



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



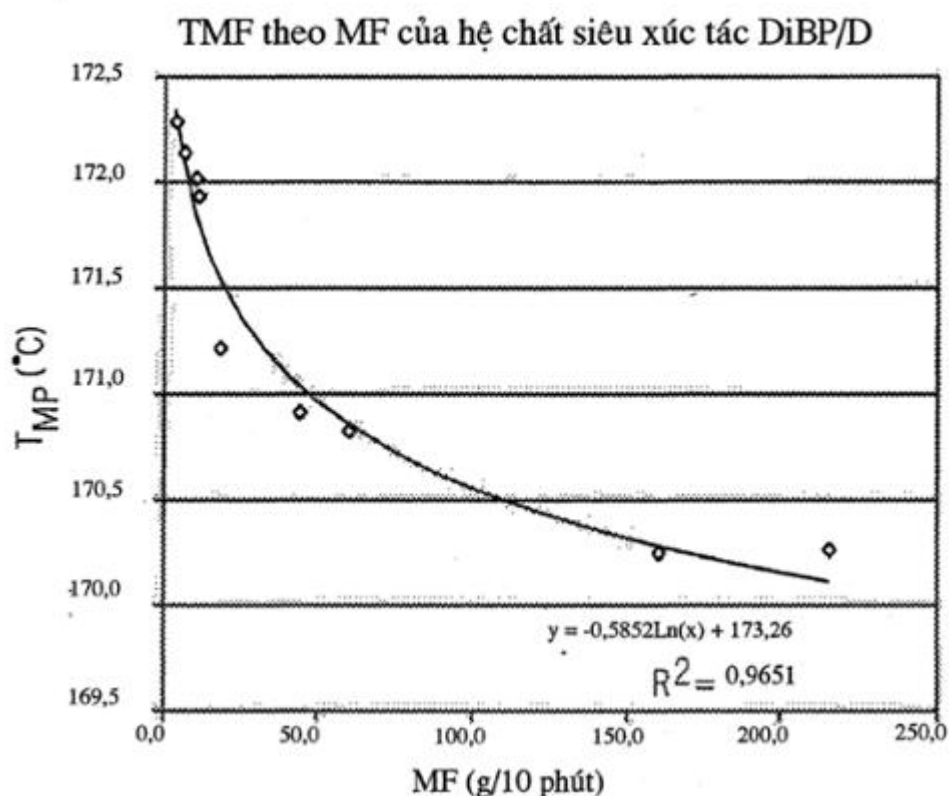
1-0026972

(51)⁷ C08F 10/06; B01J 31/22; C08F 4/651; (13) B
C08F 4/646; C08F 4/649; B01J 31/02

- (21) 1-2011-00450 (22) 23/02/2009
(86) PCT/US2009/034875 23/02/2009 (87) WO2010/021762 25/02/2010
(30) PCT/US2008/073882 21/08/2008 US; 12/390,785 23/02/2009 US
(45) 25/01/2021 394 (43) 25/04/2011 277A
(73) W. R GRACE & CO.-CONN. (US)
7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 U. S. A.
(72) CHEN Linfeng (US).
(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) HỖN HỢP CHẤT XÚC TÁC CÓ HỖN HỢP TÁC NHÂN KHÔNG CHẾ TÍNH
CHỌN LỌC DÙNG CHO QUY TRÌNH TRÙNG HỢP POLYME TRÊN CƠ SỞ
PROPYLEN

(57) Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác Ziegler-Natta bao gồm chất xúc tác siêu chọn lọc, chất đồng xúc tác và hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm tác nhân không chế tính chọn lọc thứ nhất, tác nhân không chế tính chọn lọc thứ hai, và tác nhân giới hạn hoạt tính. Quy trình trùng hợp sử dụng hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế tạo ra polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao có lưu lượng nóng chảy lớn hơn khoảng 50g/10phút. Quy trình trùng hợp xảy ra trong một thiết bị phản ứng đơn, sử dụng nồng độ hydro tiêu chuẩn mà không làm giảm nhất.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới hỗn hợp chất xúc tác và quy trình trùng hợp để sản xuất polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng chảy cao và độ cứng cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu về các polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao cùng với lưu lượng nóng chảy cao được đòi hỏi liên tục ngày càng tăng do nhu cầu đối với các polyme phức tạp hơn liên tục phát triển. Đã biết các hỗn hợp chất xúc tác polyme cùng với hỗn hợp của các tác nhân không chế độ chọn lọc (SCA: *Selectivity Control Agent*). Các hỗn hợp SCA có thể cho phép tạo ra các polyme trên cơ sở olefin có các đặc tính được góp phần từ mỗi SCA. Tuy nhiên, việc sử dụng các hỗn hợp chất xúc tác cùng với các hỗn hợp SCA không làm thay đổi tới bản chất tỏa nhiệt cao của phản ứng trùng hợp olefin. Nhiệt dư sinh ra trong quá trình trùng hợp được xem là một nguy cơ đáng kể tới khả năng vận hành của thiết bị phản ứng trùng hợp. Sự sinh nhiệt dư và/hoặc việc loại bỏ nhiệt không thỏa đáng có thể dễ làm nứt vỡ thiết bị sản xuất và/hoặc làm ngừng thiết bị phản ứng.

Được mong muốn nếu có thể có một hỗn hợp chất xúc tác để sản xuất các polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao/lưu lượng nóng chảy cao mà làm giảm, hoặc giảm thiểu, nguy cơ nứt vỡ thiết bị phản ứng, hoặc phải dừng lại do nhiệt dư.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác và quy trình trùng hợp để sản xuất polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng chảy cao và độ cứng cao. Hỗn hợp chất xúc tác có tính tự giới hạn và thể hiện sự đáp ứng hydro mạnh với việc sản xuất polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao/lưu lượng nóng chảy cao dưới các điều kiện trùng hợp tiêu chuẩn.

Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc, chất đồng xúc tác, và hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED: *Mixed External Electron Donor*). M-EED bao gồm tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA: *Activity Limiting Agent*), tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ nhất (SCA1: *First Selectivity Control Agent*), tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ hai (SCA2: *Second Selectivity Control Agent*). SCA1 và SCA2 có mặt với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 0,1 tới 1,0:1.

Theo một phương án, ALA được chọn từ este thơm hoặc dẫn xuất của nó, este béo hoặc dẫn xuất của nó, diete, poly(alkylen glycol) este, và các sự kết hợp của chúng.

Theo một phương án, SCA1 là dimetoxysilan.

Theo một phương án, SCA2 được chọn từ dietoxysilan, trietoxysilan, tetraetoxysilan, trimetoxysilan, diete, dialkoxibenzen, dimetoxysilan chứa hai nhóm alkyl mạch thẳng, dimetoxysilan chứa hai nhóm alkenyl, và các sự kết hợp của chúng.

Sáng chế đề xuất quy trình trùng hợp. Theo một phương án, quy trình trùng hợp được đề xuất bao gồm các bước cho propylen và tùy ý là ít nhất một olefin khác tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác trong thiết bị phản ứng trùng hợp dưới các điều kiện trùng hợp. Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm chất xúc tác siêu chọn lọc, chất đồng xúc tác và M-EED. Quy trình này còn bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng chảy ít nhất là 50g/10phút.

Theo một phương án, bản thân hỗn hợp chất xúc tác làm giới hạn phản ứng trùng hợp.

Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất. Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen được đề xuất chứa ít nhất là 5ppm tác nhân giới hạn hoạt tính. Polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng chảy lớn hơn khoảng 50g/10phút khi đo được theo tiêu chuẩn ASTM D 1238-01 ở 230°C, 2,16kg.

Một ưu điểm của sáng chế là đưa ra một hỗn hợp chất xúc tác được cải thiện.

Một ưu điểm của sáng chế là đưa ra một quy trình trùng hợp được cải thiện.

Một ưu điểm của sáng chế là đưa ra polyme trên cơ sở propylen được cải thiện.

Một ưu điểm của sáng chế là đưa ra một hỗn hợp chất xúc tác để sản xuất polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao/lưu lượng nóng chảy cao, hỗn hợp chất xúc tác này tự giới hạn phản ứng trùng hợp.

Một ưu điểm của sáng chế là quy trình sản xuất polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao/lưu lượng nóng chảy cao bằng các lượng tiêu chuẩn của hydro, mà không làm giảm nhót.

Một ưu điểm của sáng chế là tạo đưa ra polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng chảy cao cùng với một hoặc nhiều trong số các đặc tính sau đây: điểm nóng chảy cuối thấp, hàm lượng oligome thấp, ít độc hoặc không độc, các sản phẩm ít hoặc không phân hủy, và/hoặc ít hoặc không tạo ra mùi khó chịu.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện nhiệt độ nóng chảy cuối và lưu lượng nóng chảy của polyme trên cơ sở propylen.

Fig.2 là đồ thị thể hiện hàm lượng oligome và lưu lượng nóng chảy của polyme trên cơ sở propylen.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác được đề xuất. Hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc, chất đồng xúc tác, và hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED). M-EED bao gồm tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ nhất (SCA1), tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ hai (SCA2) và tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA). M-EED có tỷ lệ mol SCA1:SCA2 nằm trong khoảng từ 0,1:1 tới 1,0:1.

Cần hiểu rằng M-EED có thể bao gồm ba hoặc nhiều tác nhân không chế độ chọn lọc (SCA3, SCA4, v.v.) và/hoặc hai hoặc nhiều ALA.

Chất xúc tác siêu chọn lọc của hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế có thể là hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta. Chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta thông thường bất kỳ có thể được sử dụng trong hỗn hợp chất xúc tác này. Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta chứa

hợp chất kim loại chuyển tiếp và hợp chất kim loại thuộc nhóm 2. Hợp chất kim loại chuyển tiếp này có thể là một phức chất rắn được dẫn xuất từ hợp chất kim loại chuyển tiếp, ví dụ, các titan-, zircon-, crom- hoặc vanadi-hydrocarbyloxit, hydrocarbonyl, halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Hợp chất kim loại chuyển tiếp có công thức chung TrX_x trong đó Tr là kim loại chuyển tiếp, X là halogen hoặc nhóm C_{1-10} hydrocarboxyl hoặc hydrocarbonyl, và x là số nhóm X như vậy trong hợp chất kết hợp với hợp chất kim loại thuộc nhóm 2. Tr có thể là kim loại thuộc nhóm 4, 5 hoặc 6. Theo một phương án, Tr là kim loại thuộc nhóm 4, như titan. X có thể là clorua, bromua, C_{1-4} alkoxit hoặc phenoxit, hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một phương án, X là clorua.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về các hợp chất kim loại chuyển tiếp thích hợp có thể được sử dụng để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta gồm $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $TiBr_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Zr(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_5)_2Cl_2$, $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$, và $Ti(OC_2H_5)Cl_3$. Các hỗn hợp của các hợp chất kim loại chuyển tiếp này cũng có thể được sử dụng. Không có giới hạn về số lượng hợp chất kim loại chuyển tiếp miễn là ít nhất một hợp chất kim loại chuyển tiếp có mặt. Theo một phương án, hợp chất kim loại chuyển tiếp là hợp chất titan.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về các hợp chất kim loại thuộc nhóm 2 thích hợp bao gồm các magie halogenua, các dialkoxymagie, các alkoxymagie halogenua, các magie oxyhalogenua, các dialkylmagie, magie oxit, magie hydroxit, và các carboxylat của magie. Theo một phương án, hợp chất kim loại thuộc nhóm 2 là magie điclơua.

Theo một phương án tiếp theo, hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta là hỗn hợp của các nhóm titan được mang trên hoặc nếu không thì được dẫn xuất từ các hợp chất magie. Các hợp chất magie thích hợp bao gồm magie clorua khan, các sản phẩm cộng magie clorua, các magie dialkoxit hoặc các aryloxit, hoặc các magie dialkoxit hoặc aryloxit đã carboxyl hoá. Theo một phương án, hợp chất magie là magie di(C_{1-4})alkoxit, như dietoxymagie.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về các nhóm titan thích hợp bao gồm các titan alkoxit, các titan aryloxit, và/hoặc các titan halogenua. Các hợp chất được sử dụng để điều chế hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta bao gồm một

hoặc nhiều magie-di(C_{1-4})alkoxit, magie đihalogenua, magie alkoxyhalogenua, hoặc hỗn hợp của chúng và một hoặc nhiều titan tetra(C_{1-4}) alkoxit, titan tetrahalogenua, titan(C_{1-4})alkoxyhalogenua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Thành phần tiền chất có thể được sử dụng để điều chế hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta là như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thành phần tiền chất này có thể được điều chế bằng cách clo hoá hỗn hợp hợp chất magie, hợp chất titan đã nêu trên, hoặc hỗn hợp của chúng, và có thể bao gồm việc sử dụng một hoặc nhiều hợp chất, được gọi là "các tác nhân xén" (*clipping agent*), chúng hỗ trợ cho việc tạo ra hoặc hoà tan các thành phần đặc biệt thông qua việc hoán vị rắn/rắn. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các tác nhân xén thích hợp bao gồm các trialkylborat, đặc biệt là trietylborat, các hợp chất phenol, đặc biệt là crezol, và các silan.

Theo một phương án, thành phần tiền chất là hỗn hợp các hợp chất magie/titan có công thức $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ trong đó R_e là nhóm hydrocarbon béo hoặc thơm có từ 1 tới 14 nguyên tử cacbon hoặc COR' trong đó R' là nhóm hydrocarbon béo hoặc thơm có từ 1 tới 14 nguyên tử cacbon; các nhóm OR_e là giống nhau hoặc khác nhau; X độc lập là clo, brom hoặc iot; d nằm trong khoảng từ 0,5 tới 56, hoặc nằm trong khoảng 2-4; hoặc bằng 3; f nằm trong khoảng 2-116, hoặc nằm trong khoảng 5-15; và g nằm trong khoảng 0,5-116, hoặc nằm trong khoảng 1-3, hoặc bằng 2. Tiền chất này có thể được điều chế bằng cách kết tủa có khống chế thông qua việc loại bỏ rượu ra khỏi hỗn hợp phản ứng được sử dụng trong việc điều chế nó. Theo một phương án, môi trường phản ứng bao gồm hỗn hợp của dịch lỏng thơm, đặc biệt là hợp chất thơm đã clo hóa, như clobenzen, cùng với alkanol, đặc biệt là etanol, và chất clo hóa vô cơ. Các chất clo hoá vô cơ thích hợp bao gồm các dẫn xuất clo của silic, nhôm và titan, cụ thể như titan tetraclorea hoặc titan triclorea, và titan tetraclorea. Việc loại bỏ alkanol ra khỏi dung dịch được sử dụng trong quá trình clo hoá, dẫn đến sự kết tủa của tiền chất rắn, có hình thái học và diện tích bề mặt được mong muốn. Tiền chất này được tách ra khỏi môi trường phản ứng. Hơn nữa, các tiền chất thu được là đặc biệt đồng đều về kích cỡ hạt và khả năng chống vỡ vụn cũng như chống thoái biến của chất xúc tác siêu chọn lọc thu được. Theo một phương án, thành phần tiền chất này là $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$.

Tiền chất này tiếp đó được chuyển hóa thành chất xúc tác siêu chọn lọc rắn bởi phản ứng tiếp theo (halogen hoá) với hợp chất halogenua vô cơ, tốt hơn là hợp chất titan halogenua, và sự kết hợp của chất cho điện tử nội tại. Nếu chưa được đưa vào tiền chất với lượng thoả đáng, thì chất cho điện tử này có thể được bổ sung riêng rẽ trước khi, trong khi hoặc sau khi halogen hoá. Phương pháp này có thể được lặp lại một hoặc nhiều lần, tùy ý là với sự có mặt của các chất phụ gia bổ sung hoặc các chất hỗ trợ, và sản phẩm rắn cuối cùng được rửa bằng dung môi béo. Phương pháp bất kỳ để tạo ra, thu hồi và lưu giữ chất xúc tác siêu chọn lọc rắn là thích hợp để sử dụng theo sáng chế.

Một phương pháp thích hợp để halogen hoá tiền chất này là bởi phản ứng của tiền chất ở nhiệt độ cao với titan halogenua hoá trị bốn, tùy ý với sự có mặt của chất pha loãng hydrocacbon hoặc halohydrocacbon. Titan halogenua hoá trị bốn được ưu tiên là titan tetraclorua. Dung môi hydrocacbon hoặc halohydrocacbon tùy chọn được sử dụng để sản xuất chất tiền xúc tác quá trình trùng hợp olefin tốt hơn là chứa tới 12 nguyên tử cacbon kể cả đầu mút, hoặc tới 9 nguyên tử cacbon kể cả đầu mút. Các hydrocacbon được lấy làm ví dụ bao gồm pentan, octan, benzen, toluen, xylen, các alkylbenzen khác, và đêcahydronaphtalen. Các halohydrocacbon béo được lấy làm ví dụ bao gồm metylen clorua, metylen bromua, clorofom, cacbon tetraclorua, 1,2-đibrometan, 1,1,2-tricloetan, tricloxyclohexan, đicloflometan và tetraclooctan. Các halohydrocacbon thơm được lấy làm ví dụ bao gồm clobenzen, brombenzen, các điclobenzen và các clotoluen. Halohydrocacbon béo này có thể là hợp chất chứa ít nhất hai phần tử thay thế clorua như cacbon tetraclorua hoặc 1,1,2-tricloetan. Halohydrocacbon thơm này có thể là clobenzen hoặc o-clotoluen.

Việc halogen hoá có thể được lặp lại một hoặc nhiều lần, tùy ý đi kèm với việc rửa bằng chất lỏng trơ như hydrocacbon hoặc halohydrocacbon béo hoặc thơm giữa các lần halogen hoá và sau quá trình halogen hoá. Cũng tùy ý là một hoặc nhiều quá trình chiết bao gồm việc cho tiếp xúc với chất pha loãng lỏng trơ, đặc biệt là hydrocacbon hoặc halohydrocacbon béo hoặc thơm, đặc biệt là ở nhiệt độ cao lớn hơn 100°C, hoặc lớn hơn 110°C, có thể được sử dụng để loại bỏ các chất không bền, đặc biệt là $TiCl_4$.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta bao gồm hợp phần chất xúc tác rắn được tạo ra bởi các bước (i) tạo huyền phù dialkoxymagie trong hydrocacbon hoặc halohydrocacbon thơm ở thể lỏng ở nhiệt độ thường, (ii) cho tiếp xúc dialkoxymagie với titan halogenua và tiếp theo là (iii) cho tiếp xúc thành phần thu được lần thứ hai với titan halogenua, và cho tiếp xúc dialkoxymagie với dieste của axit dicarboxylic thơm ở thời điểm nào đó trong khi xử lý bằng titan halogenua trong bước (ii).

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta bao gồm hợp phần chất xúc tác rắn được tạo ra bởi các bước (i) tạo huyền phù hỗn hợp các hợp chất magie/titan có công thức $Mg_dTi(OR_e)_tX_g$ trong hydrocacbon hoặc halohydrocacbon thơm ở thể lỏng ở nhiệt độ thường, (ii) cho tiếp xúc dialkoxymagie với titan halogenua và tiếp theo là (iii) cho tiếp xúc thành phần thu được lần thứ hai với titan halogenua, và cho tiếp xúc dialkoxymagie với dieste của axit dicarboxylic thơm ở thời điểm nào đó trong khi xử lý bằng titan halogenua ở bước (ii).

Chất xúc tác siêu chọn lọc bao gồm chất cho điện tử nội tại. Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ “chất cho điện tử nội tại” để chỉ hợp chất được bổ sung hoặc nếu không thì được tạo thành trong quá trình tạo ra chất xúc tác siêu chọn lọc ban đầu một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong chất xúc tác siêu chọn lọc thu được. Không nhằm giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều được tin chắc là chất cho điện tử nội tại trợ giúp cho việc điều chỉnh sự tạo thành của các vị trí hoạt động, nhờ đó tăng cường tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội tại là một hợp chất hai răng. Thuật ngữ “hợp chất hai răng,” khi được sử dụng ở đây, để chỉ hợp chất chứa ít nhất hai nhóm chức chứa oxy, các nhóm chức chứa oxy này được tách biệt bởi ít nhất một mạch C_2-C_{10} hydrocacbon no mà tùy ý có thể chứa (các) nguyên tử khác loại. Hợp chất hai răng này có thể là phtalat, diete, succinat, phenylen đibenzoat, maleat, malonat, glutarat, dialkoxybenzen, bis(alkoxyphenyl), diol este, ketoeste, alkoxyalkyl este, bis(alkoxyalkyl) floren, và sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội tại là phtalat, bao gồm diisobutyl phtalat và/hoặc di-n-butyl phtalat.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội tại là 9,9-bis(metoxymetyl)-9H-floren.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội tại là phenylen đibenzoat.

Thành phần xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta cũng có thể bao gồm chất mang trợ. Chất mang này có thể là chất rắn trợ không có tác động bất lợi tới tính năng xúc tác của hợp chất kim loại chuyển tiếp. Các ví dụ bao gồm các oxit kim loại, như oxit nhôm, và oxit kim loại, như oxit silic.

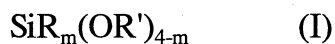
Hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm chất đồng xúc tác. Các chất đồng xúc tác để sử dụng cùng với thành phần xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta nêu trên là thành phần chứa nhôm. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các thành phần chứa nhôm thích hợp bao gồm các hợp chất nhôm hữu cơ, như trialkylalumin, các hợp chất chứa dialkylalumin hydrua-, alkylalumin dihydrua-, dialkylalumin halogenua-, alkylalumin dihalogenua-, dialkylalumin alkoxit-, và alkylalumin dialkoxit chứa từ 1 tới 10, hoặc từ 1 tới 6 nguyên tử cacbon trong mỗi nhóm alkyl- hoặc alkoxit-. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất C_{1-4} trialkylalumin, như trietylalumin (TEA hoặc TEA1). Tỷ lệ mol giữa nhôm và titan là nằm trong khoảng 10-200:1, hoặc 35-50:1. Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa nhôm và titan là 45:1.

Hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) bao gồm tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ nhất (SCA1), tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ hai (SCA2), và tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA). Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ “chất cho điện tử bên ngoài” (hoặc “EED”) để chỉ hợp chất được bổ sung độc lập với việc tạo thành chất xúc tác siêu chọn lọc chứa ít nhất một nhóm chức có khả năng ban một cặp điện tử cho một nguyên tử kim loại. Không nhằm giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, điều được tin là việc đưa một hoặc nhiều chất cho điện tử bên ngoài vào hỗn hợp chất xúc tác làm ảnh hưởng tới các đặc tính sau đây của polyme focman: mức độ hóa lập thể tương đối (tức là, vật liệu có thể hòa tan trong xylen), trọng lượng phân tử (tức là, dòng nóng chảy), sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD: *Molecular Weight Distribution*), điểm nóng chảy, và/hoặc hàm lượng oligome.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về các hợp chất thích hợp cho SCA bao gồm các hợp chất silic, như các alkoxysilan; các ete và các polyete, như các alkyl-, xycloalkyl-, aryl-, hỗn hợp alkyl/aryl-, hỗn hợp alkyl/xycloalkyl-, và/hoặc hỗn hợp

xycloalkyl/aryl-ete và/hoặc các polyete; các este và các polyeste, đặc biệt là alkyl, các xycloalkyl- và/hoặc aryl-este của các axit monocarboxylic hoặc đicarboxylic, như các axit monocarboxylic- hoặc đicarboxylic- thơm; các alkyl- hoặc xycloalkyl-ete hoặc các dẫn xuất thioete của các este hoặc các polyeste này, như các dẫn xuất alkyl ete của các alkyl este các hoặc dieste của các axit monocarboxylic hoặc đicarboxylic thơm; và các dẫn xuất đã được thế bằng nguyên tử khác loại thuộc nhóm 15 hoặc nhóm 16 của tất cả các loại nêu trên; và các hợp chất amin, như các amin vòng, béo hoặc thơm, đặc biệt là các hợp chất pyrol hoặc pyridin; tất cả các SCA nêu trên đều chứa tổng cộng từ 2 tới 60 nguyên tử cacbon và từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon trong nhóm alkyl hoặc alkylene bất kỳ, từ 3 tới 20 nguyên tử cacbon trong nhóm xycloalkyl hoặc xycloalkylene bất kỳ, và từ 6 tới 20 nguyên tử cacbon trong nhóm aryl hoặc arylen bất kỳ.

Theo một phương án, SCA1 và/hoặc SCA2 là hỗn hợp chất silan có công thức chung (I):



trong đó R độc lập với mỗi lần có mặt là hydro hoặc nhóm hydrocarbonyl hoặc amino, tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16, hoặc 17. R chứa tới 20 nguyên tử không kể hydro và halogen. R' là nhóm C₁₋₂₀alkyl, và m bằng 0, 1, hoặc 2. Theo một phương án, R là nhóm C₆₋₁₂ aryl, alkyl hoặc aralkyl, C₃₋₁₂xyclo alyl, C₃₋₁₂alkyl mạch nhánh, hoặc C₃₋₁₂ amino vòng, R' là C₁₋₄ alkyl, và m bằng 1 hoặc 2.

Theo một phương án, SCA1 là dimetoxysilan. Dimetoxysilan này có thể bao gồm dimetoxysilan có ít nhất một nhóm alkyl bậc hai và/hoặc nhóm amin bậc hai liên kết trực tiếp với nguyên tử silic. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các dimetoxysilan thích hợp bao gồm dixyclopentylđimetoxysilan, methylxyclohexylđimetoxysilan, diisopropylđimetoxysilan, isopropylisobutylđimetoxysilan, diisobutylđimetoxysilan, *t*-butylisopropylđimetoxysilan, xyclopentylpyrolidinđimetoxysilan, bis(pyrolidino)đimetoxysilan, bis(perhydroisoquinolino)đimetoxysilan, và sự kết hợp bất kỳ trong số nêu trên.

Theo một phương án, SCA1 là hỗn hợp chất tăng cường độ cứng. Thuật ngữ “hỗn hợp chất tăng cường độ cứng,” khi được sử dụng ở đây, để chỉ một hỗn hợp chất, nhưng chỉ đối với việc vận hành theo các điều kiện quy trình được mô tả trong này, nâng cao hoặc nếu không thì tăng cường độ cứng của polyme thu được dưới các điều kiện trùng hợp được mong muốn. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các chất tăng cường độ cứng thích hợp bao gồm bất kỳ trong số các dimetoxysilan đã nêu trên.

Theo một phương án, SCA1 là dixyclopentyldimetoxysilan.

Theo một phương án, SCA2 là hợp chất silic được chọn từ dietoxysilan, trietoxysilan, tetraetoxysilan, trimetoxysilan, dimetoxysilan chứa hai nhóm alkyl mạch thẳng, dimetoxysilan chứa hai nhóm alkenyl, diete, dialkoxybenzen, và sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về các hợp chất silic thích hợp cho SCA2 bao gồm dimetyldimetoxysilan, vinylmetyldimetoxysilan, n-octylmetyldimetoxysilan, n-octadexylmetyldimetoxysilan, metyldimetoxysilan, 3-clopropylmetyldimetoxysilan, 2-cloethylmetyldimetoxysilan, alyldimetoxysilan, (3,3,3-triflopropyl)metyldimetoxysilan, n-propylmetyldimetoxysilan, clometylmetyldimetoxysilan, di-n-octyldimetoxysilan, vinyl(clometyl)dimetoxysilan, methylxyclohexyldietoxysilan, vinylmetyldietoxysilan, 1-(triethoxysilyl)-2-(diethoxymethylsilyl)etan, n-octylmetyldietoxysilan, octaethoxy-1,3,5-trisilapentan, n-octadexylmetyldietoxysilan, metacryloxypropylmetyldietoxysilan, 2-hydroxy-4-(3-metyldietoxysilylpropoxy)diphenylketon, (3-glycidoxypropyl)metyldietoxysilan, dodexylmetyldietoxysilan, dimetyldietoxysilan, dietyldietoxysilan, 1,1-diethoxy-1-silaxyclopent-3-en, clometylmetyldietoxysilan, bis(metyldietoxysilylpropyl)amin, 3-aminopropylmetyldietoxysilan, (metacryloxymetyl)metyldietoxysilan, 1,2-bis(metyldietoxysilyl)etan, và diisobutyldietoxysilan, vinyltrimetoxysilan, vinyltriethoxysilan, benzyltriethoxysilan, butenyltriethoxysilan, (triethoxysilyl)xyclohexan, O-(vinylxybutyl)-N-triethoxysilylpropylcarbamate, 10-undecenyltrimetoxysilan, n-(3-trimethoxysilylpropyl)pyrol, N-[5-(trimethoxysilyl)-2-aza-1-oxopentyl]caprolactam, (3,3,3-triflopropyl)trimetoxysilan, triethoxysilylundecanal etylen glycol axetal, (S)-N-triethoxysilylpropyl-O-

menthocarbat, trietoxysilylpropyletylcarbat, N-(3-trietoxysilylpropyl)-4,5-dihiđroimidazol, (3-trietoxysilylpropyl)-t-butylcarbat, styryletyltrimetoxysilan, 2-(4-pyridyletyl)trietoxysilan, n-propyltrimetoxysilan, n-propyltrietoxysilan, (S)-N-1-phenyletyl-N'-trietoxysilylpropylurea, (R)-N-1-phenyletyl-N'-trietoxysilylpropylurea, N-phenylaminopropyltrimetoxysilan, N-phenylaminometyltrietoxysilan, phenetyltrimetoxysilan, pentyltrietoxysilan, n-octyltrimetoxysilan, n-octyltrietoxysilan, 7-octenyltrimetoxysilan, S-(octanoyl)mercaptopropyltrietoxysilan, n-octadexyltrimetoxysilan, n-octadexyltrietoxysilan, metyltrimetoxysilan, metyltrietoxysilan, N-metylaminopropyltrimetoxysilan, 3-metoxypopyltrimetoxysilan, metacryloxypropyltrimetoxysilan, metacryloxypropyltrietoxysilan, metacryloxymetyltrimetoxysilan, metacryloxymetyltrietoxysilan, và O-(metacryloxyetyl)-N-(trietoxysilylpropyl)carbat, tetrametoxysilan và/hoặc tetraetoxysilan.

Theo một phương án, SCA2 có thể là metylxyclohexylđietoxysilan, diisobutylđietoxysilan, n-propyltrietoxysilan, tetraetoxysilan, di-n-butylđimetoxysilan, benzyltrietoxysilan, but-3-enyltrietoxysilan, 1-(trietoxysilyl)-2-penten, (trietoxysilyl)xyclohexan, và sự kết hợp bất kỳ trong số nêu trên.

Theo một phương án, SCA2 được chọn từ đimetoxysilan chứa hai nhóm alkyl mạch thẳng, đimetoxysilan chứa hai nhóm alkenyl hoặc hydro, trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro có thể được thế bởi halogen, và sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, SCA2 có thể là diete, đime của diete, dialkoxybenzen, đimime của dialkoxybenzen, dialkoxybenzen được liên kết bởi nhóm hydrocacbon mạch thẳng, và sự kết hợp bất kỳ của chúng. Điều được lưu ý là các diete cho ALA được đưa ra ở dưới được áp dụng một cách tương đương chứ không chỉ là các ví dụ giới hạn cho diete của SCA2.

Theo một phương án, SCA2 là hỗn hợp chất tăng cường dòng nóng chảy. Thuật ngữ “hỗn hợp chất tăng cường dòng nóng chảy,” khi được sử dụng ở đây, để chỉ một hỗn hợp chất, nhưng chỉ đối với việc vận hành theo các điều kiện quy trình được mô tả trong này, làm tăng lưu lượng nóng chảy của polyme thu được dưới các điều kiện trùng hợp được mong muốn. Hỗn hợp chất tăng cường dòng

nóng chảy có thể là hỗn hợp chất silan bất kỳ thích hợp làm SCA2 như đã nêu trên, diete, alkoxybenzen, este, keton, amit, và/hoặc amin.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác có tỷ lệ mol giữa SCA1 và SCA2 nhỏ hơn hoặc bằng 1, hoặc nằm trong khoảng 0,1-1,0:1. Theo một phương án tiếp theo, tỷ lệ mol SCA1:SCA2 là nằm trong khoảng 0,1-0,9:1, hoặc 0,2-0,5:1. Không nhằm giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, điều đã thấy là việc duy trì tỷ lệ mol SCA1:SCA2 nhỏ hơn hoặc bằng 1,0, là có thể có lợi cho phép cả hai SCA đều góp phần vào các đặc tính của polyme trên cơ sở propylen focman.

M-EED bao gồm tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA). Thuật ngữ “tác nhân giới hạn hoạt tính” khi được sử dụng ở đây để chỉ chất liệu mà nó khử hoạt tính của chất xúc tác ở nhiệt độ cao, tức là, trong thiết bị phản ứng trùng hợp ở các điều kiện trùng hợp ở nhiệt độ lớn hơn khoảng 100°C. Việc đưa vào ALA làm cho hỗn hợp chất xúc tác tự giới hạn. Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ hỗn hợp chất xúc tác “tự giới hạn” để chỉ hỗn hợp chất xúc tác mà nó thể hiện hoạt tính giảm ở nhiệt độ lớn hơn khoảng 100°C. Nói cách khác, thuật ngữ “tự giới hạn” để chỉ sự suy giảm hoạt tính của chất xúc tác khi nhiệt độ phản ứng tăng lên trên 100°C khi so với hoạt tính của chất xúc tác dưới các điều kiện trùng hợp quy chuẩn với nhiệt độ phản ứng thường là dưới 80°C. Ngoài ra, theo tiêu chuẩn thực tế, nếu quy trình trùng hợp, đặc biệt là quy trình trùng hợp pha khí, kiểu tầng sôi, thực hiện ở các điều kiện quy trình thông thường có khả năng bị ngắt và dẫn đến sự sụp đổ của tầng sôi mà không gây các hậu quả bất lợi tới sự kết tụ của các hạt polyme, thì hỗn hợp chất xúc tác được xem là “tự giới hạn.”

Một số đo được quy chuẩn của hoạt tính quá trình trùng hợp ở nhiệt độ cao để sử dụng ở đây, là các hoạt tính xúc tác được điều chỉnh để bù đắp cho các nồng độ monome khác nhau do nhiệt độ. Ví dụ, khi các điều kiện trùng hợp pha lỏng (huyền phù đặc hoặc dung dịch) được sử dụng, thì hệ số điều chỉnh do độ tan propylen bị giảm trong hỗn hợp phản ứng này ở nhiệt độ được xét đến. Tức là, hoạt tính xúc tác đã "quy chuẩn" để bù đắp cho độ tan bị giảm so với nhiệt độ thấp hơn, đặc biệt là chuẩn 67°C. Hoạt tính đã "quy chuẩn" ở nhiệt độ T, hoặc A_T , được xác định là hoạt tính đo được hoặc (trọng lượng polyme/trọng lượng chất xúc tác/giờ) ở nhiệt độ T, nhân với hệ số điều chỉnh nồng độ, $[P(67)]/[P(T)]$, trong đó $[P(67)]$ là

nồng độ propylen ở 67°C và $[P(T)]$ là nồng độ propylen ở nhiệt độ T. Công thức để tính hoạt tính đã quy chuẩn được đưa ra ở dưới.

$$\text{Hoạt tính đã quy chuẩn (A)} = \frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times \text{Hoạt tính (T)}$$

Trong công thức này, hoạt tính ở nhiệt độ T được nhân với tỷ số giữa nồng độ propylen ở 67°C và nồng độ propylen ở nhiệt độ T. Hoạt tính đã chuẩn hoá thu được (A), được điều chỉnh đối với sự giảm nồng độ propylen cùng với sự tăng nhiệt độ, có thể được sử dụng cho việc so sánh các hoạt tính xúc tác dưới sự thay đổi các điều kiện nhiệt độ. Các hệ số điều chỉnh được liệt kê ở dưới cho các điều kiện được sử dụng trong quá trình trùng hợp pha lỏng.

67°C	85°C	100°C	115°C	130°C	145°C
1,00	1,42	1,93	2,39	2,98	3,70

Hệ số điều chỉnh này với giả định rằng hoạt tính quá trình trùng hợp gia tăng tuyến tính theo nồng độ propylen trong các điều kiện được sử dụng. Hệ số điều chỉnh này là phụ thuộc vào dung môi hoặc chất pha loãng được sử dụng. Ví dụ, các hệ số điều chỉnh đã liệt kê ở trên là đối với hỗn hợp hydrocacbon béo có từ 6 tới 10 nguyên tử carbon thông thường (IsoparTME, có bán của hãng Exxon Chemical Company). Dưới các điều kiện trùng hợp pha khí, độ tan monome thường không phải là một yếu tố quyết định và hoạt tính nói chung không được điều chỉnh theo sự thay đổi nhiệt độ. Tức là, hoạt tính và hoạt tính đã quy chuẩn là như nhau.

Thuật ngữ "hệ số hoạt tính đã quy chuẩn" được xác định là A_T/A_{67} , trong đó A_T là hoạt tính ở nhiệt độ T và A_{67} là hoạt tính ở 67°C. Giá trị này có thể được sử dụng như một chỉ số báo về sự thay đổi hoạt tính phụ thuộc vào sự thay đổi nhiệt độ. Ví dụ, hệ số A_{100}/A_{67} bằng 0,30 thể hiện rằng hoạt tính xúc tác ở 100°C chỉ bằng 30 phần trăm hoạt tính xúc tác ở 67°C. Đã phát hiện ra rằng ở 100°C, hệ số A_{100}/A_{67} bằng 35% hoặc thấp hơn thu được hệ chất xúc tác là hệ tự giới hạn.

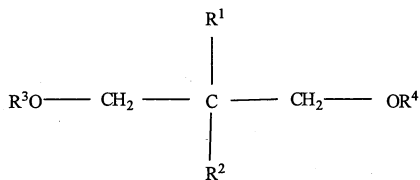
ALA có thể là este thơm hoặc dẫn xuất của nó, este béo hoặc dẫn xuất của nó, diete, poly(alkylen glycol) este, và các sự kết hợp của chúng. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các este thơm thích hợp bao gồm C_{1-10} alkyl hoặc các xycloalkyl

este của các axit monocarboxylic thơm. Các dẫn xuất đã được thể thích hợp của nó bao gồm các hợp chất được thế cả trên cả (các) vòng thơm lẫn nhóm este bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15 hoặc 16, đặc biệt là oxy. Các ví dụ về các phần tử thay thế này bao gồm các nhóm (poly)alkylete, xycloalkylete, arylete, aralkylete, alkylthioete, arylthioete, đialkylamin, diarylamin, diaralkylamin, và trialkylsilan. Este của axit carboxylic thơm có thể là C_{1-20} hydrocarbylete của axit benzoic trong đó nhóm hydrocarbylete là chưa được thế hoặc được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15 hoặc 16 và các dẫn xuất C_{1-20} (poly)hydrocarbylete của chúng, hoặc các C_{1-4} alkyl benzoat và các dẫn xuất C_{1-4} vòng đã alkyl hóa của chúng, hoặc metyl benzoat, etyl benzoat, propyl benzoat, metyl p-metoxibenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-metoxibenzoat, và etyl p-etoxibenzoat. Theo một phương án, este của axit carboxylic thơm là etyl p-etoxibenzoat.

Theo một phương án, ALA là este béo. Este béo này có thể là este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon, có thể là mono- hoặc poly- (hai hoặc nhiều) este, có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể là no hoặc không no, và sự kết hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon cũng có thể được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15 hoặc 16. Các ví dụ không nhằm giới hạn về este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon bao gồm các C_{1-20} alkylete của các axit monocarboxylic béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon, các C_{1-20} alkylete của các axit monocarboxylic béo có từ 8 tới 20 nguyên tử cacbon, các C_{1-4} aryl mono- và di este của các axit monocarboxylic béo có từ 4 tới 20 nguyên tử cacbon và các axit dicarboxylic, các C_{1-4} alkylete của các axit monocarboxylic có từ 8 tới 20 nguyên tử cacbon và các axit dicarboxylic, và các dẫn xuất mono- hoặc polycarboxylat có từ 4 tới 20 nguyên tử cacbon của các C_{2-100} (poly)glycol hoặc C_{2-100} (poly)glycol ete. Theo một phương án tiếp theo, este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon có thể là isopropyl myristat và/hoặc di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, ALA là isopropyl myristat.

Theo một phương án, ALA là diete. Diete này có thể là đialkyl diete được đại diện bằng công thức dưới đây,



trong đó từ R^1 tới R^4 độc lập với nhau là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có tới 20 nguyên tử cacbon, tùy ý chúng có thể chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, với điều kiện R^1 và R^2 có thể là nguyên tử hydro. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các hợp chất dialkyl ete thích hợp bao gồm dimetyl ete, dietyl ete, dibutyl ete, metyl etyl ete, metyl butyl ete, metyl xyclohexyl ete, 2,2-dimetyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-dietyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-di-n-butyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-diisobutyl-1,3-dimetoxypropan, 2-etyl-2-n-butyl-1,3-dimetoxypropan, 2-n-propyl-2-xyclopentyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-dimetyl-1,3-dimetoxypropan, 2-isopropyl-2-isobutyl-1,3-dimetoxypropan, 2,2-dixyclopentyl-1,3-dimetoxypropan, 2-n-propyl-2-xyclohexyl-1,3-dimetoxypropan, và 9,9-bis(metoxymetyl)florean. Theo một phương án tiếp theo, hợp chất dialkyl ete là 2,2-diisobutyl-1,3-dimetoxypropan.

Theo một phương án, ALA là poly(alkylen glycol) este. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các poly(alkylen glycol) este thích hợp bao gồm các poly(alkylen glycol) mono- hoặc diacetat, các poly(alkylen glycol) mono- hoặc di-myristat, các poly(alkylen glycol) mono- hoặc di-laurat, các poly(alkylen glycol) mono- hoặc di-oleat, các glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri-este của các axit carboxylic béo có từ 2 tới 40 nguyên tử cacbon, và sự kết hợp bất kỳ của chúng. Theo một phương án, nhóm poly(alkylen glycol) của poly(alkylen glycol) este là poly(etylen glycol).

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa nhôm và ALA có thể là nằm trong khoảng 1,4-85:1, hoặc nằm trong khoảng 2,0-50:1, hoặc nằm trong khoảng 4-30:1. Đối với ALA chứa nhiều hơn một nhóm carboxylat, thì toàn bộ các nhóm carboxylat đều được xem là các hợp phần có hiệu quả. Ví dụ, phân tử sebacat chứa hai nhóm chức carboxylat được xem là có hai phân tử mang chức có hiệu quả.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác có tỷ lệ mol giữa Al và M-EED nằm trong khoảng 0,5-25:1, hoặc nằm trong khoảng 1,0-20:1, hoặc nằm trong khoảng 1,5-15:1, hoặc nhỏ hơn khoảng 6, hoặc nhỏ hơn khoảng 5, hoặc nhỏ hơn 4,5.

Theo một phương án, tỷ lệ mol Al:M-EED nằm trong khoảng 0,5-4,0:1. Không muốn gắn liền với lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều được tin chắc là tỷ lệ mol Al/M-EED nằm trong khoảng từ 0,5:1 tới 4,0:1 tạo ra một lượng nhôm đủ để trợ giúp cho phản ứng trùng hợp ở nhiệt độ trùng hợp quy chuẩn. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao (do sự trệch nhiệt độ hoặc sự chôn quy trình chẳng hạn), nhiều nhôm hơn phản ứng với các thành phần chất xúc tác khác. Điều này dẫn tới sự thiếu hụt nhôm dẫn đến làm chậm phản ứng trùng hợp. Sự thiếu hụt nhôm gây ra sự giảm tương ứng về chỉ số chất cho điện tử phức hợp với nhôm. Các cặp điện tử tự do của các chất cho không được tạo phức gây độc cho hệ chất xúc tác, chính nó giới hạn phản ứng.

Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ “tổng SCA” để chỉ lượng kết hợp (tính theo mol) của SCA1 và SCA2. Nói cách khác, tổng SCA = SCA1(mol) + SCA2(mol). Lượng ALA trong M-EED nâng cao khả năng tự giới hạn của chất xúc tác ở nhiệt độ cao, trong khi lượng SCA1 tạo ra độ cứng và lượng SCA2 tạo ra dòng nóng chảy trong polyme thu được. Tỷ lệ mol giữa tổng SCA và ALA là nằm trong khoảng 0,43-2,33:1, 0,54-1,85:1, hoặc 0,67-1,5:1. Tỷ lệ mol giữa SCA1 và tổng SCA là nằm trong khoảng 0,2-0,5:1, 0,25-0,45:1, hoặc 0,30-0,40:1. Người nộp đơn đã phát hiện ra điều bất ngờ và đáng ngạc nhiên là tỷ lệ mol được khống chế: (1) giữa SCA1 và SCA2, và/hoặc (2) giữa tổng SCA và ALA, và/hoặc (3) giữa SCA1 và tổng SCA tạo ra polyme thu được có các đặc tính đồng nhất về lưu lượng nóng chảy cao và độ cứng cao kết hợp với đặc tính hoạt động của chất xúc tác tự giới hạn.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa tổng SCA và ALA là nằm trong khoảng 0,43-2,33:1 và tỷ lệ mol giữa SCA1 và tổng SCA là nằm trong khoảng 0,2-0,5:1.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác có tỷ lệ mol giữa Al và tổng SCA là nằm trong khoảng 1,4-85:1, hoặc 2,0-50:1, hoặc 4,0-30:1.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác có tỷ lệ mol giữa tổng SCA và ALA nhỏ hơn 1,0. Bất ngờ và đáng ngạc nhiên là, đã thấy rằng việc duy trì tỷ lệ mol giữa tổng SCA và ALA nhỏ hơn 1,0 cải thiện một cách đáng kể khả năng vận hành thiết bị phản ứng.

Theo một phương án, M-EED bao gồm dixyclopentyldimetoxy silan (SCA1), hỗn hợp chất tăng cường dòng nóng chảy (SCA2), và isopropyl myristat (ALA). Theo một phương án tiếp theo, SCA2 được chọn từ metylxyclohexyldietoxy silan,

diisobutyldietoxysilan, di-n-butyl-dimetoxysilan, n-propyltriethoxysilan, benzyltriethoxysilan, but-3-enyltriethoxysilan, 1-(triethoxysilyl)-2-penten, (triethoxysilyl)cyclohexan, tetraethoxysilan, 1-ethoxy-2-(6-(2-ethoxyphenoxy)hexyloxy)benzen, 1-ethoxy-2-n-pentoxysilan, và sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Các tỷ lệ mol giữa các thành phần khác nhau của hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế được đưa ra ở dưới trong Bảng 1.

Bảng 1

Tỷ lệ mol	Nằm trong khoảng
giữa Al và Ti	10-200:1
giữa Al và M-EED	0,5-25:1
giữa M-EED và Ti	1-100 :1
giữa Al và tổng SCA	1,4-85:1
giữa Al và ALA	1,4-85:1
giữa tổng SCA và ALA	0,43-2,33:1
giữa SCA1 và SCA2	0,1-1,0:1
giữa SCA1 và tổng SCA	0,2-0,5:1

Hỗn hợp chất xúc tác này có thể gồm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp được đề xuất. Quy trình trùng hợp này bao gồm bước cho propylen và tùy ý là ít nhất một olefin khác tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác trong thiết bị phản ứng trùng hợp dưới các điều kiện trùng hợp. Hỗn hợp chất xúc tác có thể là hỗn hợp chất xúc tác bất kỳ đã bộc lộ ở đây và chứa chất xúc tác siêu chọn lọc, chất đồng xúc tác và hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) bao gồm tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ nhất (SCA1), tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ hai (SCA2), và tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA). Quy trình này cũng bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng

chảy (MFR) ít nhất là 50g/10phút khi đo được theo phương pháp thử nghiệm theo tiêu chuẩn ASTM D 1238-01 ở 230°C với khối lượng 2,16kg.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có MFR lớn hơn 60g/10phút, hoặc lớn hơn 70g/10phút, hoặc lớn hơn 80g/10phút, hoặc lớn hơn 100g/10phút, hoặc nằm trong khoảng lớn hơn 50g/10phút tới khoảng 1000g/10phút.

Quy trình bao gồm bước cho propylen và tùy ý là ít nhất một olefin khác tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác trong thiết bị phản ứng trùng hợp. Một hoặc nhiều monome olefin có thể được đưa vào thiết bị phản ứng trùng hợp cùng với propylen để phản ứng với chất xúc tác và để tạo ra polyme, copolyme, (hoặc tăng sôi của các hạt polyme). Các ví dụ không nhằm giới hạn về các monome olefin thích hợp bao gồm etylen, các $C_{4-20}\alpha$ -olefin, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-dexen, 1-đodexen và tương tự; các C_{4-20} điolefin, như 1,3-butadien, 1,3-pentadien, norbornadien, 5-etyliđen-2-norbornen (ENB) và đixyclopentadien; các hợp chất C_{8-40} vinyl thơm bao gồm styren, o-, m-, và p-metylstyren, divinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaptalen; và các hợp chất C_{8-40} vinyl thơm đã được thế bằng halogen như clostyren và flostyren.

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước cho propylen tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác để tạo ra homopolyme propylen.

Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ “các điều kiện trùng hợp” gồm các thông số nhiệt độ và áp suất bên trong thiết bị phản ứng trùng hợp thích hợp để thúc đẩy quá trình trùng hợp giữa hỗn hợp chất xúc tác và olefin để tạo ra polyme được mong muốn. Quy trình trùng hợp này có thể là quy trình trùng hợp pha khí, huyền phù đặc, hoặc khối, vận hành trong một, hoặc nhiều thiết bị phản ứng trùng hợp. Do đó, thiết bị phản ứng trùng hợp có thể là thiết bị phản ứng trùng hợp pha khí, thiết bị phản ứng trùng hợp pha lỏng, hoặc sự kết hợp của chúng.

Cần hiểu rằng việc tạo ra hydro trong thiết bị phản ứng trùng hợp là một bộ phận của các điều kiện trùng hợp. Trong quá trình trùng hợp, hydro là một tác nhân chuyển mạch và có ảnh hưởng tới trọng lượng phân tử (và lưu lượng nóng chảy tương ứng) của polyme thu được.

Theo một phương án, quá trình trùng hợp xảy ra bằng cách trùng hợp pha lỏng.

Theo một phương án, quá trình trùng hợp xảy ra bằng cách trùng hợp pha khí. Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ “trùng hợp pha khí” để chỉ sự đi qua của một môi trường tầng sôi đi từ dưới lên, môi trường tầng sôi này chứa một hoặc nhiều monome, với sự có mặt của một chất xúc tác nhờ việc tầng sôi của các hạt polyme được duy trì ở trạng thái tầng sôi bởi môi trường tầng sôi này. Thuật ngữ “sự tạo tầng sôi,” “được tạo tầng sôi” hoặc “tầng sôi” là một quy trình tiếp xúc khí-rắn trong đó tầng của các hạt polyme mịn được đẩy lên và được khuấy bởi dòng khí nâng. Sự tạo tầng sôi xảy ra trong tầng của các hạt khi dòng đi lên của chất lưu đi qua các kẽ hở của tầng của các hạt tạo ra sự chênh áp và gia tăng chống ma sát thắng trọng lượng hạt. Do vậy, thuật ngữ “tầng sôi” là để chỉ đa số các hạt polyme được treo lơ lửng ở trạng thái tầng sôi bởi dòng môi trường tầng sôi. Thuật ngữ “môi trường tầng sôi” để chỉ một hoặc nhiều khí olefin, tùy ý là khí mang (như H_2 hoặc N_2) và tùy ý là chất lỏng (như hydrocacbon) đi lên qua thiết bị phản ứng pha khí.

Một thiết bị phản ứng trùng hợp pha khí (hoặc thiết bị phản ứng pha khí) tiêu biểu bao gồm một bình phản ứng (tức là, thiết bị phản ứng), tầng sôi, đĩa phân phối, đường ống vào và ra, máy nén, bộ làm nguội khí chu trình hoặc bộ trao đổi nhiệt, và hệ thống tháo sản phẩm. Bình phản ứng bao gồm vùng phản ứng và vùng giảm tốc, mỗi vùng này nằm trên đĩa phân phối. Tầng sôi nằm trong vùng phản ứng. Theo một phương án, môi trường tầng sôi bao gồm khí propylen và ít nhất một khí khác như olefin và/hoặc khí mang như hydro hoặc nitơ.

Theo một phương án, việc tiếp xúc xảy ra bằng cách cấp hỗn hợp chất xúc tác vào trong thiết bị phản ứng trùng hợp và đưa olefin vào trong thiết bị phản ứng trùng hợp. Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước cho olefin tiếp xúc với chất đồng xúc tác. Chất đồng xúc tác có thể được trộn với chất xúc tác siêu chọn lọc (trộn trước) trước khi đưa chất xúc tác siêu chọn lọc vào trong thiết bị phản ứng trùng hợp. Theo một phương án khác, chất đồng xúc tác được bổ sung vào thiết bị phản ứng trùng hợp một cách độc lập với chất xúc tác siêu chọn lọc. Việc đưa chất đồng xúc tác một cách độc lập vào trong thiết bị phản ứng trùng hợp có thể xảy ra đồng thời, hoặc về cơ bản là đồng thời, với việc cấp chất xúc tác siêu chọn lọc.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước trộn hoặc nếu không thì trộn hợp M-EED với chất xúc tác siêu chọn lọc. M-EED có thể được phức hợp với chất đồng xúc tác và/hoặc được trộn với chất xúc tác siêu chọn lọc (trộn trước) trước khi cho tiếp xúc giữa hỗn hợp chất xúc tác và propylen. Theo một phương án khác, M-EED (hoặc các thành phần riêng của nó) có thể được bổ sung một cách độc lập vào thiết bị phản ứng trùng hợp.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm việc duy trì tỷ lệ mol SCA1:SCA2 nằm trong khoảng 0,1-1,0:1.

Theo một phương án, quy trình này là quy trình trùng hợp pha khí và bao gồm việc duy trì tỷ lệ mol giữa hydro và propylen (" H_2/C_3 ") nhỏ hơn 0,30 (tức là, 0,30:1), hoặc nhỏ hơn 0,20, hoặc nhỏ hơn 0,18, hoặc nhỏ hơn 0,16, hoặc nhỏ hơn 0,08 trong thiết bị phản ứng pha khí. Mặc dù lưu lượng nóng chảy cao có thể đạt được bằng cách sử dụng mức độ hydro cao, song điều đã thấy là các polyme trên cơ sở propylen được sản xuất theo cách thức là tỷ lệ mol H_2/C_3 lớn hơn 0,30 làm tăng tốc một cách đáng kể phản ứng không được mong muốn là sự hydro hóa propylen với sự có mặt của thép cacbon đã oxy hóa của thiết bị phản ứng và làm giảm hoạt tính của chất xúc tác. Trái lại, polyme trên cơ sở propylen thu được được tạo ra theo quy trình theo sáng chế tránh được các lượng dư của phần cặn có tính xúc tác do tỷ lệ mol H_2/C_3 nhỏ hơn 0,3. Theo một phương án tiếp theo, quy trình này là quy trình trùng hợp pha khí như đã mô tả trong Đơn đang xét nghiệm No. 12/390,897 (Attorney Docket No. DOW-34661-D), nộp ngày 23/2/2009.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp pha khí bao gồm việc duy trì áp suất hydro riêng phần dưới khoảng 80psi (551580Pa), hoặc dưới khoảng 71psi (489527Pa), hoặc dưới khoảng 63psi (434369Pa).

Theo một phương án, quy trình này bao gồm việc tự giới hạn quy trình trùng hợp khi nhiệt độ trong thiết bị phản ứng lớn hơn khoảng 100°C.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen trong một thiết bị phản ứng đơn trùng hợp.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen chứa ít nhất khoảng 5ppm ALA và MFR lớn hơn khoảng 50g/10phút. ALA có mặt với lượng ít nhất là khoảng 5ppm, hoặc ít nhất khoảng 10ppm, hoặc ít nhất khoảng 20ppm, hoặc ít nhất khoảng 30ppm, hoặc nằm trong khoảng ít nhất

khoảng 5ppm tới khoảng 150ppm. Theo một phương án tiếp theo, ALA là isopropyl myristat (IPM).

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen chứa nhỏ hơn khoảng 200ppm silicon. Theo một phương án tiếp theo, quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen chứa đixylcopentylđimetoxyasilan với lượng nhỏ hơn 200ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 1ppm tới khoảng 200ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 2ppm tới khoảng 100ppm.

Người nộp đơn đã phát hiện ra điều bất ngờ và đáng ngạc nhiên là sự có mặt của hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài cho phép hỗn hợp chất xúc tác có tính tự giới hạn và tạo ra các polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao và lưu lượng nóng chảy cao trong một thiết bị phản ứng đơn trùng hợp dưới các điều kiện trùng hợp tiêu chuẩn. Không muốn gắn liền với lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều được tin là ALA cải thiện khả năng vận hành trong thiết bị phản ứng trùng hợp bởi việc ngăn ngừa phản ứng xảy ra rất nhanh, tạo tấm polyme, và/hoặc sự kết tụ polyme gây ra bởi nhiệt dư. Việc cung cấp SCA1 và SCA2 cho phép tạo ra polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao (tức là, T_{MF} lớn hơn khoảng 170°C)/lưu lượng nóng chảy cao (tức là, lớn hơn 50, hoặc 60, hoặc 70, hoặc 100g/10phút) với việc sử dụng các mức hydro tiêu chuẩn.

Cụ thể, có lợi nếu quy trình theo sáng chế tạo ra polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao và lưu lượng nóng chảy cao mà không làm giảm nhớt, là một kỹ thuật thông thường để làm tăng MFR vượt quá các giới hạn sử dụng hydro của polyme trên cơ sở propylen có độ cứng cao loại trong thiết bị phản ứng như được mô tả ở trên. Thuật ngữ “giảm nhớt” (hoặc “gãy mạch”), khi được sử dụng ở đây, để chỉ sự thoái biến nhiệt và/hoặc hoá học của polyme thành các đoạn mạch polyme nhỏ hơn. Sự giảm nhớt thông thường bao gồm việc để cho một polyme (như polypropylen) ở trạng thái nóng chảy với sự có mặt của một chất khơi mào gốc tự do (như peroxit) thoái biến polypropylen thành các đoạn mạch polypropylen nhỏ hơn.

Sự giảm nhớt này có nhiều tác dụng phụ như sự tạo thành của các sản phẩm phân hủy (thường là gây ra các vấn đề về mùi vị và không tương thích với thực phẩm), tăng giá thành, và sự giảm về độ cứng của polyme. Sự giảm nhớt không chỉ làm tăng dòng nóng chảy mà còn làm giảm trọng lượng phân tử trung bình khối của

polyme. Sự giảm nhót làm thay đổi cấu trúc vật lý và hóa học của polyme ban đầu. Ví dụ, polyhomopolyme propylen bị giảm nhót sẽ bị suy giảm về các đặc tính vật lý và/hoặc cơ học (tức là, mô đun kéo thấp, mô đun uốn thấp) khi được so sánh với homopolyme propylen chưa bị gãy mạch có cùng MFR.

Theo một phương án, quy trình theo sáng chế tạo ra polyme trên cơ sở propylen chưa bị gãy mạch. Một polyme mà nó “chưa bị gãy mạch” là chưa từng xảy ra quá trình giảm nhót. Nói cách khác, một polyme chưa bị gãy mạch là một polyme đã thoái biến không phải bởi nhiệt và/hoặc không phải bởi hóa học. Một polyme chưa bị gãy mạch không biểu hiện sự giảm sút về các đặc tính vật lý và/hoặc cơ học liên quan tới trọng lượng phân tử (như mô đun uốn và/hoặc các đặc tính kéo căng), như đối với polyme đã giảm nhót với cùng MFR. Ngoài ra, một polyme chưa bị gãy mạch không bị trải qua quá trình phân hủy sản phẩm (nó thường gây ra các vấn đề về mùi vị và tính không tương thích thực phẩm) như ở một polyme đã giảm nhót.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme trên cơ sở propylen có một hoặc nhiều các đặc tính sau đây: (i) homopolyme propylen chưa bị gãy mạch; (ii) MFR lớn hơn 50g/10phút, hoặc lớn hơn 60g/10phút, hoặc lớn hơn 70g/10phút, hoặc lớn hơn 100g/10phút; (iii) hàm lượng có thể hòa tan trong xylen nhỏ hơn 4% khối lượng, hoặc nhỏ hơn 3% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 % khối lượng tới nhỏ hơn 2,0% khối lượng; (iv) T_{MF} lớn hơn khoảng 165°C, hoặc lớn hơn 170°C; (v) hàm lượng ALA nằm trong khoảng ít nhất khoảng 5ppm tới khoảng 150ppm; (vi) hàm lượng oligome sau thiết bị phản ứng (các “oligome” là các hợp chất có từ 12 tới 21 nguyên tử cacbon) nhỏ hơn 3000ppm, hoặc nhỏ hơn 2500ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 500ppm tới 3000ppm; và/hoặc (vii) hàm lượng oligome sau thiết bị phản ứng thấp hơn khoảng 10%, hoặc khoảng 20%, hoặc khoảng 40% so với hàm lượng oligome tương ứng của polyme trên cơ sở propylen được tạo ra bởi hỗn hợp chất xúc tác chứa duy nhất hỗn hợp chất tăng cường độ cứng SCA (và tùy ý là ALA) dưới các điều kiện trùng hợp tương tự. Thuật ngữ “hàm lượng oligome sau thiết bị phản ứng”, khi được sử dụng ở đây, để chỉ hàm lượng oligome polyme trên cơ sở propylen thu được ngay sau khi ra khỏi thiết bị phản ứng trùng hợp. Nói cách khác, “hàm lượng oligome sau thiết bị phản ứng” là

hàm lượng oligome trước khi đi vào quá trình rửa sau trùng hợp, quá trình gia nhiệt, và/hoặc quá trình tinh chế.

Quy trình trùng hợp theo sáng chế có thể bao hàm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen được đề xuất. Polyme trên cơ sở propylen chứa ít nhất là 5ppm tác nhân giới hạn hoạt tính. Polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng chảy lớn hơn khoảng 50g/10phút. ALA có thể có mặt với lượng ít nhất là 5ppm, hoặc ít nhất là 10ppm, hoặc ít nhất là 20ppm, hoặc ít nhất khoảng 30ppm, hoặc nằm khoảng ít nhất khoảng 5ppm tới khoảng 150ppm. Theo một phương án tiếp theo, ALA là isopropyl myristat (IPM).

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen có MFR lớn hơn 60g/10phút, hoặc lớn hơn 70g/10phút, hoặc lớn hơn 80g/10phút, hoặc lớn hơn 100g/10phút, hoặc lớn hơn 50g/10phút to khoảng 1000g/10phút.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen này chưa bị gãy mạch.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme propylen.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen chứa silic với lượng dưới khoảng 200ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 1ppm tới 200ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 2ppm tới 100ppm. Theo một phương án tiếp theo, polyme trên cơ sở propylen chứa dixylcopentyldimetoxy silan với lượng nằm trong khoảng từ 1ppm tới 200ppm.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen có một đặc tính được chọn từ: (i) hàm lượng có thể hòa tan trong xylen nhỏ hơn khoảng 4% khối lượng, hoặc nhỏ hơn khoảng 3% % khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 % khối lượng tới nhỏ hơn khoảng 2,0% khối lượng; (ii) T_{MF} lớn hơn khoảng 165°C, hoặc lớn hơn khoảng 170°C; (iii) hàm lượng oligome sau thiết bị phản ứng nhỏ hơn khoảng 3000ppm, hoặc nhỏ hơn khoảng 2500ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 500ppm tới 3000ppm; và (iv) sự kết hợp bất kỳ trong số các đặc tính (i)-(iii).

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen theo sáng chế ít độc hoặc không độc, các sản phẩm ít hoặc không phân hủy, và/hoặc ít hoặc không tạo ra mùi khó chịu.

Polyme trên cơ sở propylen theo sáng chế có thể bao hàm hai hoặc nhiều phương án đã bộc lộ ở đây.

Các định nghĩa

Toàn bộ các viện dẫn tới Bảng tuần hoàn của các nguyên tố là đều để chỉ Bảng tuần hoàn của các nguyên tố đã được công bố và đăng ký bởi CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các viện dẫn bất kỳ tới Nhóm hoặc các Nhóm để chỉ Nhóm hoặc các Nhóm được nêu trong Bảng tuần hoàn của các nguyên tố sử dụng hệ thống IUPAC để đánh số cho các nhóm. Trừ khi được đưa ra cách cụ thể trong này, các phân và các phần trăm đều được đưa ra trên cơ sở khối lượng. Nhằm cho các mục đích thực hành patent ở Mỹ, các nội dung của patent, đơn yêu cầu cấp patent, hoặc công bố bất kỳ được viện dẫn là được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn tới toàn bộ nội dung của chúng (hoặc biến thể tương đương theo luật Mỹ của chúng cũng được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn), đặc biệt là đối với phần mô tả về kỹ thuật tổng hợp, các định nghĩa (tới mức độ mà không trái ngược với định nghĩa bất kỳ được đưa ra ở đây) và các khái niệm chung trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Thuật ngữ “bao gồm,” và các dẫn xuất của nó, không được dự định để loại trừ sự có mặt của thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ, giống hoặc không giống như được mô tả đây. Để tránh nghi ngờ, toàn bộ các hỗn hợp chất được yêu cầu bảo hộ thông qua việc sử dụng thuật ngữ “bao gồm” có thể chứa chất phụ gia bổ sung, chất bổ trợ, hoặc hợp chất bất kỳ có thể là hoặc không phải là polyme, trừ khi được chỉ ra một cách cụ thể. Trái lại, thuật ngữ, “cơ bản là có chứa” loại trừ ra khỏi phạm vi của phần định nghĩa tiếp sau thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ, không kể các thành phần không đóng vai trò chủ yếu tới khả năng vận hành. Thuật ngữ “gồm” loại trừ thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ không được lưu ý hoặc liệt kê một cách cụ thể. Thuật ngữ “hoặc”, trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra một cách cụ thể, dùng để chỉ cho các thành phần riêng biệt được liệt kê cũng như sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Khoảng trị số bất kỳ được nêu trong bản mô tả này, bao gồm tất cả các trị số từ trị số thấp đến trị số cao, theo số gia của một đơn vị, với điều kiện có sự phân cách ít nhất hai đơn vị giữa trị số thấp bất kỳ và trị số cao bất kỳ. Ví dụ, nếu nói rằng đặc tính hỗn hợp, vật lý hoặc đặc tính khác, ví dụ như phân tử lượng, chỉ số nóng chảy, v.v., nằm trong khoảng từ 100 đến 1,000, có nghĩa là tất cả các trị số riêng biệt, như 100, 101, 102, v.v. và khoảng con, như từ 100 đến 144, 155 đến 170,

197 đến 200, v.v., được liệt kê trong bản mô tả sáng chế. Đối với khoảng chứa trị số nhỏ hơn một hoặc chứa số thập phân lớn hơn một (ví dụ, 1,1, 1,5, v.v.), một đơn vị được xem xét là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, là thích hợp. Đối với khoảng chứa số nguyên nhỏ hơn mười (ví dụ, từ 1 đến 5), một đơn vị thường được coi là 0,1. Đây chỉ là ví dụ về các giá trị cụ thể nhằm đến và tất cả các trị số có thể của các trị số nằm trong khoảng giữa trị số thấp nhất và trị số cao nhất được liệt kê, được bao hàm trong sáng chế. Khoảng trị số đã được nêu, như đã bàn luận trong bản mô tả này, liên quan đến chỉ số nóng chảy, lưu lượng nóng chảy, và các đặc tính khác.

Các thuật ngữ "hỗn hợp trộn" hoặc "hỗn hợp trộn polyme" khi được sử dụng ở đây, để chỉ một hỗn hợp trộn của hai hoặc nhiều polyme. Một hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc không thể trộn lẫn được (không tách pha ở mức phân tử). Hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc không thể tách pha. Một hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình vùng, khi được xác định từ các phương pháp quang phổ điện tử truyền, phân tán ánh sáng, tán xạ tia x, và các phương pháp khác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Thuật ngữ "hỗn hợp chất" khi được sử dụng ở đây, bao gồm hỗn hợp của các chất chứa hỗn hợp chất này, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân huỷ được tạo thành từ các chất của hỗn hợp chất.

Thuật ngữ "polyme" chỉ hợp chất đại phân tử được điều chế bằng cách trùng hợp các monome cùng loại hoặc khác loại. Thuật ngữ "polyme" bao gồm các homopolyme, các copolyme, các terpolyme, interpolyme (liên polyme), v.v.. Thuật ngữ "interpolyme" để chỉ polyme được điều chế bằng cách trùng hợp ít nhất là hai loại monome hoặc comonome. Nó bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các copolyme (nó thường dùng để chỉ các polyme được điều chế từ hai loại khác nhau của các monome hoặc các comonome, các terpolyme (nó thường dùng để chỉ các polyme được điều chế từ ba loại khác nhau của các monome hoặc các comonome), tetrapolyme (nó thường dùng để chỉ các polyme được điều chế từ bốn loại khác nhau của các monome hoặc các comonome), và tương tự.

Thuật ngữ "interpolyme", khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ các polyme được điều chế bởi quá trình trùng hợp ít nhất là hai loại monome khác nhau. Thuật ngữ chung interpolyme do vậy bao gồm các copolyme, thường được sử dụng để nói

tới các polyme được điều chế từ hai monome khác nhau, và các polyme được điều chế từ nhiều hơn hai loại monome khác nhau.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở olefin” để chỉ polyme chứa, ở dạng đã trùng hợp, chiếm phần trăm khối lượng chủ yếu là một olefin, ví dụ, etylen hoặc propylen, tính theo tổng khối lượng polyme. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các polyme trên cơ sở olefin bao gồm các polyme trên cơ sở etylen và các polyme trên cơ sở propylen.

Thuật ngữ, “polyme trên cơ sở etylen,” khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ polyme bao gồm phần trăm khối lượng chiếm chủ yếu là monome etylen đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và tùy ý là có thể chứa ít nhất một comonome có thể trùng hợp được.

Thuật ngữ, “polyme trên cơ sở propylen,” khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ polyme bao gồm phần trăm khối lượng chiếm chủ yếu là monome propylen đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và tùy ý là có thể chứa ít nhất một comonome có thể trùng hợp được.

Thuật ngữ “alkyl,” khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ gốc hydrocarbon không vòng mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc không no. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các gốc alkyl thích hợp bao gồm, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, 2-propenyl (hoặc allyl), vinyl, n-butyl, t-butyl, i-butyl (hoặc 2-methylpropyl), v.v.. Các alkyl này có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ “alkyl được thế” khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ alkyl như vừa mô tả trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro liên kết với cacbon bất kỳ của alkyl được thay thế bằng một nhóm khác như halogen, aryl, aryl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, halogen, haloalkyl, hydroxy, amino, phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, và các sự kết hợp của chúng. Các alkyl được thế thích hợp bao gồm, ví dụ, benzyl, triflometyl và tương tự.

Thuật ngữ “aryl,” khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ phân tử thay thế thơm mà nó có thể là vòng thơm đơn vòng hoặc vòng thơm đa vòng đã được ngưng tụ với nhau, được liên kết cộng hóa trị, hoặc được liên kết với một nhóm thông thường như nhóm metylen hoặc etylen. (Các) vòng thơm có thể bao gồm phenyl, naphtyl,

antraxenyl, và biphenyl, không kể những nhóm khác. Các aryl này có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon.

Các phương pháp thử nghiệm

Mô đun uốn được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D790-00.

Lưu lượng nóng chảy (MFR) được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238-01 ở 230° với 2,16kg khối lượng của các polyme trên cơ sở propylen.

Sự hòa tan trong xylene (XS: *Xylene Solubles*) đo được bằng cách áp dụng phương pháp ^1H NMR như được mô tả trong Patent Mỹ số 5,539,309.

Điểm nóng chảy cuối (T_{MF}) là nhiệt độ làm nóng chảy gần như hoàn toàn tinh thể trong mẫu thử nghiệm và được xem là một số đo về tính đẳng cấu và khả năng kết tinh polyme nội tại. Thử nghiệm được tiến hành bằng cách sử dụng dụng cụ đo nhiệt lượng quét vi sai TA Q100. Mẫu thử nghiệm được gia nhiệt từ 0°C lên 240°C với tốc độ 80°C/phút, được làm lạnh ở cùng tốc độ xuống 0°C, sau đó được gia nhiệt trở lại với cùng tốc độ lên tới 150°C, giữ ở 150°C trong 5 phút và gia nhiệt từ 150°C lên 180°C với tốc độ 1,25°C/phút. T_{MF} xác định được từ chu trình cuối này bởi việc tính toán trên tập hợp đường nền ở thời điểm kết thúc đường cong gia nhiệt.

Phương pháp thử nghiệm:

- (1) Hiệu chuẩn dụng cụ bằng indi có độ tinh khiết cao làm chất chuẩn.
- (2) Sục đầu đưng/ngăn chứa của thiết bị bằng nitơ với lưu lượng không đổi 50mL/phút.
- (3) Chuẩn bị mẫu:

Đúc ép 1,5g mẫu bột bằng cách sử dụng thiết bị đúc khuôn 30-G302H-18-CX Wabash Compression Molder (30 tấn): (a) gia nhiệt hỗn hợp ở 230°C trong 2 phút khi tiếp xúc; (b) ép mẫu ở nhiệt độ này với áp lực 20 tấn trong 1 phút; làm nguội mẫu xuống 45°F (7,2°C) và giữ trong 2 phút dưới áp lực 20 tấn; (d) cắt bản mẫu thành 4 phần gần như nhau, xếp chồng chúng lên nhau, và lặp lại các bước (a) – c để làm đồng nhất mẫu thử nghiệm.

(4) Cân mẫu mẫu (tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 tới 8mg) từ bản mẫu và đậy kín nó trong hộp đựng mẫu bằng nhôm tiêu chuẩn. Để hộp đậy kín chứa mẫu này vào khoang đựng mẫu của đầu đựng/ngăn chứa của thiết bị và đặt hộp rỗng đậy kín vào trong khoang đối chứng. Nếu sử dụng bộ lấy mẫu tự động, cân vài mảnh mẫu khác nhau và cài đặt thiết bị đo theo trình tự.

(5) Thiết lập các thông số đo:

- (i) Lưu dữ liệu: tắt
- (ii) Ram nhiệt 80,00°C/phút lên 240,00°C
- (iii) Cấp nhiệt đẳng nhiệt trong 1,00 phút
- (iv) Ram nhiệt 80,00°C/phút tới 0,00°C
- (v) Cấp nhiệt đẳng nhiệt trong 1,00 phút
- (vi) Ram nhiệt 80,00°C/phút lên 150,00°C
- (vii) Cấp nhiệt đẳng nhiệt trong 5,00 phút
- (viii) Lưu dữ liệu: bật
- (ix) Ram nhiệt 1,25°C/phút lên 180,00°C
- (x) Kết thúc quá trình đo

(6) Tính toán: T_{MF} được xác định bởi sự giao nhau giữa hai đường. Vẽ một đường từ đường cơ sở có nhiệt độ cao. Vẽ đường còn lại từ điểm uốn của đường cong sát với đầu đường cong ở phía nhiệt độ cao.

Phương pháp kiểm tra hàm lượng oligome: Hàm lượng oligome đo được bằng cách chiết mẫu polyme qua đêm trong dung dịch clorofom chứa n-hexadexan làm chất chuẩn nội. Một phần phân ước của phần chiết được lắc cùng với metanol và sau đó được lọc để loại bỏ polypropylen có trọng lượng phân tử cao đã kết tủa và các hạt rắn bất kỳ. Dịch lỏng đã lọc này được tiêm vào trong cột sắc ký mao quản silic oxit đã ngưng tụ bằng cách áp dụng quá trình tiêm trên cột lạnh. Các hàm lượng tương đối của các thành phần được chiết được tính toán dựa trên cơ sở khối lượng của polyme được chiết.

Bằng cách ví dụ và không nhằm mục đích giới hạn, các ví dụ thực hiện sáng chế được đưa ra dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

(1) Các chất xúc tác siêu chọn lọc:

A. Chất xúc tác siêu chọn lọc V10B là chất xúc tác thương mại SHACTM 320 chứa 2,52% khối lượng Ti và 10,34% khối lượng di-isobutyl phtalat (DiBP).

B. Chất xúc tác siêu chọn lọc 1910-29-2 được điều chế theo phương pháp điều chế cho chất xúc tác 4949-25-1 trong Đơn yêu cầu cấp patent tạm thời No. 61/141,902 nộp ngày 31/12/2008. Chất xúc tác siêu chọn lọc 1910-29-2 chứa 3,61% khối lượng Ti và 14,85% khối lượng 3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đibenzoat.

(2) Các thành phần chất cho điện tử bên ngoài:

592420: (triethoxysilyl)xyclohexan

BPIQ – Bis(perhydroisoquinolino)dimethoxysilan

Catepe: 1-ethoxy-2-n-pentoxymethoxybenzen

D (hoặc chất cho D): đimethoxypentylmethoxysilan

DAB-5: 1-ethoxy-2-(6-(2-ethoxyphenoxy)hexyloxy)benzen

DiBDES: diisobutylmethoxysilan

DiPDMS – diisopropylmethoxysilan

DMDMS – dimethylmethoxysilan

DnBDMS: di-n-butyl-methoxysilan

IPM: isopropyl myristat

MChDES: methylcyclohexylmethoxysilan

MChDMS – Methylcyclohexylmethoxysilan

PEEB – Ethyl *p*-Etoxybenzoat

PTES – n-Propyltriethoxysilan

PTES: n-propyltriethoxysilan

S-191 – este của axit béo dầu dừa POE (15)

SIB0971.0: benzyltriethoxysilan

SIB1928.0: butenyltriethoxysilan

TEOS: tetraethoxysilan

(3) Quá trình trùng hợp:

A. Quá trình trùng hợp pha lỏng được thực hiện trong propylen lỏng trong nồi hấp loại 1-galon (3,78 lít). Sau khi điều hòa, các thiết bị phản ứng được nạp 1375g propylen và một lượng hydro đã định và đưa lên 62°C. (Các) thành phần chất cho

điện tử bên ngoài được bổ sung vào dung dịch 0,27M triethylaluminium trong isooctan và huyền phù đặc 5,0% khối lượng chất xúc tác trong dầu khoáng (như được chỉ ra trong các bảng ở dưới) và được trộn sơ bộ ở nhiệt độ môi trường trong 20 phút trước khi được phun vào trong thiết bị phản ứng để khơi mào quá trình trùng hợp. Các thành phần chất xúc tác đã trộn sơ bộ này được phun vào trong thiết bị phản ứng cùng với isooctan bằng cách sử dụng bơm phun chất xúc tác áp lực cao. Sau quá trình tỏa nhiệt, nhiệt độ được kiểm soát ở 67°C. Tổng thời gian trùng hợp là 1 giờ.

Các đặc tính của polyme, bao gồm sự hòa tan trong xylen (XS), hàm lượng oligome, và T_{MF} là phụ thuộc vào dòng nóng chảy. Chất xúc tác siêu chọn lọc V10B sử dụng chất cho D làm SCA được dùng làm đường cơ sở. Các kết quả được đưa ra trong Bảng 2. Dữ liệu trong Bảng 2 được sử dụng để thiết lập các đường cong chuẩn (Fig.1 và Fig.2) để tạo ra các công thức cho việc tính toán các giá trị “chuẩn” để so sánh với các polyme được tạo ra bằng các hỗn hợp chất xúc tác có chứa M-EED.

Bảng 2

Tính năng trùng hợp và các đặc tính của polyme của DiBP-Chất xúc tác siêu chọn lọc/chất cho D

Ký hiệu hành trình	Chất xúc tác siêu chọn lọc	SCA	Chất xúc tác siêu chọn lọc (mg)	TEAl (mmol)	SCA (mmol)	H ₂ (sec)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MF (phút/10g)	XS (%)	BD (g/cc)	Tổng oligome <C ₁₂ -C ₂₁ > (ppm)	T _{MF} (°C)
*J-0541	V10B	D	8,4	1,0	0,25	3000	31,9	4,9	2,89	0,43	761	172,3
*J-0542	V10B	D	8,4	1,0	0,25	4500	28,7	7,3	2,49	0,42	1134	172,2
*J-0543	V10B	D	8,4	1,0	0,25	6000	32,6	11,3	2,43	0,43	1038	172,0
*J-0544	V10B	D	8,4	1,0	0,25	7500	31,3	11,9	2,39	0,43	1362	171,9
*J-0546	V10B	D	8,4	1,0	0,25	10000	30,8	19,5	2,38	0,42	1602	171,2
*J-0547	V10B	D	8,4	1,0	0,25	15000	37,9	45,7	2,27	0,42	2372	170,9
*J-0548	V10B	D	8,4	1,0	0,25	20000	34,4	60,9	1,77	0,40	2506	170,8
*J-0549	V10B	D	8,4	1,0	0,25	30000	34,8	161,4	1,36	0,39	3320	170,3
*J-0550	V10B	D	8,4	1,0	0,25	40000	23,8	216,7	1,15	0,35		170,3

*So sánh

Bảng 3

Tính năng trùng hợp và các đặc tính của polyme của hệ DiBP-Chất xúc tác siêu chọn lọc/(D + Đialkoxysilan + IPM)

Ký hiệu hành trình	Chất xúc tác siêu chọn lọc	SCA1/SCA2/ALA	Chất xúc tác siêu chọn lọc (mg)	TEAI (mmol)	SCA1 + SCA2 + ALA (mmol)	SCA1/SCA2/ALA	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MF (phút/10g)	XS (<%)	BD (g/cc)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (ppm)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (D) (ppm)	T _{MF} (°C)	T _{MF} (D) (°C)
*I-0637	V10B	D/MChDES/IPM	8,3	2,0	0,25	10/0/15	15000	40,7	37,1	1,66	0,41			171,4	17
I-0634	V10B	D/MChDES/IPM	8,3	2,0	0,25	4/6/15	15000	35,7	55,0	2,34	0,41			171,0	17
I-0633	V10B	D/MChDES/IPM	8,3	2,0	0,25	3,5/6,5/15	15000	39,2	60,5	2,52	0,40	1603	2455	170,5	17
I-0660	V10B	D/MChDES/IPM	8,3	2,0	0,25	2,5/7,5/15	15000	39,0	85,8	2,18	0,40	1442	2699	170,5	17
*I-0648	V10B	D/DiBDES/IPM	8,3	2,0	0,25	10/0/15	15000	36,5	39,0	1,88	0,39	2095	2150	171,4	17
I-0641	V10B	D/DiBDES/IPM	8,3	2,0	0,25	2,5/7,5/15	15000	23,0	54,1	2,38	0,35			170,8	17
I-0640	V10B	D/DiBDES/IPM	8,3	2,0	0,25	2/8/15	15000	21,0	62,7	2,52	0,35			170,8	17
I-0639	V10B	D/DiBDES/IPM	16,7	2,0	0,25	1,5/8,5/15	15000	19,7	60,3	2,40	0,40			170,7	17
I-0638	V10B	D/DiBDES/IPM	8,3	2,0	0,25	1/9/15	15000	19,5	79,9	2,96	0,35			170,5	17
*O-0610	V10B	D/DnBDMS/IPM	8,3	2,0	0,25	10/0/15	15000	10,1	39,1	1,74	0,35	1672	2152	171,8	17
O-0612	V10B	D/DnBDMS/IPM	8,3	2,0	0,25	6,5/3,5/15	15000	32,0	57,2	2,24	0,39	1843	2417	170,9	17
O-0611	V10B	D/DnBDMS/IPM	8,3	2,0	0,25	5/5/15	15000	21,3	71,0	2,28	0,37	1938	2567	170,4	17
O-0614	V10B	D/DnBDMS/IPM	8,3	2,0	0,25	7/10,5/7,5	15000	24,1	90,7	2,60	0,38	1773	2738	170,8	17

* = So sánh

Bảng 4

Tính năng trùng hợp và các đặc tính của polyme của hệ DiBP-Chất xúc tác siêu chọn lọc/(D + Trialkoxysilan + IPM)

Ký hiệu hành trình	Chất xúc tác siêu chọn lọc	SCA1/SCA2/ALA	Chất xúc tác siêu chọn lọc (mg)	TEAI (mmol)	SCA1 + SCA2 + ALA (mmol)	SCA1/SCA2/ALA	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MF (phút/10g)	XS (%)	BD (g/cc)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (ppm)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (D) (ppm)	T _{MF} (°C)	T _{MF} (D) (°C)
J-0612	V10B	D/PTES/IPM	8,3	2,0	0,25	5/5/15	15000	29,4	63,0	1,74	0,40	1436	2484	170,9	170,9
J-0611	V10B	D/PTES/IPM	8,3	2,0	0,25	4,5/5,5/15	15000	31,7	63,9	3,13	0,41	1973	2493	171,0	170,9
J-0609	V10B	D/PTES/IPM	8,3	2,0	0,25	3,5/6,5/15	15000	35,7	86,7	2,26	0,39	2289	2706	170,4	170,7
J-0608	V10B	D/PTES/IPM	8,3	2,0	0,25	3/7/15	15000	31,9	102,6	2,43	0,39	2345	2824	170,5	170,6
J-0634	V10B	D/PTES/IPM	8,3	2,0	0,25	2,5/7,5/15	15000	24,7	113,8	2,70	0,34	2182	2895	170,3	170,5
J-0606	V10B	D/PTES/IPM	8,3	2,0	0,25	2/8/15	15000	30,7	122,3	2,33	0,39	2332	2946	170,4	170,5
*L-0907	V10B	D/SIB0971,0/IPM	7,2	2,0	0,25	10/0/15	15000	28,9	32,9	1,88	0,39				
*L-0911	V10B	D/SIB0971,0/IPM	7,2	2,0	0,25	0/10/15	15000	21,7	350,5	2,57	0,34				
L-0904	V10B	D/SIB0971,0/IPM	7,2	2,0	0,25	3/7/15	15000	35,8	77,7	<(NM)	0,37				
L-0906	V10B	D/SIB1928,0/IPM	7,2	2,0	0,25	3/7/15	15000	29,2	76,5	2,11	0,37				
*L-0908	V10B	D/592420/IPM	7,2	2,0	0,25	0/10/15	15000	8,8	186,1	3,26	0,32				
L-0909	V10B	D/592420/IPM	7,2	2,0	0,25	3/7/15	15000	30,7	39,8	2,12	0,34				
*K-0907	V10B	D/SIB0971,0/IPM	7,2	2,0	0,25	10/0/15	20000	32,5	61,3	1,88	0,40				
*K-0911	V10B	D/SIB0971,0/IPM	7,2	2,0	0,25	0/10/15	20000	25,6	663,5	2,72	0,34				
K-0904	V10B	D/SIB0971,0/IPM	7,2	2,0	0,25	3/7/15	20000	43,5	150,3	1,91	0,39				
*K-0905	V10B	D/SIB1928,0/IPM	7,2	2,0	0,25	0/10/15	20000	9,2	582,8	3,32	0,32				
K-0906	V10B	D/SIB1928,0/IPM	7,2	2,0	0,25	3/7/15	20000	31,3	144,1	2,24	0,38				
*K-0908	V10B	D/592420/IPM	7,2	2,0	0,25	0/10/15	20000	11,0	344,5	2,93	0,32				
K-0909	V10B	D/592420/IPM	7,2	2,0	0,25	3/7/15	20000	27,8	96,6	1,93	0,38				

* = So sánh

Bảng 5

Tính năng trùng hợp và các đặc tính của polyme của hệ DiBP-Chất xúc tác siêu chọn lọc/(D + Tetraalkoxysilan + IPM)

Ký hiệu hành trình	Chất xúc tác siêu chọn lọc	SCA1/SCA2/ALA	Chất xúc tác siêu chọn lọc (mg)	TEAI (mmol)	SCA1 + SCA2 + ALA (mmol)	SCA1/SCA2/ALA	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MF (phút/10g)	XS (%)	BD (g/cc)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (ppm)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (D) (ppm)	T _{MF} (°C)	TMF(D) (°C)
P-0622	V10B	D/TEOS/IPM	8,3	2,0	0,25	5/5/15	15000	37,3	71,7	2,17	0,38	1851	2574	170,8	170,8
P-0620	V10B	D/TEOS/IPM	8,3	2,0	0,25	4,5/5,5/15	15000	38,3	75,2	2,15	0,38	2067	2607	170,5	170,8
P-0619	V10B	D/TEOS/IPM	8,3	2,0	0,25	4/6/15	15000	38,8	82,2	2,16	0,40	1940	2669	170,6	170,7
P-0617	V10B	D/TEOS/IPM	8,3	2,0	0,25	3/7/15	15000	28,8	109,8	1,93	0,38	1863	2871	169,6	170,6
P-0616	V10B	D/TEOS/IPM	16,7	2,0	0,25	2,5/7,5/15	15000	36,3	120,1	2,78	0,37	2083	2933	170,1	170,5
P-0615	V10B	D/TEOS/IPM	8,3	2,0	0,25	2/8/15	15000	16,1	165,2	2,71	0,34	1984	3155	170,0	170,3

Bảng 6

Tính năng trùng hợp và các đặc tính của polyme của hệ DiBP-Chất xúc tác siêu chọn lọc/(D + không-Silan SCA + IPM)

Ký hiệu hành trình	Chất xúc tác siêu chọn lọc	SCA1/SCA2/ALA	Chất xúc tác siêu chọn lọc (mg)	TEAI (mmol)	SCA1 + SCA2 + ALA (mmol)	SCA1/SCA2/ALA	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MF (phút/10g)	XS (%)	BD (g/cc)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (ppm)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (D) (ppm)	T _{MF} (°C)	T _{MF} (D) (°C)
*O-0616	V10B	D/DAB-5/IPM	8,3	2,0	0,25	25/0/0	15000	19,4	30,3	1,70	0,39	2131	1973	171,7	171,3
*O-0625	V10B	D/DAB-5/IPM	8,3	2,0	0,25	10/0/15	15000	18,4	37,0	1,64	0,37	1832	2112	171,3	171,2
O-0622	V10B	D/DAB-5/IPM	8,3	2,0	0,25	2/8/15	15000	7,1	50,0	2,89	0,34	1892	2322	170,7	171,0
*P-0603	V10B	D/catepe/IPM	8,3	2,0	0,25	25/0/0	15000	15,9	38,5	1,48	0,37	1868	2141	171,4	171,2
*P-0614	V10B	D/catepe/IPM	8,3	2,0	0,25	10/0/15	15000	38,3	38,6	1,70	0,41	2028	2143	171,3	171,2
P-0613	V10B	D/catepe/IPM	8,3	2,0	0,25	5/5/15	15000	32,9	81,9	2,68	0,40	2260	2666	170,0	170,7
P-0611	V10B	D/catepe/IPM	8,3	2,0	0,25	3/7/15	15000	31,7	161,6	3,28	0,37	2656	3140	169,1	170,3
P-0610	V10B	D/catepe/IPM	8,3	2,0	0,25	2/8/15	15000	28,8	201,0	3,91	0,36	2964	3292	168,5	170,2
P-0609	V10B	D/catepe/IPM	8,3	2,0	0,25	1/9/15	15000	11,1	197,5	3,39	0,33	1868	3280	168,3	170,2

* = So sánh

Bảng 7

Tính năng trùng hợp và các đặc tính của polyme của hệ Không-DiBP-Chất xúc tác siêu chọn lọc/(D + Tetraalkoxysilan + IPM)

Ký hiệu hành trình	Chất xúc tác siêu chọn lọc	SCA1/SCA2/ALA	Chất xúc tác siêu chọn lọc (mg)	TEAI (mmol)	SCA1 + SCA2 + ALA (mmol)	SCA1/SCA2/ALA	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-giờ)	MF (phút/10g)	XS (%)	BD (g/cc)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (ppm)	Tổng oligome (C ₁₂ -C ₂₁) (D) (ppm)	T _{MF} (°C)	T _{MF} (D) (°C)
*O-0953	1910-29-2	D/TEOS/IPM	4,8	2,0	0,25	25/0/0	15000	29,0	41,3	1,43	0,25				
O-0972	1910-29-2	D/TEOS/IPM	5,9	2,0	0,25	2,5/7,5/15	15000	30,9	101,2	2,24	0,26				

* = So sánh

Ví dụ 2

(1) Chất xúc tác siêu chọn lọc: Chất xúc tác thương mại SHACTM 320 (2,59% Ti) và DiBP được sử dụng. Huyền phù đặc của chất xúc tác được điều chế trong toluen với mức 0,247mg/ml. tất cả các SCA và các ALA được pha loãng tới nồng độ

0,005M trong Isopar ETM, trừ S-191 là được hòa tan trong toluen trước khi thêm vào trong các PPR. TEA1 được điều chế trong Isopar ETM và được sử dụng dưới dạng các dung dịch 0,02 hoặc 0,1M.

(2) Quá trình trùng hợp: Các thiết bị phản ứng trùng hợp song song đã được làm sạch (PPR: *Parallel Polymerization Reactor*) được gia nhiệt lên 50°C, TEA1 và dung môi hòa tan Isopar ETM được bổ sung vào mỗi thiết bị phản ứng, tiếp đó bổ sung H₂ tới một áp suất ổn định là 5psi (34,5KPa). Các thiết bị phản ứng được gia nhiệt lên nhiệt độ đã định (67, 100 hoặc 115°C). Propylen được bổ sung tới áp suất 100psi (68kPa) và để cho ổn định trong 10 phút. Mỗi thiết bị phản ứng này được bổ sung SCA hoặc hỗn hợp của SCA1, SCA2 & ALA và 500μl Isopar ETM chaser và ngay sau đó bổ sung chất xúc tác (275μl) và 500μl Isopar ETM chaser. Các phản ứng được dập tắt bằng CO₂ sau 60 phút hoặc khi đạt độ chuyển hóa tương đối tối đa là 110.

(3) Quá trình nung: Nồng độ của propylen trong Isopar ETM trong các PPR ở các nhiệt độ khác nhau được tính toán. Bảng 8 ở dưới đưa ra các tỷ lệ hoạt đã quy chuẩn và minh họa đặc tính tự giới hạn của các hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế. Đối với DMDMS/MChDMS 50/50, tỷ lệ giữa hoạt tính đã quy chuẩn của chất xúc tác ở 100°C và hoạt tính ở 67°C, A/A₆₇, là 43% (Bảng 8). Bằng cách giữ tỷ lệ DMDMS/MChDMS ở mức 1/1 đồng thời thay thế 95% hỗn hợp chất cho bằng PEEB, hệ DMDMS/MChDMS/PEEB: 2,5/2,5/95 thể hiện tỷ lệ A/A₆₇ ở 100°C là 21%. Điều này có nghĩa là hệ chất xúc tác có hoạt tính thấp hơn một cách đáng kể so với hoạt tính ở 67°C sau khi PEEB được bổ sung. Tức là, chất xúc tác này có tính “tự giới hạn” tốt hơn. Chiều hướng tương tự cũng đúng đối với hoạt tính ở 115°C.

Đặc tính tự giới hạn của hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế cũng được quan sát đối với hệ SCA1/SCA2/ALA khác bao gồm các alkylalkoxysilan như DiPDMS/TEOS, DCPDMS/TEOS, và DCPDMS/MChDMS với sự có mặt của và ALA, như PEEB. Khi PEEB được thay bằng hợp chất poly(alkylen glycol) este, như S-191, hiệu quả tự giới hạn là mạnh mẽ (Bảng 8) ngay cả với tỷ lệ mol Al/M-EED cao hơn. Các kết quả tương tự được quan sát khi ALA là isopropyl myristat (IPM).

Bảng 8

SCA1	SCA2	ALA	A1/(SCA1 + SCA2 + ALA) (mol/mol)	SCA1/SCA2/ ALA/Ti (mol/mol/mol)	(SCA1 + SCA2) /ALA (mol%)	Nhiệt độ (°C)	Hoạt tính (kg/g/giờ)			Hoạt tính trung bình (kg/g/giờ)	Hoạt tính quy chuẩn (kg/g/giờ)	A/A67 (%)
DMDMS	MChDMS		3,0	15/15/0/1	100/0	67	4,51	5,19		4,85	4,85	100
						100	1,34	0,93	0,96	1,08	2,08	43
						115	0,31	0,21	0,28	0,27	0,64	13
DMDMS	MChDMS	PEEB	3,0	0,75/0,75/28,5/1	5/95	67	3,72	3,62	4,50	3,95	3,95	100
						100	0,24	0,34	0,36	0,78	0,43	21
						115	0,03	0,01	0,01	0,04	0,02	1
DiPDMS	TEOS		3,0	3/27/0/1	100/0	67	4,22	4,01		4,12	4,12	100
						100	0,71	0,89	1,03	0,88	1,69	41
						115	0,24	0,14	0,22	0,20	0,48	12
DiPDMS	TEOS	PEEB	3,0	0,3/2,7/27/1	10/90	67	2,99	3,11	3,88	3,33	3,33	100
						100	0,22	0,26	0,31	0,41	0,30	17
						115	0,05	0,04	0,05	0,03	0,04	3
DiPDMS	TEOS	S-191	16,7	0,3/2,7/27/1	10/90	67	4,00	4,26	3,36	3,87	3,87	100
						100	0,06	0,06	0,06	0,06	0,12	3
						115	0,06	0,07	0,06	0,06	0,15	4
DCPDMS	TEOS		3,0	9/21/0/1	100/0	67	3,98	4,71		4,35	4,35	100
						100	1,14	1,03	0,90	1,02	1,98	45
						115	0,33	0,23	0,30	0,29	0,69	16
DCPDMS	TEOS	PEEB	3,0	0,3/2,7/27/1	10/90	67	3,85	3,85	4,18	3,96	3,96	100
						100	0,47	0,47	0,44	0,41	0,45	22
						115	0,08	0,08	0,07	0,08	0,19	5
DCPDMS	TEOS	S-191	16,7	0,3/2,7/27/1	10/90	67	4,70	5,03	3,30	4,34	4,34	100
						100	0,06	0,06	0,07	0,06	0,12	3
						115	0,06	0,06	0,06	0,06	0,14	3
DCPDMS	MChDMS		3,0	15/15/0/1	100/0	67	20,44	4,94	5,60	10,33	10,33	100
						100	2,33	2,26	2,51	2,37	4,57	44
						115	0,84	0,70	0,78	0,77	1,85	18
DCPDMS	MChDMS	PEEB	3,0	0,75/0,75/28,5/1	5/95	67	4,73	5,60	10,21	8,11	7,16	100
						100	0,60	0,21	0,75	0,90	0,62	17
						115	0,08	0,10	0,07	0,07	0,08	3
DCPDMS	MChDMS	S-191	16,7	0,75/0,75/28,5/1	5/95	67	5,34	5,66	11,72	7,57	7,57	100
						100	0,06	0,06	0,06	0,06	0,12	2
						115	0,07	0,06	0,06	0,06	0,15	2
BPIQ	PTES		3,0	15/15/0/1	100/0	67	3,33	4,17		3,75	3,75	100
						100	1,29	1,64	1,41	1,45	2,79	74
						115	0,46	0,54	0,38	0,46	1,10	29
BPIQ	PTES	PEEB	3,0	0,75/0,75/28,5/1	5/95	67	4,70	2,80	4,78	4,09	4,09	100
						100	0,43	0,62	0,23	0,43	0,82	20
						115	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05	3
BPIQ	PTES	S-191	16,7	0,75/0,75/28,5/1	5/95	67	3,56	2,94	2,72	3,07	3,07	100
						100	0,06	0,06	0,06	0,06	0,12	4
						115	0,06	0,06	0,06	0,06	0,14	5

Các hỗn hợp chất xúc tác chứa M-EED như đã mô tả ở đây là hệ tự giới hạn đồng thời vẫn duy trì các ưu điểm của các SCA đa hợp. Việc đưa vào hỗn hợp chất tăng cường dòng nóng chảy như SCA2 làm tăng MFR của polyme thu được. Các hỗn hợp chất xúc tác có M-EED tạo ra các polyme có độ cứng về cơ bản là tương tự như, hoặc như độ cứng của polyme được tạo ra bằng hỗn hợp chất xúc tác có hỗn hợp chất tăng cường độ cứng (như đixylcopentylđimetoxyasilan) như một chất cho điện tử bên ngoài duy nhất. Việc đưa vào hỗn hợp chất tăng cường độ cứng như

SCA1 tạo ra polyme có độ cứng cao như được minh họa bởi các giá trị T_{MF} trong các Bảng 2-7.

Tổng hàm lượng oligome cho các polyme được sản xuất bằng hỗn hợp chất xúc tác này được làm giảm một cách đáng kể khi so với hàm lượng oligome trong trường hợp hỗn hợp chất tăng cường độ cứng (như đixyclopentyldimetoxysilan) được dùng làm một chất cho bên ngoài duy nhất với dòng nóng chảy tương tự.

Các polyme theo sáng chế không bị giảm nhớt và có lưu lượng nóng chảy cao, độ cứng cao cũng như hàm lượng oligome thấp, ít độc hoặc không độc, và/hoặc các sản phẩm ít hoặc không phân hủy.

Điều đặc biệt được dự định là sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án và các ví dụ minh họa ở đây, mà bao gồm cả các dạng được cải biến của các phương án này bao gồm các phần của các phương án và các sự kết hợp của các yếu tố của các phương án khác nhau nằm trong phạm vi của Yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm:

hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc Ziegler-Natta bao gồm titan, magie và chất cho điện tử nội tại;

chất đồng xúc tác; và

hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) bao gồm tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA), tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ nhất (SCA1) bao gồm alkoxysilan, tác nhân khống chế tính chọn lọc thứ hai (SCA2) được chọn từ nhóm gồm alkoxysilan, diete, và dialkoxymbenzen, tỷ lệ mol SCA1:SCA2 nằm trong khoảng 0,1-1,0:1, tỷ lệ mol giữa tổng SCA và ALA nhỏ hơn 1,0, và hỗn hợp chất xúc tác này là hỗn hợp chất xúc tác tự giới hạn.

2. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc bao gồm chất cho điện tử nội tại bao gồm hợp chất hai răng.

3. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó SCA1 bao gồm một thành phần được chọn từ nhóm gồm dimetoxysilan, dimetoxysilan có ít nhất một nhóm alkyl bậc hai, dimetoxysilan có nhóm amin bậc hai liên kết trực tiếp với nguyên tử silic, và các sự kết hợp của chúng.

4. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó SCA2 được chọn từ nhóm gồm dietoxysilan, trietoxysilan, tetraetoxysilan, trimetoxysilan, diete, dialkoxymbenzen, dimetoxysilan chứa hai nhóm alkyl mạch thẳng, dimetoxysilan chứa hai nhóm alkenyl, và các sự kết hợp của chúng.

5. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó ALA được chọn từ nhóm gồm este thơm hoặc dẫn xuất của nó, este béo hoặc dẫn xuất của nó, diete, poly(alkylen glycol) este, và các sự kết hợp của chúng.

6. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, bao gồm chất đồng xúc tác chứa nhôm và tỷ

lệ mol giữa A1 và M-EED nhỏ hơn khoảng 6,0.

7. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó SCA1 bao gồm đixyclopentylđimetoxyasilan.
8. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó SCA2 được chọn từ nhóm gồm metylxyclohexyldietoxyasilan, đi-isobutyldietoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan, tetraetoxysilan, đi-n-butyl-đimetoxyasilan, benzyltrietoxyasilan, but-3-enyltrietoxyasilan, 1-(trietoxysilyl)-2-penten, (trietoxysilyl)xyclohexan, và các sự kết hợp của chúng.
9. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó ALA bao gồm isopropyl myristat.
10. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó SCA1 bao gồm đixyclopentylđimetoxyasilan và SCA2 được chọn từ nhóm gồm metylxyclohexyldimetoxyasilan, đi-n-butyl-đimetoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan, benzyltrietoxyasilan, và (trietoxysilyl)xyclohexan.
11. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó SCA1 bao gồm đixyclopentylđimetoxyasilan và SCA2 bao gồm 1-etoxy-2-n-pentoxybenzen.
12. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó ALA bao gồm C₁₋₄alkyl este của axit monocarboxylic béo có từ 8 tới 20 nguyên tử cacbon béo.
13. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hỗn hợp chất xúc tác siêu chọn lọc bao gồm phtalat.
14. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó SCA1 được chọn từ nhóm gồm đixyclopentylđimetoxyasilan và điisopropylđimetoxyasilan và SCA2 được chọn từ nhóm gồm vinyltrietoxyasilan, đimetylđimetoxyasilan, etyltrietoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan, và tetraetoxysilan.

15. Hỗn hợp chất xúc tác theo điểm 1, trong đó M-EED gồm 5% mol tới 10%mol tổng SCA và từ 95%mol tới 90%mol ALA.

