101) leijupedin sisälle, alapää on yhdistetty yhteen (116) siirtoputkista, ja mainitun siirtoputken (115) las- 20 keva osa on varustettu ensimmäisellä venttiilillä (135) kierrätyksen virtausnopeuden säätämiseksi, johon venttii- liin kaasuvirta lähetetään toisen venttiilin (132) avulla, ja kolmannella venttiilillä (131) pesukaasun lisäämiseksi, ja mainitun siirtoputken (116) ulostulon ollessa reaktoriin (102) ja sen ollessa varustettu neljännellä venttii- 25 lillä (133) toisen kaasuvirran lisäämiseksi, venttiilin ollessa sijoitettuna mainitun ensimmäisen venttiilin (135) ja siirtoputken (116) ulostulon reaktoriin (102) välille.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen laitteisto, 30 t u n n e t t u siitä, että pystyputken (115) yläpää on sijoitettu arinan (138) keskelle ja lisäksi että mainittu ensimmäinen venttiili (135) on L-venttiili, joka käsittää lyhyen vaakasuoran putken osan joka on yhdistetty pysty- putken (115) alenevaan osaan sellaisen kaarevan yhteen 35 avulla, jolla on pieni kaarevuussäde.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että reaktorin (102) kaasun kierätyslinja (122) on yhdistetty mainittuihin toiseen, kolmanteen ja neljänteen venttiiliin (131, 132 ja 133).

5 26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että se käsittää kaasun kondensointijärjestelmän (140) jota syöttää reaktorin (101) kaasun kierrätyslinja (112), mainitun kondensointijärjestelmän (140) ollessa yhdistettynä viidennellä annosteluventtiilillä (136) siirtoputkeen (116) kohdassa joka on mainitun neljännen venttiilin (133) ja mainitun siirtoputken (116) ulostulon reaktoriin (102) välissä ja ollessa yhdistettynä reaktorin (101) kaasun kierrätyslinjaan kohdassa joka on ennen jäähdytintä (113).

15 27. Patenttivaatimuksen 23 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että reaktori (102) on varustettu purkuvälineellä joka käsittää pystyputken (125) jonka yläpää on sijoitettu reaktorin (102) leijupedin sisäpuolelle ja alapää on yhdistetty yhteen (126) mainituista siirtoputkista, mainitun pystyputken (125) ollessa varustettu venttiilillä (134) kierrätyksen virtausnopeuden säätämiseksi, ja mainitun siirtoputken (126) ulostulon ollessa reaktoriin (101) ja sen ollessa varustettu venttiilillä (137) kaasuvirran lisäämiseksi, sijoitettuna mainitun virtausnopeuden säätöventtiilin (134) ja mainitun siirtoputken (126) ulostulon reaktoriin (101) välille.

28. Patenttivaatimuksen 27 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että reaktorin (101) kaasun kierätyslinja (112) on yhdistetty venttiiliin (137).

30 29. Laitteisto olefiinien $\text{CH}_2=\text{CHR}$, missä R on vety tai alkyyli- tai radikaali, jossa on 1 - 12 hiiliatomia, polymeeroimiseksi kaasufaasissa, muodostuen kahdesta kaasufaasi-reaktorista (105 ja 106) jotka on yhdistetty siirtoputkilla (156 ja 166) ja varustettu katalyytin (159) ja olefiinin (154 ja 164) syöttöjärjestelmillä ja kaasun

kierrätyslinjoilla (152 ja 162) sekä kaasun puristus- (151 ja 161) ja jäähdytys- (153 ja 163) järjestelmillä, t u n n e t t u siitä, että toinen (105) kahdesta reaktorista on leijupetireaktori kun taas toinen (106) on putkireaktori jossa on yläosa ja pohja, ja jossa pidetään yllä turbulenttisen leijupedin olosuhteita, mainitun leijupetireaktorin (105) ollessa varustettu purkuvälineellä, joka käsittää pystyputken (155) jonka yläpää on sijoitettu reaktorin (105) leijupedin sisään, alapää on yhdistetty siirtoputkeen (156) ja laskevaan osaan, mainitun pystyputken (155) ollessa varustettu ensimmäisellä venttiilillä (175) kierrätyksen virtausnopeuden säätämiseksi, johon venttiiliin kaasuvirta lähetetään toisen venttiilin (172) avulla, ja kolmannella venttiilillä (171) pesukaasun lisäämiseksi, mainitun siirtoputken (156) ulostulon ollessa mainitun putkireaktorin (106) pohjaan ja ollessa varustettu neljännellä venttiilillä (173) toisen kaasuvirran lisäämiseksi, sijoitettuna mainitun ensimmäisen venttiilin (175) ja mainitun siirtoputken (156) ulostulon mainitun putkireaktorin (106) pohjaan välille, mainitun putkireaktorin (106) yläpään ollessa yhdistetty kiinteä/kaasuerottimeen (165), ja mainitun kiinteä/kaasuerottimen ollessa yhdistetty mainitun putkireaktorin (106) kaasun kierrätyslinjaan (162) ja mainittuun siirtoputkeen (166) joka johtaa mainittuun leijupetireaktoriin (105).

30. Patenttivaatimuksen 29 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että mainitun pystyputken (155) yläpää on sijoitettu arinan (177) keskelle, lisäksi että mainittu ensimmäinen venttiili (175) on L-venttiili, joka käsittää lyhyen vaakasuoran putken osan joka on yhdistetty pystyputken (155) alenevaan osaan sellaisen kaarevan yhteen avulla, jolla on pieni kaarevuussäde, ja lisäksi että mainittu kiinteä/kaasuerotin on syklonityyppinen.

31. Patenttivaatimuksen 30 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että mainitun putkireaktorin (106)

kaasun kierrätyslinja (162) on yhdistetty mainittuihin toiseen, kolmanteen ja neljänteen venttiiliin (171, 172 ja 173).

5 32. Patenttivaatimuksen 31 mukainen laitteisto,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää kaasun konden-
sointijärjestelmän (180) jota syöttää mainittu leijupeti-
reaktorin (105) kaasun kierrätyslinja (152), mainitun kon-
densointijärjestelmän (180) ollessa yhdistetty siirtoput-
10 keen (156) viidennen annosteluventtiilin (176) avulla koh-
dassa joka on mainitun neljännen venttiilin (173) ja mai-
nitun siirtoputken ulostulon putkireaktoriin (106) välillä
ja ollessa yhdistetty reaktorin (105) kaasun kierrätyslin-
jaan kohdassa joka on jäähdystimen (153) jälkeen.

Fig. 1

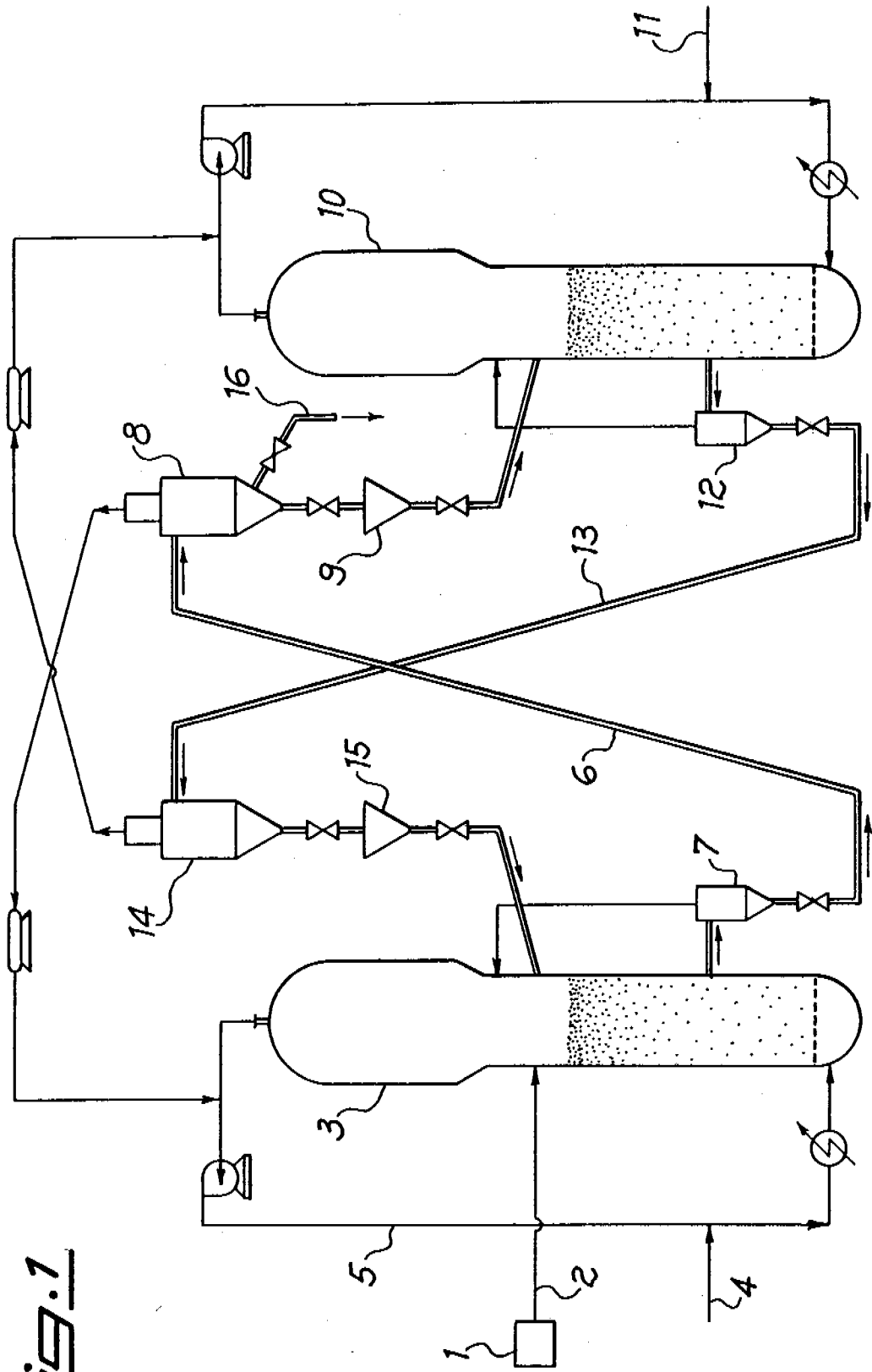


FIG. 2

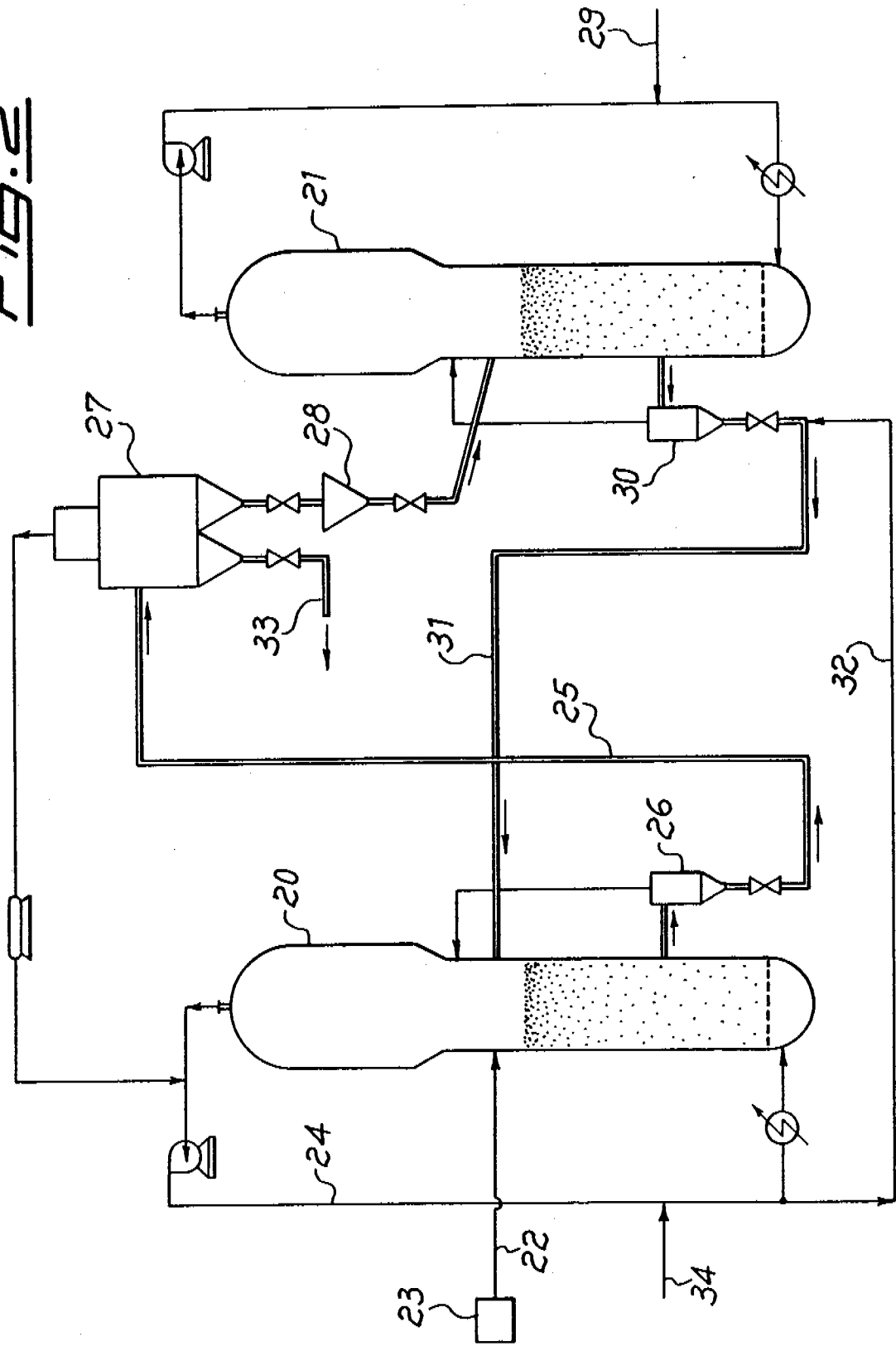


Fig. 3

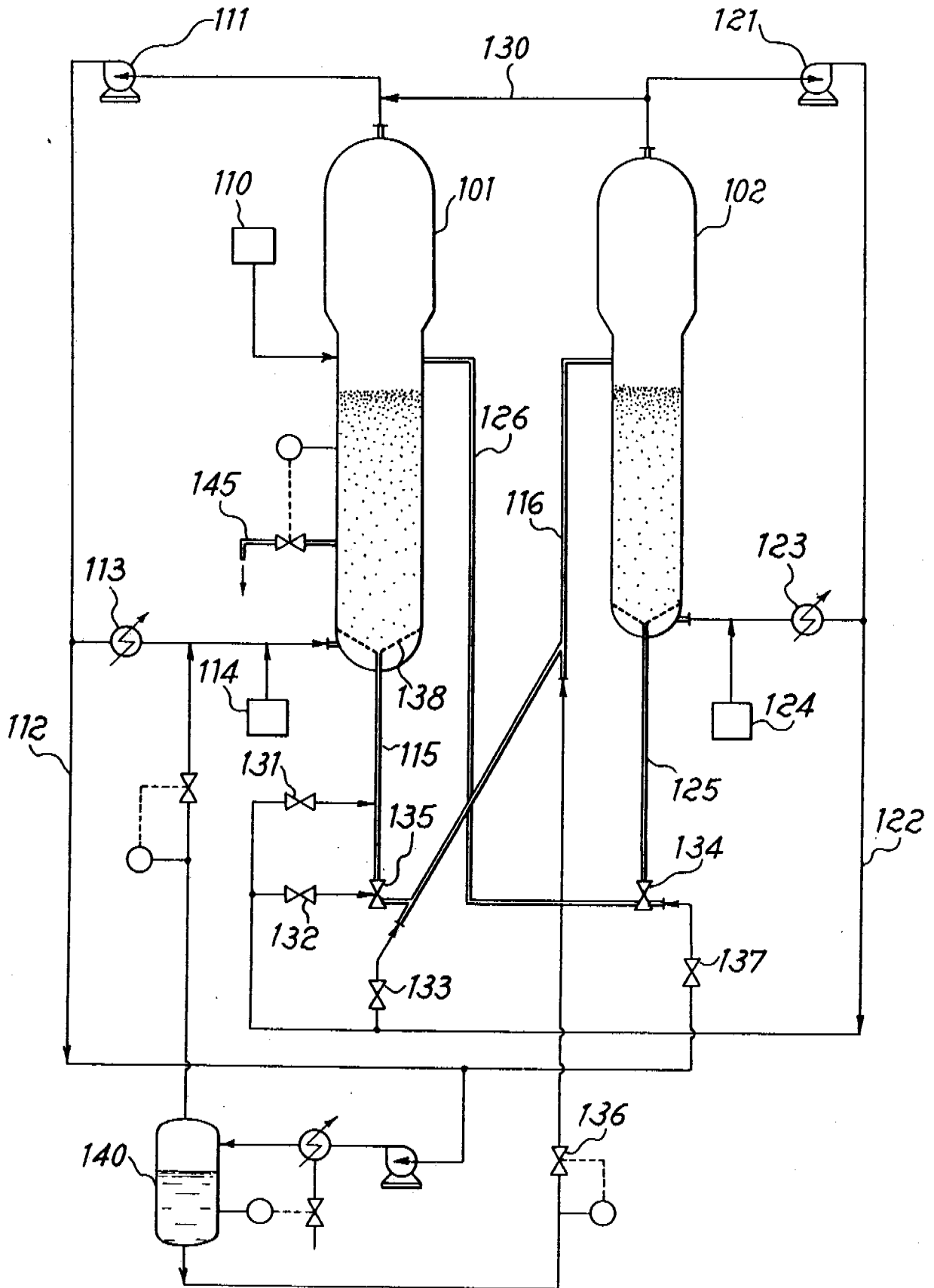
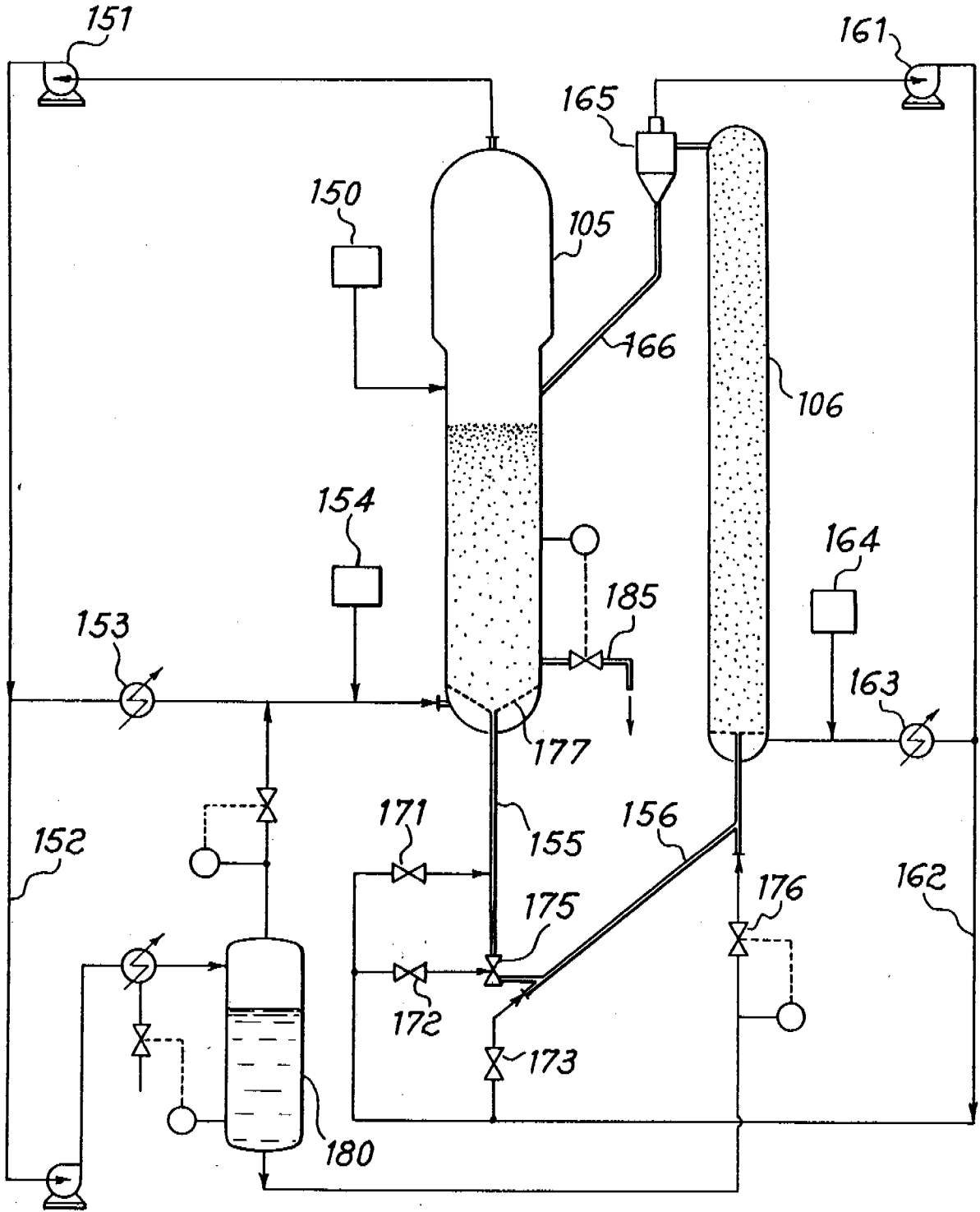


Fig. 4



PATENTTIHAKEMUS NRO 932803	LUOKITUS C 08F 2/34, 10/00, 110/02
--	--

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI) tutkitut luokat C 08F 2/34
Tiedonhaut ja muu aineisto

VIITEJULKAISUT		
Kategoria^{*)}	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
Y	FI C 81811 C 08F 2/34	1 - 34
X	EP A 324585, C 08F 4/68	35
Y	GB 1032945, 08f 25/00	1 - 34
Y	US 4113440, B 01J 8/08,	1 - 34
<p>*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este</p>		
Päiväys 10.8.2000	Tutkija 