



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 104089 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.11.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 08F 10/06, 2/14, 297/08

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 964572

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 15.11.1996

(24) Alkupäivä - Löpdag 15.11.1996

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 16.05.1998

(73) Haltija - Innehavare

1. Borealis A/S, Lyngby Hovedgade 96, 2800 Lyngby, Danmark, (DK)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Ala-Huikka, Sirpa, Korvatunturintie 5 B 7, 00970 Helsinki, (FI)  
2. Garoff, Thomas, Borgsröinkuja 4 K 104, 00840 Helsinki, (FI)  
3. Leinonen, Timo, Massatie 8, 06750 Tolkkinen, (FI)  
4. Harlin, Ali, Kärppärinne 1, 01450 Vantaa, (FI)  
5. Bergman, Fred, Nustadslyfa 21, 3970 Langesund, Norge, (NO)

(74) Asiamies - Ombud: Neste Oy, Patenttupalvelu, PL 310, 06101 Porvoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Prosessi propeenin homo- tai kopolymeerien valmistamiseksi  
Process för framställning av homo- eller sampolymerer av propen

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 88047 (C 08F 4/649), EP A 132893 (C 08F 10/00), EP A 495527 (C 08F 10/00),  
EP A 176133 (C 08F 297/08), GB B 984113 (C 08f), GB B 1077681 (C 01g 23/02),  
US A 4214063 (C 08F 2/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Prosessi propeenin homo tai kopolymeeroimiseksi, missä propeenia polymeroidaan katalyytin läsnäollessa korotetussa lämpötilassa reaktioväliaineessa, jossa pääosan muodostaa propeeni. Polymerointi suoritetaan ainakin yhdessä slurry-reaktorissa, edullisesti kahdessa peräkkäisessä slurry-reaktorissa, missä polymerointi suoritetaan nestemäisen propeenin läsnäollessa lämpötilassa välillä 80-91 °C ja katalyyttisysteemin läsnäollessa, joka tuottaa mainitulla lämpötila-alueella korkean tuottavuuden ja oleellisesti vakion isotaktisuuden laajalla sulaindeksialueella.

Process för homo- eller kopolymerisering av propen varvid polymerisationen sker i närvaro av katalysator vid förhöjd temperatur i reaktionsmedium, vars huvud-del består av propen. Polymiseringen utföres i åtminstone en slurry-reaktor, fördelaktigt i två sekventiella slurry-reaktorer, i vilka polymeriseringen utföres i närvaro av flytande propen i temperaturer mellan 80 - 91 °C och i närvaro av ett katalyssystem, som producerar i nämnda temperatursområdet hög produktivitet och bidrar till väsentligt konstant isotaktisitet inom ett brett smältindexområde.

## Prosessi propeenin homo- ja kopolymeerien valmistamiseksi

- 5 Keksimö koskee prosessia propeenin homo- tai kopolymeerien valmistamiseksi propeeniväliaineessa.

Alfaolefiinien, esimerkiksi propeenin polymeroimiseksi tunnetaan useita prosesseja. Sellaisia prosesseja, joissa käytetään hyväksi Ziegler-Natta katalyyttejä, ovat esimerkiksi

10 liuottimessa kuten n-heksaanissa suoritettu lietepolymerointi, alfaolefiinimonomeerissa kuten propeenissa suoritettu massa- tai lietepolymerointi ja kaasumaisessa monomeerissa kuten kaasumaisessa propeenissa suoritettu kaasufaasupolymerointi. Edelleen tunnetaan myös näiden prosessien yhdistelmiä kuten slurry-polymerointi, jota seuraa kaasufaasipolymerointi.

15

Kaasufaasiprosessit ovat edullisia siksi, että inertin hiilivedyn talteenotto ja uudelleenkäyttö on yksinkertaisempaa kuin lieteprosesseissa. Monomeerien talteenotossa ja uudelleenkäytössä tarvittavan laitteiston hinta on pieni verrattuna lietepolymerointiin. Eräs kaasufaasiprosessien haitta on se, että monomeeri reaktorin sisällä on kaasufaasissa ja siksi

20 monomeerikonsentraatio on suhteellisen alhainen verrattuna vastaavaan lieteprosesseissa. Tästä on tuloksena alhaisempi reaktionopeus ja katalyytin painoyksikköä kohti saatavan polymeerisaannon lisäämiseksi on välttämätöntä lisätä viipymäaikaa reaktorissa lisäämällä reaktorin tilavuutta.

- 25 Kirjassa Y.V. Kissin, *Kinetics of Polyolefin Polymerization with Heterogenous Ziegler-Natta Catalyst* (1981), s. 10, 11, 70, 71, 125 on tarkasteltu lämpötilan vaikutusta propeenin polymeroinnissa  $TiCl_3$ -pohjaisia Z-N katalyyttejä käytettäessä. Katalyyttien aktiivisten keskusten on osoitettu olevan stabiileja aina 80 °C:een asti. Polymerointiprosesseissa, jotka suoritetaan suhteellisen korkeissa, esimerkiksi 70-80 °C:een lämpötiloissa ja
- 30 korkeilla monomeerikonsentraatioilla tilanne, jossa ketjujen syntymisen ja ketjujen päättymisen nopeus ovat yhtäsuuret, saavutetaan aikaisin. Sellaisten katalyyttien yleinen polymeerisaanto on yleensä alhainen ja prosessi edellyttää hyvin kallista tuhkanpoistoa.

Eurooppa-patenttijulkaisun EP 0 417996 mukaisesti on esitetty erikoiskatalyytti propeenin polymeroimiseksi hyvin korkeissa 150-300 °C:een lämpötiloissa. Katalyytillä on tyypillinen rakenne, joka on mahdollista patenttivaatimusten kohteena olevalle organometalli-alumiinikomponentille ja piiyhdisteelle. Tämä prosessi ei kuitenkaan ole käytännöllinen, koska esitetyt polymerointilämpötilat ovat korkeampia kuin polypropeenin sulamislämpötila.

Sergeev et al (Macromol. Chem., 185, (1984), 2377-2385) ovat havainneet  $TiCl_4/EB-AlEt_3/EB$  katalyyteillä lievän isotaktisuusindeksin nousun ohitetettaessa lämpötila-alue 20-60 °C ja nopean laskun yli 70 °C:ssa. Edelleen Spitz ja Guoyt (Macromol. Chem., 190 (1989), 707-716) raportoivat  $MgCl_2/TiCl_4$ -katalyyteillä, että aktiivisten keskusten lukumäärä pysyy vakiona alueella 50-70 °C. Yli 80 °C:een lämpötilassa aktiivisuus vähenee ja katalyytti deaktivoituu.

Monissa patenttihakemuksissa mainitaan, että voitaisiin käyttää korkeampia lämpötiloja kuten aina 100 °C:een asti. Kuitenkin sellaisissa julkaisuissa, esimerkiksi EP 0 438068 ja EP 0 412750 vain alempia 70-80 °C:een lämpötiloja on esitetty esimerkeissä. Siksi tunnetun tekniikan mukaisesti on käytetty vain alempia lämpötiloja aina 80 °C:een asti.

US-patentista 5093415 on tunnettua korkean lämpötilan (yli 100 °C) prosessi, joka käyttää erityistä magnesiumia, titaania, halidia ja karboksyylihapoesteriä käsittävää katalyyttiä, joka sisältää kaksi samassa tasossa olevaa koplaanarista esteriryhmää kiinnittyneinä viereisiin hiiliatomeihin. Kuitenkin tämä on kaasufaasiprosessi ja vertailuesimerkit alemmissä lämpötiloissa osoittavat aktiivisuuden vähenevän 80 °C:een yläpuolella.

25

Suomalainen patenttihakemus 954814 koskee prosessia propeenin polymeroimiseksi ainakin yhdessä slurry-reaktorissa, missä lämpötila ja paine ovat reaktioseoksen kriittisen lämpötilan ja paineen yläpuolella. Yksi pääeduista toimittaessa superkriittisissä olosuhteissa on se, että suuria määriä vetyä voidaan vapaasti lisätä slurry-reaktoriin, koska vety liukenee helposti superkriittiseen fluidiin.

30

Esilläoleva keksintö koskee monivaiheprosessia propeenin homo tai kopolymeroimiseksi, missä propeenia polymeroidaan katalyytin läsnäollessa korotetussa lämpötilassa reak-

tioväliaineessa, jonka pääosan muodostaa propeenin. Prosessille on tunnusomaista se, että polymerointi suoritetaan vähintään yhdessä slurry-reaktorissa, edullisesti kahdessa peräkkäisessä slurry-reaktorissa, missä polymerointi suoritetaan nestemäisen propeenin läsnäollessa, lämpötilan ollessa ainakin yhdessä reaktorissa välillä 80-91 °C, ja sellaisen katalyyttisysteemin läsnäollessa, joka antaa mainitulla lämpötila-alueella korkean tuotavuuden ja olennaisesti vakion isotaktisuuden laajalla sulaindeksialueella.

Katalyyttinä voidaan käyttää mitä tahansa sellaista stereospesifistä katalyyttiä propeenin polymeroimiseksi, joka antaa tietyn tehokkuuden lämpötila-alueella 80-91 °C. Ensiksikin, katalyytin tuottavuuden on oltava yli 40 kg PP/g cat h. Toiseksi, katalyytin on annettava suhteellisen korkea isotaktisuusindeksi, joka pysyy olennaisesti vakiona vaikka tuotetaan vaihtelevia sulaindeksejä omaavia polymeerejä. Tavanomaisilla Ziegler-Natta katalyyteillä isotaktisuusindeksi on alhaisella tasolla ja putoaa kun sulaindeksi kasvaa.

Esimerkkejä katalyyttisysteemeistä, jotka ovat käyttökelpoisia keksinnön mukaisesti, ovat esimerkiksi suomalaisissa patenteissa FI86866, FI96615 ja FI88048 esitetyt katalyytit.

Eräs suositeltava keksinnön mukaisesti käytettävä katalyytti on esitetty suomalaisessa patentissa FI88047. Patentissa on esitetty menetelmä prokatalyyttikomposition valmistamiseksi magnesiumdikloridista, titaaniyhdisteestä, alemmasta alkoholista ja vähintään hiiliatomia sisältävästä ftaalihapon esteristä. Patentin mukaisesti suoritetaan transesteröinti-reaktio korotetussa lämpötilassa alemman alkoholin ja ftaalihappoesterin välillä, jolloin alemman alkoholin ja ftaalihapon esteriryhmät vaihtavat paikkaansa. Eräs suositeltava katalyytti on esitetty myös suomalaisessa patentihakemuksessa FI963707.

MgCl<sub>2</sub>:ta voidaan käyttää sellaisenaan tai se voi olla yhdistettynä silikaan, esimerkiksi absorboimalla silikaa MgCl<sub>2</sub> sisältävällä liuoksella tai lietteellä. Käytettävä alempi alkoholi voi olla edullisesti metanoli tai etanoli, erikoisesti etanoli.

Prokatalyytin valmistuksessa käytettävä titaaniyhdiste on edullisesti orgaaninen tai epäorgaaninen titaaniyhdiste, joka on hapetusasteessa 3 tai 4. Titaaniyhdisteenä voidaan käyttää myös muita siirtymämetalliyhdisteitä, kuten vanadiini-, sirkonium-, kromi-, molybdeeni- ja wolframiyhdisteitä. Titaaniyhdiste on tavallisesti halidi tai oksihalidi,

orgaaninen metallihalidi tai pelkkä metallo-orgaaninen yhdiste, jossa orgaanisia ligandeja on kiinnitetty siirtymämetalliin. Erikoisen suositeltavia ovat titaanihalidit, erityisesti  $TiCl_4$ . Titanointi suoritetaan edullisesti kahdessa tai kolmessa vaiheessa.

- 5 Käytetyn ftaalihappoesterin alkoksiryhmä käsittää ainakin 5 hiiliatomia, edullisesti ainakin 8 hiiliatomia. Siten esterinä voidaan käyttää esimerkiksi propyyliheksyyliiftalaattia, dioktyyliiftalaattia, dinonyyliiftalaattia, di-isodesyyliiftalaattia, diundesyyliiftalaattia, ditride-syyliiftalaattia tai ditetradesyyliiftalaattia. Moolisuhde ftaalihappoesterin ja magnesium-halidin välillä on edullisesti noin 0,2.

10

Transesteröinti voidaan suorittaa esimerkiksi valitsemalla ftaalihappoesteri-alempi alkoholi-pari, joka spontaanisti tai prokatalyyttikompositiota vahingoittamattoman katalyytin läsnäollessa transesteröi katalyytin korotetuissa lämpötiloissa. Transesteröinti on edullista suorittaa lämpötilassa, joka on välillä 110-150 °C, edullisesti välillä 120-140 °C.

15

Ylläolevalla menetelmällä valmistettua katalyyttiä käytetään yhdessä organometalli-kokatalyytin kuten alumiintrialkyylin kanssa ja edullisesti ulkoisen donorin, kuten sykloheksyyli-metyylimetoksisilaanin tai disyklopentyli-dimetoksisilaanin kanssa.

- 20 Katalyytti voidaan myös esipolymeroida ennen syöttämistä polymerointireaktoriin. Esipolymeroinnissa katalyyttikomponentit saatetaan lyhyeksi ajaksi kosketukseen mono-meerin kanssa ennen syöttämistä reaktoriin.

- 25 Yllä kuvattu menetelmä tekee mahdolliseksi valmistaa polypropeeneja, joiden molekyyli-paino ja sulaindeksi vaihtelee alhaisesta hyvin korkeaan ja samalla säilyy korkea isotak-tisuusindeksi. Keksinnön mukaisilla katalyyteillä voidaan saada suurempi määrä polymeeriä kuin tavanomaisilla katalyyteillä tai suurempi tilavuustuotanto voidaan saavuttaa samalla reaktoritilavuudella. Tuotteilla on korkea elastisuus tai korkea kiteisyys ja korkea taivutuskerroin.

30

Keksinnön ensimmäisen suoritusmuodon mukaisesti prosessi käsittää ainoastaan yhden slurry-reaktorin, jota käytetään 80 °C:een ja reaktioseoksen kriittisen lämpötilan välillä olevassa lämpötilassa. Tämä merkitsee sitä, että lämpötila on yleisesti välillä 80 °C ja 91

°C. Paineella ei ole ylärajaa, mutta käytännön syistä suositeltavat paineet ovat alueella 46-70 bar, edullisesti 50-70 bar.

5 Polymerointi suoritetaan syöttämällä katalyyttisysteemi, reaktiolaimentimena toimiva propeenin ja valinnaisen vedyn ja komonomeerin seos slurry-reaktoriin. Polymerointilämpö poistetaan jäähdyttämällä reaktoria jäähdytysvaipan avulla. Viimymäärän slurry-reaktorissa täytyy olla ainakin 15 minuuttia, edullisesti 20-100 min riittävän polymeroitumisasteen saamiseksi. Tämä on välttämätöntä, jotta saavutettaisiin ainakin 40 kg PP/g cat polymeerisaanto.

10

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan reaktoriin syötetään keveitä inerttejä hiilivetyjä. Esimerkkejä sellaisista hiilivedyistä ovat isobutaani, n-butaani ja isopentaani. Keveät, inertit hiilivedyt polymerointiseoksessa alentavat reaktorissa tarvittavaa painetta. Lisään-  
15 tynyt katalyytin aktiivisuus suhteellisen korkeassa lämpötilassa kompensoi alentuvasta propeenikonsentraatiosta johtuvan alentuneen aktiivisuuden.

Jos haluttu tuote on alemman molekyylipainon polypropeeni, vetyä voidaan syöttää reaktoriin. Vetyä voidaan lisätä reaktoriin 0,001-100 mol H<sub>2</sub>/kmol propeenaa, edullisesti 1,5-15 mol H<sub>2</sub>/kmol propeenaa.

20

Komonomeerejä voidaan lisätä reaktoriin halutuissa määrissä, edullisesti 0-20 % monomeerisyötöstä. Muun muassa eteeniä, buteenia ja hekseeniä voidaan käyttää komonomeereinä valmistettaessa polymeerejä puhallusvalettuja levyjä, putkea ja filmiä varten.

25

Keksinnön erään suositeltavan suoritusmuodon mukaan se käsittää kaksi slurry-reaktoria, joita operoidaan lämpötilassa 80-91 °C:ssa. Kaksoisreaktorisysteemiä käytetään, koska se vähentää mahdollisuutta, että katalyyttipartikkelit siirtyvät reagoimittomina toiseen reaktoriin. Tämä voisi aiheuttaa geelejä tai vaikeuksia alavirtaa kohti johtuen korkeasta katalyytin aktiivisuudesta. Paine voi olla välillä 35-70 bar, vaikka se voi edullisesti olla  
30 vähemmän, esimerkiksi 40-60 bar, jos reaktioseokseen syötetään keveitä hiilivetyjä. Vetyä voi olla läsnä määrissä 0-15 mol/kmol propeenisyötöstä, edullisesti 0-3 mol/kmol propeenista. Koska polymerointilämpötila on korkea, molekyylipainojakauma pyrkii olemaan kapea, mutta sitä voidaan säätää kahdessa reaktorissa vaihtelemalla vetykon-

sentraatiota eri reaktoreissa. Viipymäaika voi vaihdella välillä 15-100 min siten, että viipymäaika toisessa reaktorissa voi olla sama kuin ensimmäisessä reaktorissa tai aina kolme kertaa niin suuri kuin ensimmäisessä reaktorissa.

- 5 Vetyä voidaan lisätä toiseen reaktoriin 0,001-100 mol H<sub>2</sub>/kmol propeenaa, edullisesti alueella 1,5-15 mol H<sub>2</sub>/kmol propeenaa. Vedyn määrä toiseen reaktoriin voi olla yhtä suuri tai suurempi kuin ensimmäiseen reaktoriin.

- Keksinnön erään suositeltavan suoritusmuodon mukaisesti käytetään kahta peräkkäistä loop-reaktoria ja polymerointilämpötila ensimmäisessä reaktorissa on alempi kuin toisessa reaktorissa. Katalyytin polymerointiaktiivisuus alenee ensimmäisessä loop-reaktorissa, mutta tätä vaikutusta voidaan kompensoida toisessa reaktorissa johtuen korkeasta lämpötilasta.

- 15 Komonomeerejä voidaan syöttää ensimmäiseen reaktoriin ja toiseen reaktoriin halutuissa määrissä, edullisesti 0-20 % monomeerisyötöstä. Komonomeereinä voidaan käyttää muun muassa eteeniä, buteenia ja hekseeniä valmistettaessa polymeerejä puhallusvalulevyjä, putkea ja filmiä varten.

- 20 Tällä tavalla voidaan valmistaa polymeerejä, joilla on leveä tai bimodaalinen molekyylipainojakautuma. Polymeereillä on korkea 1700-2100 MPa:n taivutusmoduli.

Jos halutaan polymeerejä, joilla on leveä tai hyvin leveä tai bimodaalinen molekyylipainojakauma, slurryreaktoria tai -reaktoreita voi seurata yksi tai useampi kaasufaasireaktori.

- 25 Tällä tavalla voidaan käyttää korkeampia komonomeeripitoisuuksia ja saavuttaa multimodaalituotteita. Polymerointi kaasufaasissa voidaan suorittaa 60-100 °C:een lämpötilassa ja 10-40 bar:n paineessa. On suotavaa, ettei lainkaan vetyä tai vain pieni määrä vetyä syötetä kaasufaasireaktoriin. Jos vetyä käytetään, se valinnaisesti poistetaan reaktioseoksesta ennenkuin polymeeri syötetään kaasufaasireaktoriin. Tämä voidaan suorittaa tavanomaisella tavalla, esimerkiksi syklonierottimilla tai muulla sopivalla flash-säiliöllä.

Tällä tavalla voidaan valmistaa hyvin iskulujia tuotteita, joilla on parantunut jäykkyys.

Keksintöä havainnollistetaan edelleen seuraavilla ei-rajoittavilla esimerkeillä.

#### Esimerkit 1a-1d

5

Esimerkeissä 1a-1d käytetty katalyytti valmistettiin suomalaisen patentin 88047 mukaisesti. Kaksi titanointia suoritettiin. Ensimmäisessä titanoinnissa donorin (dioktyyliftalaatti) suhde magnesiumiin oli 0.15. Toisessa titanoinnissa ei käytetty donoria lainkaan. Katalyytin titaanipitoisuus oli 2,0 p-%.

10

Propeenia polymeroitiin sekoitustankkireaktorissa, jonka tilavuus oli 5 l. Noin 0,6 ml trietyylialumiinia (TEA) kokatalyyttinä, noin 0,2 ml sykloheksyyldimetoksisilaanin (CHMMS) 25 %:sta n-heptaaniliuosta ulkoisena donorina ja 30 ml n-heptania sekoitettiin ja seoksen annettiin reagoida 5 minuutin ajan. Puolet seostesta lisättiin reaktoriin. Al/Ti-  
15 suhde oli 500 ja Al/ulkoisen donori-suhde oli 20 mol/mol. Reaktoriin johdettiin 70 mmol vetyä ja 1400 g propeenia ja lämpötila kohotettiin 15-30 minuutissa haluttuun polymerointilämpötilaan. Polymerointiaika oli 60 minuuttia, jonka jälkeen polymeeri otettiin ulos reaktorista.

20 Käytetyt polymerointiolosuhteet on esitetty allaolevassa Taulukossa 1.

Taulukko 1 : Polymerointiolosuhteet

25

Esimerkki	Polymerointi- lämpötila °C	Katalyytin määrä mg	TEA ml	CHMMS ml	Aika polymeroin- tilämpötilan saavuttamiseen min	Saanto g
1 a	70	24	0,68	0,2	15,5	773
1 b	80	20	0,57	0,17	23	1012
1 c	85	20,6	0,59	0,17	26	1018
1 d	90	20,7	0,59	0,17	33	1002

30

#### Esimerkki 2a-2d

Esimerkeissä 2a-2d käytetty katalyytti valmistettiin suomalaisen patenttihakemuksen



FI963707 mukaisesti. Ensimmäisessä titanoinnissa donorin (dioktyyliftalaatti) suhde magnesiumiin oli 0,15. Toisessa titanoinnissa donori/Mg suhde oli 0,10. Kolmannessa titanoinnissa ei käytetty donoria. Katalyytin titaanipitoisuus oli 2,5 p-%.

5 Polymerointi suoritettiin kuten Esimerkissä 1.

Taulukko 2 : Polymerointiolosuhteet Esimerkissä 2

Esimerkki	Polymerointilämpötila °C	Katalyytin määrä mg	TEA ml	CHMMS ml	Aika polymerointilämpötilan saavuttamiseen min	Saanto g
2 a	70	19,8	0,71	0,21	19,5	825
2 b	80	16,9	0,60	0,18	23	944
2 c	85	18,5	0,66	0,19	25	916
2 d	90	21,0	0,75	0,22	28	941

15 Vertailuesimerkki 1a-1d

Vertailukatalyytti valmistettiin suomalaisten patenttien FI70028 tai EP864472 mukaisesti. Tälle tunnetun tekniikan mukaiselle katalyytille on luonteenomaista, että mitään transesteröintiä ei tapahdu valmistuksessa käytetyssä titanointilämpötilassa. Toisin sanoen lisätty sisäinen donori aktivoitua prokatalyytissä on olennaisesti sama myös titanointikäsittelyn jälkeen. Katalyytin titaanipitoisuus oli 2,4 p-%. Koepolymerointi suoritettiin kuten Esimerkissä 1.

Polymerointiolosuhteet on esitetty seuravassa Taulukossa 3.

25

Taulukko 3: Vertailuesimerkeissä a-d käytetyt polymerointiolosuhteet

Esimerkki	Polymerointilämpötila °C	Katalyytimäärä mg	TEA ml	CHMMS ml	Aika polymerointilämpötilan saavuttamiseen min	Saanto g
a	70	15,9	0,54	0,16	15	604
b	80	18,0	0,62	0,18	24	840
c	85	18,1	0,62	0,18	25	757
d	90	17,9	0,61	0,18	28	495

30

Polymerointitulokset on esitetty Taulukossa 4. Sulaindeksi mitattiin ISO 1133:1991 mukaisesti. Isotaktisuusindeksi mitattiin uuttamalla kiehuvalle n-heptaanilla 1 tunnin ajan Kumagawa-lasiekstraktorissa. Isotaktisuusindeksi on polymeerin n-heptaaniin liukenematon määrä painoprosenteiksi laskettuna.

Taulukko 4: Polymerointien tulokset

Esimerkki	Polymerointilämpötila °C	Aktiivisuus kgPP/g cat h	Aktiivisuus kg PP/g Ti	MFR <sub>2</sub> g/10 min	Bulkitiheys kg/m <sup>3</sup>	Isotaktisuusindeksi %
1 a	70	32,2	1610	5,6	380	98,0
1 b	80	50,6	2530	8,9	410	97,5
1 c	85	49,4	2471	12,3	420	97,8
1 d	90	48,4	2420	17,9	400	98,8
2 a	70	41,7	1667	4,5	430	97,3
2 b	80	55,9	2234	8,9	500	97,9
2 c	85	49,5	1981	11,9	490	97,5
2 d	90	44,8	1792	16,7	510	97,4
Vert. a	70	38,0	1583	9,4	470	95,6
Vert. b	80	46,7	1944	15,1	470	96,2
Vert. c	85	41,8	1743	22,8	460	95,6
Vert. d	90	27,2	1152	36,0	460	93,1

Taulukossa 4 esitetyt tulokset osoittavat selvästi, että keksinnön mukaisilla katalyyteillä on mahdollista lämpötilavälillä 80-90 °C polymeroida propeenina katalyytin aktiivisuuden pysyessä korkealla tasolla, kun taas tavanomaisilla Ziegler-Natta katalyyteillä aktiivisuus laskee noin arvosta 46 kg PP/g cat h arvoon 27 kg PP/g cat h. Isotaktisuusindeksi on keksinnön mukaisilla katalyyteillä oleellisesti vakiolla ja hyvin korkealla tasolla huolimatta lisääntyneestä lämpötilasta, kun taas vertailukatalyytillä isotaktisuusindeksi on alhaisella tasolla ja laskee lämpötilan noustessa. Sulaindeksitaso vertailukatalyytillä kasvaa lämpötilan noustessa, mutta tämä tapahtuu isotaktisuusindeksin kustannuksella. Sensijaan keksinnön mukaisella katalyytillä sulaindeksi kasvaa, mutta isotaktisuusindeksi pysyy suunnilleen samalla tasolla.

Seuraavat esimerkit ja vertyailuesimerkit osoittavat, että on mahdollista saavuttaa suurempi määrä polymeeriä samalla määrällä keksinnön mukaista katalyyttiä.

#### Esimerkki 4

5

Loop-reaktori-kaskadi, jonka tilavuus on  $79 \text{ m}^3$ , tuottaa  $150000 \text{ t/v}$ , joka tarkoittaa  $18,75 \text{ t/h}$ . Loopeilla on identtinen rakenne, jossa tilavuus on  $39,5 \text{ m}^3$ , jäähdytyspinta-ala  $244 \text{ m}^2$ , läpimitta  $0,6 \text{ m}$  ja ominaispinta-ala  $5,67 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Yleinen lämmönsiirtokerroin on  $1200 \text{ W/m}^2\text{°C}$ , joka on tyypillisesti mitattu arvo loop-reaktoreissa propeenibulkille tai propaanislurrylle. Jäähdytysvaipan ominaislämpökapasiteetti on  $1,6 \text{ Wh/kg°C}$  ja jäähdytysvesivirta on  $900 \text{ m}^3/\text{h}$ . Jäähdytyskapasiteetti ei ole tapausta rajoittava ja jätetty siksi laskelmien ulkopuolelle.

Syöttölämpötila on  $25 \text{ °C}$  syötön sisältäessä  $90 \%$  propeenina ja loput propaania ja mahdollisesti vetyä MFR-säätöä varten. Minimi jäähdytysveden sisääntulolämpötila jäähdytysvaipan on  $37 \text{ °C}$ . Tämä vesi jäähdytetään vedellä, jonka sisääntulolämpötila on  $27 \text{ °C}$ . Tämä antaa minimilämpötilaeron  $10 \text{ °C}$ . Katalyytin tuottavuus perustuu yhtälöön  $\text{Tuottavuus} = A \cdot (\text{viipymäaika})^B \cdot (\text{propeenikonsentraatio})$ , ja kertoimelle A arvo on  $1531$  ja  $2139$  polymerointilämpötiloilla  $70 \text{ °C}$  ja vastaavasti  $90 \text{ °C}$ , ja kerroin B on  $0,744$ . Reaktiolämpö on  $557$

20

Wh/kg.

#### Esimerkki 4a

Yllä kuvatussa loop-loop reaktiokaskadin konversio lasketaan olevan  $50 \%$  kummassakin reaktorissa. Polymerointilämpötila on  $70 \text{ °C}$  ensimmäisessä reaktorissa ja  $90 \text{ °C}$  toisessa reaktorissa. Tämä merkitsee tuotantonopeutta  $62,3 \%$  ensimmäisessä loopissa ja vastaavasti  $37,7 \%$  toisessa loopissa. Kokonaistuotantonopeus on  $18,75 \text{ t/h}$  ja vastaava katalyyttisyöttö on  $0,746 \text{ kg/h}$ . Tuottavuus on  $39411 \text{ kgPP/kg cat}$  viipymääjalla  $91,2 \text{ min}$ .

25

#### Esimerkki 4b

30

Yllä kuvatussa loop-loop-reaktiokaskadin konversio lasketaan olevan  $35 \%$  ja vastaavasti  $50 \%$  toisessa loopissa. Polymerointilämpötila on  $70 \text{ °C}$  ensimmäisessä reaktorissa ja  $90 \text{ °C}$

toisessa reaktorissa. Tämä merkitsee tuotantonopeutta 55,4 % ensimmäisessä loopissa ja vastaavasti 44,4 % toisessa loopissa. Kokonaistuotanto on 18,75 t/h ja vastaava katalyyttisyöttö on 0,522 kg/h. Tuottavuus on 35876 kgPP/kg cat viipymääjällä 74,5 min.

#### 5 Esimerkki 5a (vertailu)

Yllä kuvatun loop-loop reaktiokaskadin konversion lasketaan olevan 50 % kummassakin reaktorissa. Polymerointilämpötila on 70 °C molemmissa reaktoreissa. Tämä merkitsee tuotantonopeutta 68 % ensimmäisessä loopissa ja vastaavasti 32 % toisessa loopissa.

- 10 Kokonaistuotantonopeus on 18,75 t/h ja vastaava katalyyttisyöttö on 0,555 kg/h. Tuottavuus on 33816 kgPP/kg cat viipymääjällä 86,5 min.

Siten tuottavuus esimerkissä 4a on 16,5 % korkeampi kuin vertailuesimerkissä 5a, mikä merkitsee myös vastaavaa suoraa katalyyttisäästöä.

15

#### Esimerkki 5b (vertailu)

Yllä kuvatun loop-loop reaktiokaskadin konversion lasketaan olevan 35 % ja vastaavasti 50 % toisessa loopissa molempien ollessa 70 °C:ssa. Konversion aleneminen ensimmäisessä

- 20 loopissa on mahdollista, esimerkiksi propeenisyötön kasvaessa. Tämä merkitsee tuotantonopeutta 68 % ensimmäisessä loopissa ja vastaavasti 32 % toisessa loopissa kokonaistuotannosta laskettuna. Kokonaistuotantonopeus on 18,75 t/h ja vastaava katalyyttisyöttö on 0,623 kg/h. Tuottavuus on 30126 kgPP/kg cat viipymääjällä 70,7 min.

- 25 Siten tuottavuus Esimerkissä 4b on 19,1 % korkeampi kuin Esimerkissä 5b. On myös mahdollista päästä helpommin lähelle tuotantojakaumaa 50/50 Esimerkissä 4b kuin vertailuesimerkissä 5b.

#### Esimerkki 6

30

Yllä kuvatun loop-loop-reaktiokaskadin konversion lasketaan olevan 50 % molemmissa reaktoreissa 90 °C:ssa. Tämä merkitsee tuotantonopeutta 68 % ensimmäisessä loopissa ja vastaavasti 32 % toisessa loopissa kokonaistuotannosta laskettuna. Kokonaistuotantonopeus

on 18,75 t/h ja vastaava katalyyttisyöttö on 0,463 kg/h. Tuottavuus on 40483 kgPP/kg cat viipymääjalla 70,3 min.

104089

## Patenttivaatimukset

1. Prosessi propeenin homo tai kopolymeroimiseksi, missä propeenia polymeroidaan katalyytin läsnäollessa korotetussa lämpötilassa reaktioväliaineessa, jossa pääosan muodostaa propeeni, **tunnettu siitä, että** polymerointi suoritetaan ainakin yhdessä slurry-reaktorissa, edullisesti kahdessa peräkkäisessä slurry-reaktorissa, missä polymerointi suoritetaan nestemäisen propeenin läsnäollessa lämpötilan ollessa ainakin yhdessä reaktorissa välillä 80-91 °C, jolloin korkean tuottavuuden ja oleellisesti vakion isotaktisuuden saavuttamiseksi mainitulla lämpötila-alueella käytetään sellaista katalyyttisysteemiä, joka sisältää magnesiumkloridia, titaaniyhdistettä, alemmaa alkoholia ja ftaalihapon esterä, jolloin alemman alkoholin ja ftaalihapon esterin välillä on suoritettu transesteröinti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** alempi alkoholi on metanoli tai etanoli ja esterä on propyyliheksyyliiftalaatti, dioktyyliiftalaatti, di-nonyyliiftalaatti, di-isodesyyliiftalaatti, di-undesyyliiftalaatti, di-tridesyyliiftalaatti tai ditetradesyyliiftalaatti ja transesteröinti on suoritettu lämpötilassa 110-150 °C.

3. Patenttivaatimusten 1-2 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** se käsittää kaksi loop-reaktoria sarjassa, missä polymerointilämpötila toisessa reaktorissa on korkeampi kuin ensimmäisessä reaktorissa.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** keveitä hiilivetyjä, kuten isobutaania, n-butaania tai isopentaania lisätään toiseen tai molempiin reaktoreihin aina 35 %:iin saakka polymerointipaineen alentamiseksi.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** katalyytin aktiivisuus on yli 2000 kg PP/g Ti mainitulla lämpötila-alueella.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** katalyytti tuottaa isotaktisuuden, joka on vähintään 97 ja sulaindeksin vähintään 5.

7. Patenttivaatimuksen 1-6 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** katalyyttikomponentit saatetaan esikosketukseen ennen syöttämistä reaktoriin.

8. Jonkin vaatimuksen 1-7 mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** katalyytti on esipoly-  
meroitu propeenilla lämpötilassa 0-80 °C ennen syöttämistä reaktoriin.
9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, **tunnettu siitä, että** 1-20 %  
5 komonomeerejä kuten eteeniä tai buteenia lisätään reaktoriin.



## Patentkrav

1. Process för att homo- eller kopolymerisera propen, vari propen blir polymeriserat i närvaro av en katalyt i en förhöjd temperatur i ett reaktionmedium, vilket huvuddel är bestått av propen, **kännetecknad därav**, att polymeriseringen utförs åtminstone i en slurry-reaktor, förmånligt i två successiva slurry-reaktorer, vari polymeriseringen utförs i närvaro av flytande propen och temperaturen är åtminstone i en reaktor mellan 80 och 91 °C, då för att uppnå ett högt produktivitet och ett egenligt konstant isotaktisitet inom det nämnda området, använder man ett sådant katalytsystem, som innehåller magnesiumklorid, titanförening, lägre alkohol och ftalsyrans ester, då mellan det lägre alkoholet och ftalsyrans ester har utförts transesterering.
2. Processen enligt patentkrav 1 **kännetecknad därav**, att det lägre alkoholet är metanol eller etanol och estern är propylhexylftalat, dioktylftalat, di-nonylftalat, di-isodekylftalat, di-undekylftalat, di-tridekylftalat eller ditetradekylftalat och transestereringen har utförts i temperaturen 110-150 °C.
3. Processen enligt patentkrav 1 eller 2 **kännetecknad därav**, att det består av två successiva loop-reaktorer i ett serie, vari polymeriseringstemperaturen i den andra reaktoren är högre än i den första reaktoren.
4. Processen enligt patentkrav 1 - 3 **kännetecknad därav**, att lätta kolväten, lika isobutan, n-butan eller isopentan blir tilläggs in i den andra eller båda reaktorer ända till 35 % för att lägga polymeringstrycket.
5. Processen enligt något av förgående patentkrav **kännetecknad därav**, att katalytens aktivitet är över 2000 kg PP/g Ti inom det nämnda temperaturområdet.
6. Processen enligt patentkrav 5 **kännetecknad därav**, att katalyten producerar isotaktisiteten, som är åtminstone 97 och smätindexen, som är åtminstone 5.
7. Processen enligt patentkrav 6 eller 7 **kännetecknad därav**, att katalytkomponenter låt att prekontakta före inmatningen in i reaktoren.



8. Processet enligt något av patentkrav 6-8 **kännetecknad därav, att** katalyten är prepolymeriserats med propen i temperaturet 0-80 °C före inmatningen in i reaktoren.

9. Processet enligt något av förgående patentkrav **kännetecknad därav, att** 1-20 % komonomerer liksom eten eller buten blir tillägts in i reaktoren.

