



(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)



1-0027282

(51)⁷ C08F 210/06

(13) B

(21) 1-2016-02190

(22) 21/11/2014

(86) PCT/US2014/066878 21/11/2014

(87) WO 2015/077598 28/05/2015

(30) 61/907,085 21/11/2013 US

(45) 25/02/2021 395

(43) 25/10/2016 343A

(73) W.R. GRACE & CO.-CONN. (US)

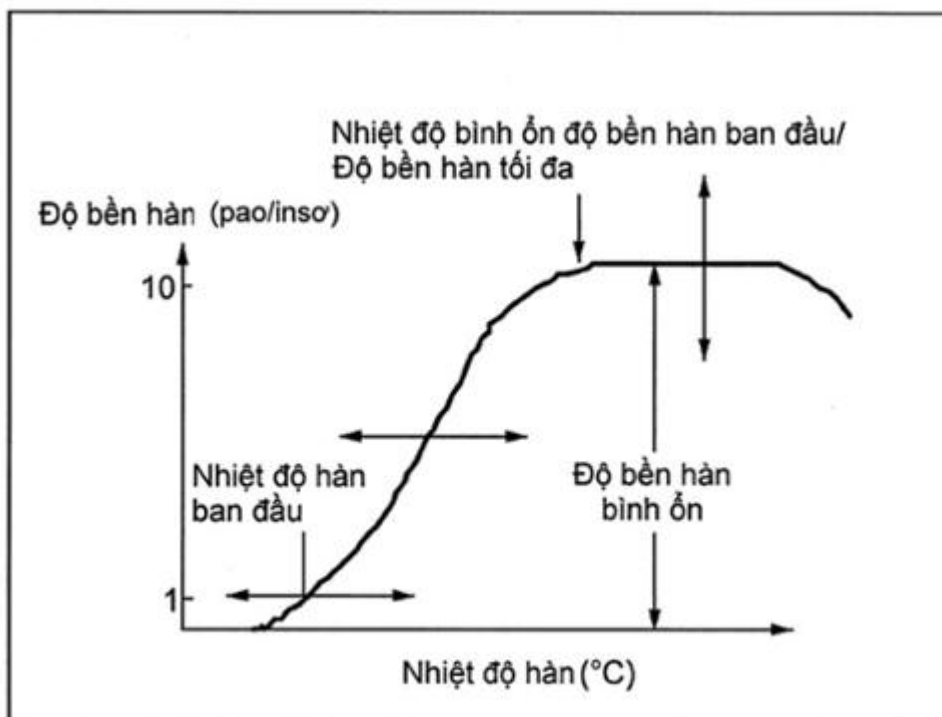
7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, United States of America

(72) Ping CAI (US); Jan W. VAN EGMOND (NL); Jeffrey D. GOAD (US); Matthew J. FEDEC (US); Chai-Jing Chou (US).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT POLYME NỀN PROPYLEN CÓ HÀM LƯỢNG
COMONOME CAO VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT POLYME NỀN PROPYLEN
TRONG LÒ PHẢN ỨNG TẦNG SÔI

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất polyme nền propylen có hàm lượng comonome cao, quy trình này bao gồm bước cho tiếp xúc, trong các điều kiện đồng trùng hợp, (A) propylen, buten, và tùy chọn etylen, với nhau bên trong (B) lò phản ứng tầng sôi, chứa chất xúc tác chứa (1) chất tiền xúc tác hỗ trợ trùng hợp Ziegler-Natta, (2) chất đồng xúc tác, và (3) hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm (a) chất giới hạn hoạt tính và (b) chất điều khiển tính chọn lọc, trong đó các điều kiện đồng trùng hợp bao gồm nhiệt độ lò phản ứng nằm trong khoảng, tính theo đơn vị °C, từ $(0,57 \times \text{SIT} + 4)$ đến $(0,87 \times \text{SIT} - 9,25)$ trong đó SIT (seal initiation temperature) là nhiệt độ hàn (gắn) ban đầu của polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 75°C đến 110°C. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất polyme nền propylen có hàm lượng comonome cao, và cụ thể hơn là đề cập đến quy trình sản xuất terpolyme etylen-buten-propylen (EBPT) có hàm lượng comonome cao và chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên buten-propylen (BPRCP) có hàm lượng comonome cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các quy trình trùng hợp pha khí, như quy trình PP UNIPOL™ của công ty The Dow Chemical Company, được coi là một trong những phương pháp kinh tế nhất trong sản xuất các sản phẩm polyolefin khác nhau, ví dụ, polyetylen, polypropylen, v.v.. Trong quy trình pha khí, chất xúc tác hoạt tính cao thường được cấp vào lò phản ứng tầng sôi dưới dạng các hạt cực nhỏ, và các monome (và comonome nếu có) được chuyển hóa thành polyme phát triển trên các hạt xúc tác. Từ quan điểm sản xuất, quy trình trùng hợp này cần được thực hiện trong các điều kiện vận hành bao gồm (nhưng không giới hạn):

- (A) Áp suất riêng phần của monome cao nhằm làm tăng năng suất của chất xúc tác và do đó làm giảm chi phí vận hành của quy trình. Năng suất chất xúc tác tỷ lệ với các áp suất riêng phần của monome và comonome. Đối với polyme nền propylen, monome chính là propylen, và các comonome có thể là etylen, buten và các alpha olefin khác. Áp suất riêng phần của comonome được xác định bởi tỷ lệ comonome/propylen trong lò phản ứng, tỷ lệ này liên quan đến các tính chất mong muốn của polyme.
- (B) Nhiệt độ lò phản ứng cao nhằm làm tăng năng suất của chất xúc tác, giảm sử dụng chất cho bên ngoài (do phản ứng hòa tan trong xylen của chất xúc tác sẽ tốt hơn trong điều kiện nhiệt độ tương đối cao), và làm cải thiện một số tính chất của polyme, như đạt được phân phối khối lượng phân tử tương đối hẹp hơn. Ngoài ra, nhiệt độ lò phản ứng cao sẽ làm tăng công suất làm lạnh

tổng thể, ngược lại sẽ làm hạn chế năng suất tổng.

Quy trình pha khí tạo polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi chứa tầng sôi chứa các hạt chất xúc tác đã được biết đến trong ngành. Một quy trình thương mại nổi tiếng là quy trình polypropylen UNIPOL® đã sẵn sàng để được đăng ký cấp quyền bởi W.R. Grace & Co.-Conn. và/hoặc các công ty liên kết. Bằng sáng chế USP 4,543,399 công bố rằng phản ứng tạo polyme có phát nhiệt, khiến cho cần phải duy trì bằng cách nào đó nhiệt độ của dòng khí bên trong lò phản ứng ở nhiệt độ không những thấp hơn nhiệt độ thoái biến chất xúc tác và nhựa, mà còn thấp hơn cả nhiệt độ tại đó các hạt nhựa được tạo trong phản ứng trùng hợp dung hợp hoặc kết dính. Điều này là cần thiết để ngăn chặn hiện tượng lò phản ứng bị trám do sự kết tụ hạt polyme và sự phát triển nhanh các phân đoạn polyme. Bằng sáng chế USP 6,460,412 công bố rằng nhiệt độ vận hành của lò phản ứng trùng hợp tầng sôi thông thường nằm trong khoảng từ 10 °C đến 150 °C, tốt nhất là 40 °C đến 125 °C.

Trong văn bản bằng sáng chế, có sự tương quan giữa nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ kết tinh của polyme (T_c) với hàm lượng comonome etylen đối với loại polyme cụ thể (ví dụ, Các hình 6.1.12 – 6.1.15 trong luận án tiến sĩ của Julie Tammy Uan-Zo-li, Virginia Polytechnic Institute and State University, tháng 09/2005). Tuy nhiên, các tương quan này thường không được áp dụng trong phạm vi rộng về hàm lượng polyme và comonome (như terpolyme), và quan trọng hơn, các tương quan này không liên quan đến nhiệt độ cho phép tối đa của lò phản ứng trong công đoạn chất đồng trùng hợp buten hoặc terpolyme trong lò phản ứng tầng sôi pha khí. Ngoài ra, nếu áp suất riêng phần của propylen và/hoặc nhiệt độ lò phản ứng quá cao, sẽ thấy xuất hiện kết tụ hạt polyme đáng kể, từ đó dẫn tới xáo trộn trong lò phản ứng.

Các terpolyme etylen-buten-propylen (EBPT) và chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên buten-propylen (BPRCP) có hàm lượng comonome cao là các polyme hấp dẫn bởi vì chúng có các tính chất sản phẩm và các ứng dụng tiêu dùng độc đáo. Ví dụ, tốc độ dây chuyền cao trong sản xuất màng polyme là vô cùng quan trọng trong cạnh tranh trong ngành bao bì thực phẩm. Các vật liệu polyme EBPT và BPRCP có hàm lượng comonome cao có khả năng đạt được tốc độ dây chuyền sản xuất cao hơn trong cùng

điều kiện chế tạo màng. Đồng thời các vật liệu polyme cũng sẽ bị nóng chảy trong một khoảng thời gian ngắn hơn, nhờ có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp.

Tuy nhiên, việc sản xuất các polyme có hàm lượng comonome cao (tức là etylen và buten) có thể khó khăn trong các lò phản ứng trùng hợp pha khí. Hàm lượng chất đồng trùng hợp bị hạn chế bởi tính kết dính của các hạt polyme, tính kết dính này có thể dẫn tới sự kết tụ hạt, và cuối cùng tạo thành "các đoạn" và "mảng bám" polyme, các đoạn và mảng này thường làm tắt lò phản ứng.

Khi áp suất riêng phần của monome và/hoặc comonome tăng, từng vị trí hoạt tính cục bộ trong chất xúc tác sẽ tạo nhiều nhiệt hơn, và do có sự hạn chế truyền nhiệt, có nhiều khả năng phải quan ngại về sự kết dính của các hạt polyme hơn. Truyền nhiệt không đủ có thể dẫn tới tích nhiệt và polyme sẽ bị làm mềm hoặc bị nóng chảy, từ đó dẫn tới kết tụ hạt. Đồng thời, ở áp suất lớn hơn áp suất riêng phần xác định của monome, hình thái của các hạt sẽ đổi thành hình dạng "giống hạt bắp rang" nở. Loại hình thái này không được mong đợi và giới hạn một cách hữu hiệu các áp suất riêng phần của monome và comonome trong công đoạn sản xuất chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên. Về nhiệt độ lò phản ứng, mặc dù lò phản ứng tầng sôi có nhiệt độ đồng nhất một cách xuất sắc, nhưng nhiệt độ tầng gần với nhiệt độ làm mềm sản phẩm sẽ gây ra hiện tượng kết dính polyme, và do đó sẽ ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng vận hành của lò phản ứng.

Do những khó khăn này, các sản phẩm EBPT và BPRCP có hàm lượng comonome cao hiếm khi được sản xuất trong các lò phản ứng pha khí, cụ thể là trong các lò phản ứng pha khí được khuấy trong đó vận tốc khí tương đối thấp và hoạt động pha trộn vật liệu tại tầng tương đối ít mãnh liệt hơn. Thay vào đó, sử dụng nhiều lò phản ứng theo chuỗi, thường xuyên cho các lò phản ứng vận hành trong các điều kiện đa pha khác nhau, thường với bước tiền trùng hợp. Ví dụ, một quy trình thương mại sử dụng lò phản ứng dạng vòng pha huyền phù đặc và lò phản ứng pha khí cùng nhau để sản xuất terpolyme (ví dụ, Bằng sáng chế USP 6,455,643). Các thiết lập nhiều lò phản ứng phức tạp như vậy đòi hỏi chi phí vận hành và đầu tư tương đối cao cho hệ thống lò phản ứng.

Ngay cả với lò phản ứng polypropylen được tạo tầng sôi hoàn toàn, cũng không thể sản xuất được các loại sản phẩm có hàm lượng buten và etylen cao mà không gây

nguy hiểm đáng kể cho hoạt động của lò phản ứng, như lò phản ứng bị hạn chế trong áp suất riêng phần monome thấp và/hoặc nhiệt độ vận hành thấp. Các điều kiện lò phản ứng này sẽ dẫn đến năng suất chất xúc tác thấp và giảm đáng kể công suất làm lạnh và do đó sẽ làm giảm công suất thông lượng của lò phản ứng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo đó, một ví dụ của sáng chế là quy trình pha khí của sáng chế nhằm chế tạo polyme nền propylen có hàm lượng comonome cao trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme và chất xúc tác, quy trình có bộ tiêu chí định lượng đối với áp suất riêng phần monome tối đa, nhiệt độ lò phản ứng tối đa và (các) hàm lượng comonome trong polyme nền propylen. Polyme nền propylen có thể là EBPT hoặc BPRCP.

Theo một phương án, quy trình theo sáng chế là quy trình pha khí sản xuất polyme nền propylen có hàm lượng comonome cao, quy trình bao gồm bước cho tiếp xúc, trong các điều kiện đồng trùng hợp, (A) propylen, buten, và có thể là etylen, với nhau trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm (B) tầng sôi chứa chất xúc tác chứa (1) tiền xúc tác trùng hợp (pro-catalyst) Ziegler-Natta được mang, (2) chất đồng xúc tác, và (3) hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm (a) chất giới hạn hoạt tính và (b) chất điều khiển tính chọn lọc, trong đó các điều kiện đồng trùng hợp bao gồm nhiệt độ lò phản ứng nằm trong khoảng, theo đơn vị là °C, bằng $(0,57 \times \text{SIT} + 4)$ đến $(0,87 \times \text{SIT} - 9,25)$ trong đó SIT (seal initiation temperature) là nhiệt độ gắn (hàn) tối thiểu của polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 75°C đến 110°C. Polyme nền propylen có thể là EBPT hoặc BPRCP. Chất giới hạn hoạt tính có thể bao gồm ít nhất một nhóm chức este carboxyl hóa.

Trong phương án khác, quy trình theo sáng chế là quy trình sản xuất polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme và chất xúc tác, polyme có nhiệt độ hàn ban đầu (SIT) từ 75°C đến 110°C, quy trình được thực hiện trong các điều kiện đồng trùng hợp bao gồm nhiệt độ lò phản ứng thấp hơn 20°C đến 40°C so với nhiệt độ SIT của polyme nền propylen. Polyme nền propylen có thể là EBPT hoặc BPRCP.

Theo một phương án khác, quy trình theo sáng chế là quy trình sản xuất polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme và chất xúc tác, polyme có nhiệt độ hàn ban đầu (SIT) từ 75°C đến 110°C, quy trình được thực hiện trong các điều kiện đồng trùng hợp bao gồm nhiệt độ lò phản ứng và áp suất riêng phần của propylen nằm trong khoảng bằng 80% đến 120% của áp suất riêng phần tối đa xác định bằng phương trình sau:

$$PP_{C3_{max}} = 625 - 43,7E_t - 20,0B_t - 2,2T$$

trong đó E_t là hàm lượng etylen trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng bằng 0 đến 2,5% khối lượng, tốt nhất nằm trong khoảng bằng 0 đến 1,5% khối lượng, B_t là hàm lượng buten trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng bằng 8 đến 20% khối lượng, tốt nhất nằm trong khoảng từ 8 đến 18% khối lượng, trong đó $(2 \cdot E_t + B_t)$ nhỏ hơn hoặc bằng 21% khối lượng, và T là nhiệt độ lò phản ứng với đơn vị là °C, và áp suất riêng phần có đơn vị là psi (pound per square inch - pao trên inơ vuông). Polyme nền propylen có thể là EBPT hoặc BPRCP.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là đồ thị của đường cong hàn bằng nhiệt minh họa sự xác định nhiệt độ hàn ban đầu (SIT).

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được mô tả theo các phương án của sáng chế.

Các định nghĩa

Tất cả các viện dẫn đến Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học là chỉ Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học do CRC Handbook of Chemistry and Physics xuất bản, Ấn bản thứ 71, trang 1-10, (1990-1991). Đồng thời, viện dẫn bất kỳ đến Nhóm hoặc các Nhóm sẽ là đến Nhóm hoặc các Nhóm phản ánh trong Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, sử dụng hệ thống IUPAC để đánh số các nhóm. Trừ khi được quy định khác, hàm ẩn từ ngữ cảnh, hoặc theo thông lệ trong ngành, tất cả các phần và phần trăm đều trên cơ sở khối lượng và tất cả các phương pháp thử nghiệm đều đang lưu hành cho đến ngày nộp bản công bố này. Vì các mục đích thực hành bằng sáng chế Hoa Kỳ, các nội dung của bằng sáng chế, đơn xin cấp

bằng sáng chế hoặc bản công bố sáng chế tham chiếu bất kỳ đều được hợp thành vào tài liệu này một cách đầy đủ bằng viện dẫn (hoặc phiên bản Hoa kỳ tương đương cũng được hợp thành vào tài liệu này bằng viện dẫn), cụ thể trong các trường hợp công bố các kỹ thuật tổng hợp, thiết kế sản phẩm và quy trình, polyme, chất xúc tác, các định nghĩa (trong chừng mực không trái ngược với các định nghĩa cụ thể bất kỳ nêu ra trong tài liệu công bố này), và các kiến thức tổng quát trong ngành.

Các khoảng giá trị số trong bản mô tả này đều là giá trị xấp xỉ, và do đó có thể bao gồm các giá trị bên ngoài khoảng giá trị số trừ khi được quy định khác. Các khoảng giá trị số bao gồm tất cả các giá trị từ và bao gồm giá trị giới hạn dưới và giá trị giới hạn trên, theo gia lượng là một đơn vị, miễn là có sự cách nhau ít nhất hai đơn vị giữa giá trị thấp hơn và giá trị cao hơn bất kỳ. Ví dụ, nếu đặc tính cấu thành, tính chất vật lý hoặc đặc tính khác, như khối lượng phân tử, phần trăm khối lượng, v.v. bằng từ 100 đến 1000, thì tất cả các giá trị đơn lẻ như 100, 101, 102, v.v., và các tập con, như 100 đến 144, 155 đến 170, 197 đến 200, v.v., đều được liệt kê cụ thể. Đối với các khoảng giá trị số chứa các giá trị nhỏ hơn một hoặc chứa các phân số lớn hơn một (ví dụ, 1,1, 1,5, v.v.), một đơn vị được xác định là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, là phù hợp. Đối với các khoảng giá trị số chứa các số nhỏ hơn 10 (ví dụ 1 đến 5), một đơn vị thông thường được xác định là 0,1. Đây chỉ là các ví dụ được đề cập cụ thể, và tất cả các tổ hợp có thể của các giá trị số giữa giá trị nhỏ nhất và giá trị lớn nhất được liệt kê, đều được coi là đã được nêu ra một cách rõ ràng trong bản công bố này. Các khoảng giá trị số được đưa ra trong bản công bố này để mô tả, trong số các thể loại khác, các lượng của các thành phần khác nhau trong hệ xúc tác, và lượng các chất phản ứng trong quy trình theo sáng chế và các điều kiện vận hành của quy trình theo sáng chế.

"Chế phẩm" và các thuật ngữ tương tự chỉ hỗn hợp hoặc sự pha trộn ít nhất hai thành phần.

"Polyme" và các thuật ngữ tương tự là hợp chất đại phân tử được điều chế bằng cách cho phản ứng (tức là trùng hợp) các monome cùng loại hoặc khác loại. "Polyme" bao gồm các polyme đồng nhất và các chất đồng trùng hợp (interpolymer).

"Chất đồng trùng hợp" và các thuật ngữ tương tự có nghĩa là polyme được điều chế bằng cách trùng hợp ít nhất hai monome khác nhau. Thuật ngữ chung này bao gồm

các chất đồng trùng hợp (copolyme), thường được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ hai loại monome khác nhau, và chỉ các polyme được điều chế từ nhiều hơn hai loại monome khác nhau, ví dụ terpolyme, tetrapolyme, v.v..

“Polyme nền propylen” và các thuật ngữ tương tự có nghĩa là polyme trong đó ít nhất 50%, tốt hơn là ít nhất 60% và tốt hơn nữa là ít nhất 65% của các đơn vị polyme được dẫn xuất từ propylen.

“Tầng sôi”, “tầng bay hơi”, “tầng sủi bọt” và các thuật ngữ tương tự nghĩa là một số lượng chất dạng hạt rắn (thường có mặt trong thùng trung gian, ví dụ, lò phản ứng) được mở rộng bằng đường dẫn lưu chất (như khí) hoặc có các lưu chất lưu thông qua nó.

"Hàm lượng comonome cao" và các thuật ngữ tương tự có nghĩa là EBPT bao gồm ít nhất 0,8% đơn vị được dẫn xuất từ etylen và ít nhất 8% đơn vị được dẫn xuất từ buten, hoặc BPRCP bao gồm ít nhất 8% đơn vị được dẫn xuất từ buten. "Đơn vị được dẫn xuất từ" và các thuật ngữ tương tự có nghĩa là phân đoạn của polyme là kết quả từ sự đồng trùng hợp comonome. Trong EBPT, monome chính là propylen và các comonome là etylen và buten. Trong BPRCP, monome chính là propylen và comonome là buten.

"Các điều kiện đồng trùng hợp" và các thuật ngữ tương tự nghĩa là nhiệt độ, áp suất, và các yếu tố khác cần thiết để monome chính và một hoặc nhiều comonome phản ứng với nhau để tạo thành chất đồng trùng hợp. Cấu trúc và tính chất, ví dụ, khối lượng phân tử, chỉ số nóng chảy, v.v., của chất đồng trùng hợp có thể và sẽ khác với, trong số các thể loại khác, monome và (các) comonome, chất xúc tác, các điều kiện đồng trùng hợp và thiết bị sử dụng để chế tạo chất đồng trùng hợp.

“Nhiệt độ hàn ban đầu”, “SIT” và các thuật ngữ tương tự nghĩa là nhiệt độ cụ thể tương ứng với sự khởi đầu "hàn" của màng polyme. SIT là nhiệt độ trong đó độ bền hàn tương ứng với 175 Newton/mét (1 pao lực/inch). Có thể tham khảo chi tiết cách xác định SIT từ đồ thị của Hình 1 và dữ liệu trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Các điều kiện phòng thí nghiệm thử nghiệm gắn nóng (heat seal) và độ bền liên kết sau khi gắn nóng (hot-tack)

Điều kiện	Đơn vị
Chiều rộng mẫu vật	3 cm (1 in)
Áp suất gắn	0,27 N/mm ² (40 psi)
Thời gian dừng khi gắn	0,5 giây (s)
Thời gian trễ (độ bền liên kết sau khi gắn nóng)	0,2 hoặc 0,1 giây (theo quy định)
Thời gian trễ (gắn nóng)	24 giờ điều hòa theo các điều kiện tiêu chuẩn ASTM F88
Tốc độ tách (độ bền liên kết sau khi gắn nóng)	150 hoặc 200 mm/s (theo quy định)
Tốc độ tách (gắn nóng)	10 giây

“Nhiệt độ lò phản ứng tối đa”, “ T_{max} ” và các thuật ngữ tương tự nghĩa là nhiệt độ tăng tối đa có thể sử dụng trong lò phản ứng tăng sôi, mà không gây lo ngại về nguy cơ kết tụ hạt polyme. Thông thường, có thể dùng cặp nhiệt điện hoặc bộ điện trở nhiệt để đo ở giữa tăng sôi trong lò phản ứng (nhưng không hạn chế trong các phương pháp này).

“Nhiệt độ kết tinh”, “ T_c ”, và các thuật ngữ tương tự nghĩa là nhiệt độ kết tinh tối đa của polyme nền polypropylen, được đo bằng DSC ở tốc độ làm lạnh 10°C/phút.

“Tốc độ tạo tăng sôi tối thiểu”, “ U_{mf} ” và các thuật ngữ tương tự nghĩa là tốc độ khí bề mặt tối thiểu mà ở tốc độ đó tăng chứa các hạt sản phẩm polyme mà khí chảy vào đó bị tạo tăng sôi, và có thể được tính bằng các phương trình như phương trình Wen and Yu Equation (C.Y. Wen, Y.H. Yu, *AIChE Journal (Tạp chí AIChE)*, Tập 12, trang 610 (1966)).

“Tốc độ chuyển đổi chế độ chảy” và các thuật ngữ tương tự nghĩa là tốc độ bề mặt cần thiết của khí chảy qua tăng sôi để thay đổi chế độ chảy từ tạo tăng sôi chảy rồi sang tạo tăng sôi chảy nhanh. Tốc độ chuyển đổi sang tạo tăng sôi chảy nhanh này (tức là, tốc độ cuốn theo đáng kể ban đầu - Use) có thể được tính toán bằng tương quan được mô tả chi tiết trong Bảng sáng chế Hoa Kỳ 8,324,327 của Cai, Painter và van Egmond.

EBPT và BPRCP

Terpolyme etylen-buten-propylen là sản phẩm đồng trùng hợp của quy trình đồng trùng hợp của monome propylen với comonome etylen và buten. Thông thường terpolyme bao gồm 0,2 đến 5 phần trăm (%) đơn vị được dẫn xuất từ etylen, 2 đến 20% đơn vị được dẫn xuất từ buten, và số đơn vị còn lại được dẫn xuất từ propylen.

Chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên buten-propylen là sản phẩm đồng trùng hợp của quy trình đồng trùng hợp của monome propylen với comonome buten. Thông thường chất đồng trùng hợp bao gồm 2 đến 20% đơn vị được dẫn xuất từ buten, và số đơn vị còn lại được dẫn xuất từ propylen. Trong tài liệu này, chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên là chất đồng trùng hợp trong đó comonome, tức là các đơn vị được dẫn xuất từ buten, được phân bố trong toàn mạch chất đồng trùng hợp một cách ngẫu nhiên, chứ không phải dạng xen kẽ hoặc hình khối.

Monome và các comonome là các chất khí khi được tiếp xúc với nhau trong các điều kiện đồng trùng hợp bên trong lò phản ứng tầng sôi pha khí sẽ tạo EBPT hoặc BPRCP. Ngoài monome và (các) comonome, các chất khí trong lò phản ứng trùng hợp cũng có thể bao gồm một hoặc nhiều chất khí trợ đối với quy trình trùng hợp, ví dụ, nitơ, etan, propan, và butan, v.v..

Hệ xúc tác

Lò phản ứng trùng hợp tầng sôi sử dụng trong thực hành sáng chế này có thể bao gồm hệ xúc tác/chất cho dạng hạt có thể bao gồm (1) chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta, (2) chất đồng xúc tác, và (3) hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) bao gồm (a) chất giới hạn hoạt tính (ALA), và (b) chất điều khiển tính chọn lọc (SCA), từng chất sẽ được mô tả chi tiết ở phần sau. Hình dạng, kích cỡ trung bình và sự phân bố kích thước của các hạt này có thể khác nhau rất nhiều, nhưng kích thước hạt trung bình điển hình bằng 1 đến 100 micron (μm), điển hình hơn bằng 5 đến 75 μm , và điển hình hơn nữa bằng 10 đến 50 μm . Thông thường các hạt chất xúc tác chỉ chiếm một lượng rất nhỏ trong tổng thể tích và khối lượng tầng sôi. Phần còn lại chiếm đa số của tầng thường bao gồm các hạt sản phẩm polyme tăng trưởng không ngừng cho đến khi được thu hồi từ lò phản ứng. Tầng sôi còn bao gồm các hạt trợ, tức là các hạt không

phản ứng với các monome, comonome, các sản phẩm và sản phẩm phụ của quy trình trong các điều kiện đồng trùng hợp.

Tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta thông thường bất kỳ như đã biết trong ngành có thể được sử dụng trong chế phẩm xúc tác này. Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta chứa hợp chất kim loại chuyển tiếp và hợp chất kim loại thuộc Nhóm 2. Hợp chất kim loại chuyển tiếp có thể là phức chất rắn dẫn xuất từ hợp chất kim loại chuyển tiếp, ví dụ, các titan-, zircon-, crom- hoặc vanadi-hydrocarbyloxyde, hydrocarbyl, halogenua, hoặc các hỗn hợp của chúng.

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

Các ví dụ không giới hạn về các hợp chất kim loại chuyển tiếp phù hợp có thể được sử dụng để tạo chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta bao gồm TiCl_4 , ZrCl_4 , TiBr_4 , TiCl_3 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, và $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$. Cũng có thể sử dụng các hỗn hợp của các hợp chất kim loại chuyển tiếp này. Không giới hạn số hợp chất kim loại chuyển tiếp miễn là có mặt ít nhất một hợp chất kim loại chuyển tiếp. Theo một phương án, hợp chất kim loại chuyển tiếp là hợp chất titan.

Các ví dụ không giới hạn về hợp chất kim loại Nhóm 2 phù hợp bao gồm các magie halogenua, dialkoxymagie, alkoxymagie halogenua, magie oxyhalogenua, dialkylmagie, magie oxit, magie hydroxit, và các ion carboxyl của magie. Theo một phương án, hợp chất kim loại Nhóm 2 là magie điclورua.

Theo một phương án khác, chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta là hỗn hợp các gốc titan được mang trên hoặc được dẫn xuất từ các hợp chất magie. Các hợp chất magie phù hợp bao gồm magie clorua khan, các phức chất magie clorua, magie dialkoxit hoặc aryloxit, hoặc magie dialkoxit hoặc aryloxit carboxyl hóa. Theo một phương án, hợp chất

magie là magie di(C_{1-4})alkoxit, như etoxymagiedietoxymagie.

Các ví dụ không giới hạn về các gốc titan phù hợp bao gồm titan alkoxit, titan aryloxit, và/hoặc titan halogenua. Các hợp chất được sử dụng để điều chế chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta bao gồm một hoặc nhiều magie di(C_{1-4})alkoxit, magie dihalogenua, 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.

Có thể sử dụng chế phẩm tiền chất để điều chế chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta. Chế phẩm tiền chất có thể được điều chế bằng cách clo hóa các hợp chất titan, hợp chất magie hỗn hợp trên đây, hoặc các hỗn hợp của chúng, và có thể sử dụng một hoặc nhiều hợp chất, được gọi là "chất làm tan" (clipping agent), chất này hỗ trợ định hình hoặc làm tan các hỗn hợp chất cụ thể bằng chuyển vị chất rắn/chất rắn. Các ví dụ không giới hạn về chất làm tan phù hợp bao gồm trialkylborat, cụ thể là trietylborat, các hợp chất phenolic, cụ thể là cresol, và silan.

Theo một phương án, chế phẩm tiền chất là hợp chất hỗn hợp magie/titan có công thức $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ trong đó R_e là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có 1 đến 14 nguyên tử cacbon hoặc COR' trong đó R' là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có 1 đến 14 nguyên tử cacbon; mỗi nhóm OR_3 giống nhau hoặc khác nhau; X , một cách độc lập, là clo, brom hoặc iot; d bằng 0,5 đến 56, hoặc 2 đến 4; hoặc 3; f bằng 2 đến 116, hoặc 5 đến 15; và g bằng 0,5 đến 116, hoặc 1 đến 3, hoặc 2. Tiền chất có thể được điều chế bằng cách kết tủa có kiểm soát bằng cách tách rượu khỏi hỗn hợp phản ứng được sử dụng trong khi điều chế. Theo một phương án, môi trường phản ứng bao gồm hỗn hợp chất lỏng thơm, cụ thể là hợp chất thơm clo hóa, như clobenzen, với alkanol, cụ thể là etanol, và chất clo hóa vô cơ. Chất clo hóa vô cơ phù hợp bao gồm các dẫn xuất clo của silic, nhôm và titan, như titan tetrachlorua hoặc titan trichlorua, và cụ thể là titan tetrachlorua. Chất clo hóa dẫn tới clo hóa một phần, kết quả là tiền chất sẽ chứa (các) thành phần alkoxy ở mức tương đối cao. Tách alkanol khỏi dung dịch sử dụng trong clo hóa sẽ tạo kết tủa tiền chất rắn có diện tích bề mặt và hình thái mong muốn. Tiền chất được tách từ môi trường phản ứng. Ngoài ra, tiền chất thu được có kích thước hạt đặc biệt đồng dạng và có khả năng chống được nguy cơ hạt bị vỡ vụn cũng như nguy cơ thoái

biến tiền xúc tác trùng hợp thu được. Theo một phương án, chế phẩm tiền chất là $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OEt})_8\text{Cl}_2$.

Tiếp theo tiền chất được chuyển hóa thành tiền xúc tác trùng hợp rắn bằng cách cho phản ứng tiếp (halogen hóa) với hợp chất halogenua vô cơ, tốt nhất là hợp chất titan halogenua, và cho hợp nhất chất cho điện tử bên trong vào. Nếu chưa hợp nhất với lượng đầy đủ vào tiền chất, chất cho điện tử có thể được thêm vào riêng trước, trong khi hoặc sau khi halogen hóa. Quy trình này có thể được lặp lại một hoặc nhiều lần, tùy chọn có thể với sự có mặt của các chất phụ gia hoặc chất bổ trợ bổ sung, và sản phẩm chất rắn cuối được rửa bằng dung môi chất béo. Phương pháp bất kỳ chế tạo, thu hồi và lưu trữ tiền xúc tác trùng hợp rắn đều phù hợp sử dụng trong bản công bố sáng chế này.

Một phương pháp halogen hóa tiền chất phù hợp là cho tiền chất phản ứng với titan halogenua hóa trị bốn ở nhiệt độ cao, tùy chọn có thể có mặt chất pha loãng halohydrocacbon hoặc hydrocacbon. Titan halogenua hóa trị bốn được ưu tiên là titan tetraclorua. Dung môi hydrocacbon hoặc halohydrocacbon tùy chọn sử dụng trong sản xuất tiền xúc tác trùng hợp olefin tốt nhất chứa đến 12 nguyên tử cacbon trong đó, hoặc đến 9 nguyên tử cacbon trong đó. Các ví dụ về hydrocacbon bao gồm pentan, octan, benzen, toluen, xylen, alkylbenzen, và decahydronaphtalen. Các ví dụ về halohydrocacbon béo bao gồm metylen clorua, metylen bromua, clorofom, cacbon tetraclorua, 1,2-dibromoethane, 1,1,2-tricloetan, tricloxyclohexane, dicloflometan và tetraclooctan. Các ví dụ về halohydrocacbon thơm bao gồm clobenzen, brombenzen, điclobenzen và clotoluen. Halohydrocacbon béo có thể là hợp chất chứa ít nhất hai nhóm thế clorua như cacbon tetraclorua hoặc 1,1,2-tricloetan. Halohydrocacbon thơm có thể là clobenzen hoặc o-clotoluen.

Có thể lặp lại halogen hóa một hoặc nhiều lần, tùy chọn có thể kèm theo bước rửa bằng chất lỏng trợ như hydrocacbon hoặc halohydrocacbon thơm hoặc béo giữa các lần halogen hóa và lần halogen hóa tiếp theo. Còn có thể chiết một hoặc nhiều lần liên quan đến bước cho tiếp xúc với chất làm loãng chất lỏng trợ, cụ thể là hydrocacbon thơm hoặc béo, hoặc halohydrocacbon thơm hoặc béo, cụ thể ở nhiệt độ cao hơn 100°C , hoặc cao hơn 110°C , để loại bỏ các chất không bền, cụ thể là TiCl_4 .

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta bao gồm thành phần chất xúc tác rắn thu được bằng cách (i) tạo huyền phù dialkoxymagie trong hydrocacbon hoặc halohydrocacbon thơm, chúng là chất lỏng ở nhiệt độ thường, (ii) cho dialkoxymagie tiếp xúc với titan halogenua và tiếp tục (iii) cho chế phẩm thu được tiếp xúc lần hai với titan halogenua, và cho dialkoxymagie tiếp xúc với dieste của axit đicarboxylic thơm tại một số điểm trong quá trình xử lý bằng titan halogenua ở bước (ii).

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta bao gồm thành phần chất xúc tác rắn thu được bằng cách (i) tạo huyền phù vật liệu tiền chất có công thức $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ (như đã mô tả ở phần trên) trong hydrocacbon hoặc halohydrocacbon thơm, chúng là chất lỏng ở nhiệt độ thường, (ii) cho tiền chất tiếp xúc với titan halogenua và tiếp tục (iii) cho chế phẩm thu được tiếp xúc lần hai với titan halogenua, và cho tiền chất tiếp xúc với dieste của axit đicarboxylic thơm tại một số điểm trong quá trình xử lý bằng titan halogenua ở bước (ii).

Chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta bao gồm chất cho điện tử bên trong. Chất cho electron bên trong giúp điều khiển sự sắp xếp lập thể và phân cỡ vi tinh thể chất xúc tác. Các ví dụ không giới hạn về chất cho điện tử bên trong phù hợp bao gồm este của axit đicarboxylic thơm, halogenua hoặc anhydrit hoặc các dẫn xuất ete (poly)alkyl của chúng, cụ thể là các este chứa dialkyl C_{1-4} của axit terephthalic hoặc phthalic, phthaloyl diclorua, anhydrit phthalic, và các dẫn xuất ete (poly)alkyl C_{1-4} của chúng. Theo một phương án, chất cho điện tử bên trong là diisobutyl phthalat hoặc di-n-butyl phthalat.

Chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta cũng có thể bao gồm vật liệu nền mang trợ. Nền mang có thể là chất rắn trợ không làm thay đổi có hại đến hiệu suất xúc tác của hợp chất kim loại chuyển tiếp. Các ví dụ bao gồm oxit kim loại, như nhôm oxit, và oxit á kim, như silic oxit.

Chất đồng xúc tác sử dụng với chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta nói trên có thể là chế phẩm chứa nhôm. Các ví dụ không giới hạn của các chế phẩm chứa nhôm phù hợp bao gồm hợp chất hữu cơ - nhôm, như hợp chất trialkyl nhôm, dialkyl nhôm hydrua, alkyl nhôm dihydrua, dialkyl nhôm halogenua, alkyl nhôm dihalogenua, dialkyl

nhôm alkoxit, và alkyl nhôm dialkoxit chứa 1-10, hoặc 1-6 nguyên tử cacbon trong mỗi nhóm alkyl hoặc alkoxit. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất trialkyl nhôm C_{1-4} , như trietyl nhôm (TEA hoặc TEAL). Tỷ số mol của nhôm đối với titan có thể bằng từ 35:1 đến 150:1. Theo một phương án, tỷ số mol của nhôm đối với titan là 45:1.

Chế phẩm xúc tác bao gồm hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) gồm hai hoặc nhiều thành phần khác nhau bao gồm ít nhất một chất giới hạn hoạt tính (ALA) và ít nhất một chất điều khiển tính chọn lọc (SCA). Trong bản mô tả này, "chất cho điện tử bên ngoài" là thành phần được bổ sung không phụ thuộc vào việc hình thành tiền chất xúc tác trùng hợp, có tác dụng điều chỉnh hiệu suất chất xúc tác. Trong bản mô tả này, "chất giới hạn hoạt tính" là thành phần làm giảm hoạt tính xúc tác khi nhiệt độ xúc tác tăng trên ngưỡng nhiệt độ (ví dụ, nhiệt độ lớn hơn khoảng 85°C). "Chất điều khiển tính chọn lọc" là thành phần làm cải thiện sự sắp xếp lập thể của polyme. Cần phải hiểu rằng các định nghĩa nêu trên không loại trừ lẫn nhau và một hợp chất có thể được phân loại, ví dụ, làm cả chất giới hạn hoạt tính và chất điều khiển tính chọn lọc.

Hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài để sử dụng trong sáng chế tốt nhất bao gồm ít nhất một hợp chất carboxyl hóa. Hợp chất carboxyl hóa có thể là thành phần ALA và/hoặc thành phần SCA.

Chất điều khiển tính chọn lọc (SCA) có thể được chọn từ một hoặc nhiều trong số các chất sau: alkoxysilan, amin, ete, ion carboxyl, keton, amit, carbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, và/hoặc sulfoxit.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài gồm alkoxysilan. Alkoxysilan có công thức chung: $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ (I), trong đó R một cách độc lập trong mỗi trường hợp là hydro hoặc hydrocarbonyl hoặc là nhóm amino, tùy chọn có thể được thay thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, R này chứa đến 20 nguyên tử không tính hydro và halogen; R' là nhóm alkyl C_{1-4} ; và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo một phương án, R là arylalkyl hoặc aralkyl C_{6-12} , xycloalkyl C_{3-12} , alkyl mạch nhánh C_{3-12} , hoặc nhóm amino vòng hoặc không vòng C_{3-12} , R' là alkyl C_{1-4} , và m bằng 1 hoặc 2. Các ví dụ không giới hạn về chế phẩm silan phù hợp bao gồm dixyclopentyldimetoxyasilan, di-tert-butylldimetoxyasilan, methylxyclohexyldimetoxyasilan,

methylxyclohexyldietoxysilan, etylxyclohexyldimetoxysilan, diphenyldimetoxysilan, diisopropyldimetoxysilan, di-n-propyldimetoxysilan, diisobutyldimetoxysilan, diisobutyldietoxysilan, isobutylisopropyldimetoxysilan, di-n-butyldimetoxysilan, xyclopentyltrimetoxysilan, isopropyltrimetoxysilan, n-propyltrimetoxysilan, n-propyltriethoxysilan, etyltriethoxysilan, tetrametoxysilan, tetraethoxysilan, diethylaminotriethoxysilan, xyclopentylpyrolidinodimetoxysilan, bis(pyrolidino)dimetoxysilan, bis(perhydroisoquinolino)dimetoxysilan, và dimetyldimetoxysilan. Theo một phương án, chế phẩm silan là dixyclopentyltrimetoxysilan (DCPDMS), methylxyclohexyldimetoxysilan (MChDMS), hoặc n-propyltrimetoxysilan (NPTMS), và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, thành phần chất điều khiển tính chọn lọc có thể là hỗn hợp của hai hay nhiều alkoxysilan. Theo một phương án khác, hỗn hợp có thể là dixyclopentyltrimetoxysilan và methylxyclohexyldimetoxysilan, dixyclopentyltrimetoxysilan và tetraethoxysilan, hoặc dixyclopentyltrimetoxysilan và n-propyltriethoxysilan.

Theo một phương án, hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài có thể gồm benzoat, succinat, và/hoặc diol este. Theo một phương án, hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài gồm 2,2,6,6-tetramethylpiperidin làm SCA. Theo một phương án khác, hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài gồm diete có vai trò của cả SCA và ALA.

Hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài cũng có thể bao gồm chất giới hạn hoạt tính (ALA). Chất ALA hạn chế hoặc ngăn chặn xảy ra xáo trộn trong lò phản ứng trùng hợp và đảm bảo quá trình trùng hợp diễn ra liên tục. Thông thường, hoạt tính của chất xúc tác Ziegler-Natta tăng khi nhiệt độ lò phản ứng tăng. Chất xúc tác Ziegler-Natta cũng thường duy trì hoạt tính cao ở nhiệt độ gần với nhiệt độ nóng chảy của polyme được tạo. Nhiệt tạo ra từ phản ứng trùng hợp phát nhiệt có thể khiến cho các hạt polyme tạo thành các khối kết tụ và cuối cùng có thể dẫn tới sự gián đoạn trong quy trình sản xuất polyme. ALA làm giảm hoạt tính của chất xúc tác ở nhiệt độ tăng cao, bằng cách này ngăn chặn xảy ra xáo trộn trong lò phản ứng trùng hợp, làm giảm (hoặc ngăn chặn) sự kết tụ các hạt, và đảm bảo quá trình trùng hợp diễn ra liên tục.

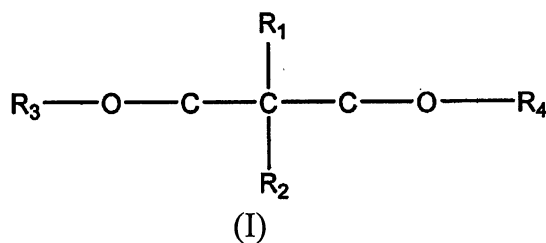
Chất giới hạn hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol),

diol este, và các kết hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là este của axit mono- hoặc polycarboxylic béo hoặc thơm. Các ví dụ không giới hạn về este của axit monocarboxylic phù hợp bao gồm etyl và metyl benzoat, etyl p-metoxibenzoat, metyl p-etoxybenzoat, etyl p-etoxybenzoat, etyl p-isopropoxybenzoat, etyl acrylat, metyl metacrylat, etyl axetat, etyl p-clobenzoat, hexyl p-aminobenzoat, isopropyl naphtenat, n-amyl toluat, etyl xyclohexanoat và propyl pivalat.

Các ví dụ không giới hạn về este của axit polycarboxylic phù hợp bao gồm đimetyl phtalat, dietyl phtalat, di-n-propyl phtalat, diisopropyl phtalat, di-n-butyl phtalat, diisobutyl phtalat, di-tert-butyl phtalat, diisoamyl phtalat, di-tert-amyl phtalat, dineopentyl phtalat, di-2-etylhexyl phtalat, di-2-etyldecyl phtalat, dietyl terephtalat, dioctyl terephtalat, và bis[4-(vinylxy)butyl]terephtalat.

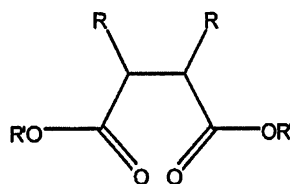
Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo C_4 - C_{30} , có thể là este mono- hoặc poly- (hai hoặc nhiều), có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể là bão hòa hoặc chưa bão hòa, và các hỗn hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo C_4 - C_{30} cũng có thể được thay thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế chứa nguyên tử khác loại Nhóm 14, 15 hoặc 16. Các ví dụ không giới hạn về este của axit béo C_4 - C_{30} phù hợp bao gồm este có nhóm alkyl C_{1-20} của axit monocarboxylic béo C_{4-30} , este có nhóm alkyl C_{1-20} của axit monocarboxylic béo C_{8-20} , mono- và dieste chứa alyl C_{1-4} của axit monocarboxylic và axit di-carboxylic béo C_{4-20} , este có nhóm alkyl C_{1-4} của axit monocarboxylic và axit di-carboxylic béo C_{8-20} , và dẫn xuất mono- hoặc polycarboxyl hóa C_{4-20} của (poly)glycol C_{2-100} hoặc của ete của (poly)glycol C_{2-100} . Theo một phương án khác, este của axit béo C_4 - C_{30} có thể là laurat, myristat, palmitat, stearat, oleat, sebacat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc diaxetat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-myristat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-laurat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-oleat, glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri- este của axit carboxylic béo C_{2-40} , và các hỗn hợp của chúng. Theo một phương án khác, este béo C_4 - C_{30} là isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, chất giới hạn hoạt tính bao gồm diete. Diete có thể là hợp chất 1,3-diete được biểu diễn theo cấu trúc (I) sau:



trong đó R₁ đến R₄ độc lập với nhau, là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có đến 20 nguyên tử cacbon, có thể chứa nguyên tử khác loại Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, và R₁ và R₂ có thể là nguyên tử hydro. Ete dialkyl có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và có thể gồm một hoặc nhiều nhóm sau: gốc alkyl, xycloaliphatic, aryl, alkylaryl hoặc arylalkyl có 1-18 nguyên tử cacbon, và hydro. R₁ và R₂ có thể liên kết để hình thành cấu trúc mạch vòng, như xyclopentadien hoặc floren.

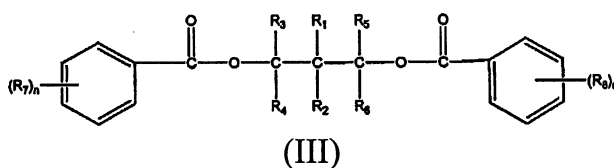
Theo một phương án, chất giới hạn hoạt tính bao gồm chế phẩm succinat có cấu trúc (II) sau:



(II)

trong đó R và R' có thể giống hoặc khác nhau, R và/hoặc R' gồm một hoặc nhiều các nhóm sau: hydro, alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, alkenyl, xycloalkyl, aryl, arylalkyl hoặc alkylaryl, có thể chứa các nguyên tử khác loại. Một hoặc nhiều cấu trúc vòng có thể được tạo qua một hoặc cả hai nguyên tử cacbon có vị trí 2 và 3.

Theo một phương án, chất giới hạn hoạt tính gồm diol este được biểu diễn theo cấu trúc (III) sau:



trong đó n là một số nguyên từ 1 đến 5. R_1 và R_2 , có thể giống hoặc khác nhau, và mỗi loại có thể được chọn từ nhóm hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, alyl, phenyl, hoặc halophenyl. R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , và R_8 có thể giống hoặc khác nhau và mỗi loại có thể được chọn từ hydro, halogen, hydrocarbyl được thế, hoặc không được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Nhóm R_1 - R_6 có thể chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thay thế cacbon, hydro hoặc cả hai, nguyên tử khác loại được chọn từ nitơ, oxy, lưu huỳnh, silic, phospho và halogen. R_7 và R_8 , có thể giống hoặc khác nhau, và có thể liên kết với bất kỳ nguyên tử cacbon nào có vị trí 2, 3, 4, 5, và 6 trên hai vòng phenyl.

Từng thành phần chất cho điện tử bên ngoài có thể được thêm vào lò phản ứng một cách riêng biệt, hoặc có thể trộn hai hay nhiều chất lại với nhau trước, rồi mới cho hỗn hợp vào lò phản ứng. Trong hỗn hợp, có thể sử dụng nhiều hơn một chất điều khiển tính chọn lọc hoặc nhiều hơn một chất giới hạn hoạt tính. Theo một phương án, hỗn hợp là dicyclopentyl dimetoxysilan và isopropyl myristat, diisopropyl dimetoxysilan và isopropyl myristat, dicyclopentyl dimetoxysilan và poly(ethylene glycol) laurat, dicyclopentyl dimetoxysilan và isopropyl myristat và poly(ethylene glycol) dioleat, methylxyclohexyl dimetoxysilan và isopropyl myristat, n-propyltrimetoxysilan và isopropyl myristat, dimetyldimetoxysilan và methylxyclohexyl dimetoxysilan và isopropyl myristat, dicyclopentyl dimetoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat, diisopropyl dimetoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat, và dicyclopentyl dimetoxysilan và tetraethoxysilan và isopropyl myristat, dicyclopentyl dimetoxysilan và diisopropyl dimetoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat, và sự kết hợp của chúng.

M-EPP cho dù được cho riêng vào hay được trộn trước khi cho vào, có thể được cho vào tại vị trí bất kỳ trong lò phản ứng, mặc dù ALA phải có mặt trong các khu vực được coi là có nguy cơ kết tụ lớn nhất, như các khu vực động chất rắn nhiều nhất, mật độ tầng sôi cao nhất và/hoặc tốc độ khí thấp nhất.

Quy trình

Theo một phương án của sáng chế, quy trình theo sáng chế là quy trình pha khí sản xuất polyme nền propylen có hàm lượng comonome cao, quy trình bao gồm bước cho tiếp

xúc, trong các điều kiện đồng trùng hợp, (A) propylen, buten, và có thể là etylen, với nhau trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm (B) tầng sôi chứa chất xúc tác bao gồm (1) chất tiền xúc tác hỗ trợ trùng hợp Ziegler-Natta, (2) chất đồng xúc tác, và (3) hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm (a) chất giới hạn hoạt tính và (b) chất điều khiển tính chọn lọc, trong đó các điều kiện đồng trùng hợp bao gồm nhiệt độ lò phản ứng nằm trong khoảng, theo đơn vị là °C, từ $(0,57 \times \text{SIT} + 4)$ đến $(0,87 \times \text{SIT} - 9,25)$ trong đó SIT (seal initiation temperature) là nhiệt độ hàn (gắn) ban đầu của polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 75°C đến 110°C. Polyme nền propylen có thể là EBPT hoặc BPRCP. Chất giới hạn hoạt tính có thể bao gồm ít nhất một nhóm chức este carboxyl hóa. Chất đồng xúc tác có thể là trialkyl nhôm. Hệ hỗn hợp chất cho bên ngoài có thể bao gồm chất điều khiển tính chọn lọc được chọn từ nhóm bao gồm dixyclopentyldimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, và metylxyclohexyldimetoxyasilan. Các điều kiện đồng trùng hợp có thể bao gồm áp suất nằm trong khoảng từ 1 MPa đến 5 MPa.

Trong phương án khác của sáng chế, quy trình theo sáng chế là quy trình sản xuất polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme và chất xúc tác, polyme có nhiệt độ hàn ban đầu (SIT) từ 75°C đến 110°C, quy trình được thực hiện trong các điều kiện đồng trùng hợp bao gồm nhiệt độ lò phản ứng thấp hơn 20°C đến 40°C so với nhiệt độ SIT của polyme nền propylen. Polyme nền propylen có thể là EBPT hoặc BPRCP.

Chất xúc tác có thể bao gồm hệ xúc tác/chất cho bao gồm: chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp (thông thường là chất xúc tác Ziegler-Natta được mang); chất đồng xúc tác kết hợp chất cho điện tử bên trong (ví dụ, trietyl nhôm (TEAL)); và hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) bao gồm chất giới hạn hoạt tính (ALA) và chất điều khiển tính chọn lọc (SCA). ALA có thể là hợp chất chứa ít nhất một nhóm chức este carboxyl hóa, ví dụ este của axit thơm hoặc béo, và nó cũng có thể chứa (các) nhóm chức khác, bao gồm ete, keton, cacbonat, và/hoặc (các) nguyên tử khác loại, bao gồm, nhưng không giới hạn trong nitơ (N), phospho (P), lưu huỳnh (S), và silic (Si). Chất điều khiển tính chọn lọc (SCA) có thể được chọn lọc từ nhóm bao gồm dixyclopentyldimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, và metylxyclohexyldimetoxyasilan.

Tầng sôi có thể được tạo tầng sôi bằng khí nén có tốc độ khí trong khoảng gấp 5 lần tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu đến gấp 1,6 lần tốc độ chuyển chế độ dòng chảy cần thiết để thay đổi chế độ dòng chảy từ tạo tầng sôi chảy rồi sang tạo tầng sôi chảy nhanh.

Quy trình có thể được thực hiện dưới áp suất riêng phần của propylen nằm trong khoảng từ 80% đến 120% của áp suất riêng phần tối đa, PP_{C3_max} , được xác định bằng phương trình sau:

$$PP_{C3_max} = 625 - 43,7E_t - 20,0B_t - 2,2T$$

trong đó E_t là hàm lượng etylen trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 0 đến 2,5% khối lượng, tốt nhất nằm trong khoảng từ 0 đến 1,5% khối lượng, B_t là hàm lượng buten trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 8 đến 20% khối lượng, tốt nhất nằm trong khoảng từ 8 đến 18% khối lượng, và trong đó $(2 \cdot E_t + B_t)$ nhỏ hơn hoặc bằng 21% khối lượng, và T là nhiệt độ lò phản ứng với đơn vị là °C, và áp suất riêng phần có đơn vị là psi.

Theo một phương án khác của sáng chế, quy trình theo sáng chế là quy trình sản xuất polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme và chất xúc tác, polyme có nhiệt độ hàn ban đầu (SIT) từ 75°C đến 110°C, quy trình được thực hiện trong các điều kiện đồng trùng hợp bao gồm nhiệt độ lò phản ứng và áp suất riêng phần của propylen nằm trong khoảng từ 80% đến 120% của áp suất riêng phần tối đa xác định bằng phương trình sau:

$$PP_{C3_max} = 625 - 43,7E_t - 20,0B_t - 2,2T$$

trong đó E_t là hàm lượng etylen trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 0 đến 2,5% khối lượng, tốt nhất nằm trong khoảng từ 0 đến 1,5% khối lượng, B_t là hàm lượng buten trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 8 đến 20% khối lượng, tốt nhất nằm trong khoảng từ 8 đến 18% khối lượng, và trong đó $(2 \cdot E_t + B_t)$ nhỏ hơn hoặc bằng 21% khối lượng, và T là nhiệt độ lò phản ứng với đơn vị là °C, và áp suất riêng phần có đơn vị là psi (pound per square inch, pao trên inơ vuông). Polyme nền propylen có thể là EBPT hoặc BPRCP. Chất giới hạn hoạt tính có thể bao gồm ít nhất một nhóm chức este carboxyl hóa.

Không xảy ra kết tinh EBPT và BPRCP ở nhiệt độ gián đoạn T_c . Thay vào đó, quá trình sẽ diễn ra dần dần. Do đó, cần có hiệu số chính xác giữa nhiệt độ lò phản ứng và T_c để ngăn hiện tượng các hạt nhựa kết dính. Tương tự, cần có hiệu số giữa nhiệt độ lò phản ứng và SIT. Trong sáng chế, nhiệt độ lò phản ứng tối đa (T_{max}) của quy trình tốt nhất thấp hơn 20°C so với nhiệt độ hàn ban đầu (SIT), hoặc thấp hơn khoảng 10°C so với nhiệt độ kết tinh (T_c), để ngăn xảy ra kết tụ hạt và tạo thành các mảng polyme bám vào thành lò phản ứng.

Theo một phương án của sáng chế, quy trình theo sáng chế là quy trình pha khí tạo polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme và chất xúc tác trong đó nhiệt độ lò phản ứng tối đa (T_{max}) của quy trình (“nhiệt độ lò phản ứng” có nghĩa là nhiệt độ trung bình của tầng sôi trong lò phản ứng) thấp hơn 20°C so với nhiệt độ hàn ban đầu (SIT) của polyme nền propylen.

Theo một phương án khác của sáng chế, quy trình theo sáng chế là quy trình pha khí tạo polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme và chất xúc tác trong đó nhiệt độ lò phản ứng tối đa (T_{max}) của quy trình thấp hơn 10°C so với nhiệt độ kết tinh (T_c) của polyme nền propylen. Polyme nền propylen có thể là EBPT hoặc BPRCP.

Trong phương án khác, chất xúc tác bao gồm hệ xúc tác/chất cho bao gồm: chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp (thông thường là chất xúc tác Ziegler-Natta được mang); chất đồng xúc tác (ví dụ, trietyl nhôm (TEAL)); và hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) bao gồm chất giới hạn hoạt tính (ALA) và chất điều khiển tính chọn lọc (SCA). ALA có thể là hợp chất chứa ít nhất một nhóm chức este carboxyl hóa, ví dụ este của axit thơm hoặc béo, và nó cũng có thể chứa (các) nhóm chức khác, bao gồm ete, keton, cacbonat, và/hoặc (các) nguyên tử khác loại, bao gồm, nhưng không giới hạn trong nitơ (N), phospho (P), lưu huỳnh (S), và silic (Si). Chất điều khiển tính chọn lọc có thể được chọn từ nhóm bao gồm dixyclopentyldimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, và metylxyclohexyldimetoxyasilan.

Tốc độ khí không được cao đến mức gây ra sự cuốn theo đáng kể và/hoặc mật độ khối tầng sôi thấp (và dẫn đến lượng tồn trữ cho lò phản ứng thấp). Mặt khác, tốc độ khí

không được quá thấp đến mức khiến cho việc tạo tầng sôi và pha trộn không đầy đủ trong lò phản ứng. Mật độ khí cũng ảnh hưởng đến việc chọn tốc độ khí. Nhìn chung, mật độ khí cao hơn tương ứng với giá trị tốc độ khí chính xác thấp hơn.

Chúng ta đã biết là có các chế độ tạo tầng sôi khác nhau trong lĩnh vực về các quy trình tầng sôi (xem, ví dụ, Bằng sáng chế Hoa Kỳ USP 8,178,633). Khi tầng sôi trong khi trùng hợp biến đổi từ chế độ tạo tầng sôi này sang chế độ tạo tầng sôi khác, quan sát thấy có sự thay đổi lớn trong trạng thái vận hành của lò phản ứng. Ví dụ, nếu một lò phản ứng tầng sôi được tăng áp thay đổi từ chế độ tạo tầng sôi chảy rôi sang chế độ tạo tầng sôi chảy nhanh, sẽ xảy ra hiện tượng tăng đáng kể các hạt bị cuốn ra khỏi lò phản ứng, và sẽ rất khó để duy trì việc vận hành tầng thông thường và tương đối đặc. Do đó, chế độ tạo tầng sôi chảy rôi hoặc tạo bọt được mong đợi mặc dù đầu hạ nguồn của chế độ tạo tầng sôi chảy nhanh cũng vẫn hoạt động.

Theo một phương án của sáng chế, quy trình theo sáng chế là quy trình pha khí tạo polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng bao gồm tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme và chất xúc tác trong đó tốc độ khí của quy trình nằm trong khoảng gấp 5 lần tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu (U_{mf}) đến gấp 1,6 lần tốc độ chuyển chế độ dòng chảy từ tạo tầng sôi chảy rôi sang tạo tầng sôi chảy nhanh (tốc độ chuyển tiếp cũng được gọi là tốc độ cuốn theo đáng kể ban đầu, hoặc U_{se}). Tốt nhất là, tốc độ khí nhỏ hơn U_{se} 1,3 lần. Chế độ tạo tầng sôi chảy rôi và chế độ tạo tầng sôi chảy nhanh được giới thiệu và mô tả chi tiết trong (nhưng không giới hạn) cuốn “Principles of Gas-Solid Flows” (Các nguyên lý dòng chảy chất khí-rắn) của Fan và Zhu, Cambridge University Press, 1998. Polyme nền propylen có thể là EBPT hoặc BPRCP.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tất cả các ví dụ liên quan đến các hệ xúc tác bao gồm (1) chất tiền xúc tác hỗ trợ trùng hợp Ziegler-Natta, (2) chất đồng xúc tác, và (3) chất cho điện tử bên ngoài. Các ví dụ sử dụng các chất xúc tác, chất đồng xúc tác, và chất cho điện tử bên ngoài sau đây:

- Tiền xúc tác trùng hợp A là chất xúc tác Ziegler-Natta được mô tả chi tiết trong các Ví dụ 14-16 của Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 5,604,172.

- Tiền xúc tác trùng hợp B là chất xúc tác Ziegler-Natta được mô tả chi tiết trong Ví dụ 4 của Bảng sáng chế Hoa Kỳ số 8,778,826.
- Chất đồng xúc tác là TEAL (Trietyl nhôm).
- Chất cho bên ngoài A là NPTMS (n-propyltrimetoxysilan), là chất cho bên ngoài thường được sử dụng trong công nghiệp polypropylen.
- Chất cho bên ngoài B là hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) có 95% DBS (đi-n-butyl sebacat) là “chất giới hạn hoạt tính” + 5% methylcyclohexyldimetoxysilan (còn gọi là xyclohexyldimetoxymetylsilan) là “chất điều khiển tính chọn lọc”.

Các sản phẩm terpolyme propylen-buten-etylen có hàm lượng buten (Bt) cao được tạo ra trong các ví dụ này. Tất cả các phản ứng trùng hợp của các ví dụ đều được thực hiện trong lò phản ứng tầng sôi polypropylen UNIPOL™. Hệ thống lò phản ứng này tương tự như hệ thống được mô tả và minh họa trong Bảng sáng chế Hoa Kỳ số 4,588,790, với các thông số đặc tả và điều kiện vận hành chi tiết như sau:

- Đường kính bên trong của lò phản ứng = 1,17 ft (0,357 m).
- Khối lượng tầng = 90 lb (40,9 kg).
- Tốc độ khí bề mặt = 1,2 – 1,5 ft/giây (0,366 – 0,456 m/giây).

Các điều kiện vận hành và thông tin sản phẩm chi tiết của tất cả các ví dụ được trình bày ở Bảng 2 dưới đây, và SIT được xác định bằng phương pháp đã trình bày ở phần trên.

Bảng 2:

Ví dụ	Tiền xúc tác hợp	Chất trùng cho bên ngoài	Hàm lượng buten (% khối lượng)	Hàm lượng propylen (% khối lượng)	Nhiệt độ phản ứng (T) °C	Áp suất riêng phần propylen ^{a*}	SIT	T _{max} ^{a*}	T > T _{max} ?	Năng suất xúc tác	Vận hành	Nhận xét
So sánh 1a	A	A	14,1	1,3	65°C ^{b*}	70 psi (0,483 MPa)	90°C	69°C	Không	3,4 kg/g	Ổn	Năng suất quá thấp xét về lợi ích thương mại
So sánh 1b	A	A	13,5	2,5	65°C ^{b*}	70 psi (0,483 MPa)	85°C	65°C	Không	4,8 kg/g	Thấp	
1	A	B	14	1,5	70°C	130 psi (0,986 MPa)	92°C	71°C	Không	39 kg/g	Rất tốt	Năng suất cao
So sánh 2	B	B	14,7	1,2	80°C	110 psi (0,758 MPa)	91°C	70°C	Có	--	Hỏng, tạo các kết tụ	Phải tắt lò phản ứng để làm vệ sinh
2	B	B	14,7	1,2	70°C	110 psi (0,758 MPa)	91°C	70°C	Không	48 kg/g	Rất tốt	Năng suất cao
So sánh 3	B	B	18,5	1,5	65°C	80 psi (0,552 MPa) ^{c*}	80°C	60°C	Có	--	Hỏng, tạo các kết tụ	Phải tắt lò phản ứng để làm vệ sinh
3a	B	B	19,0	0,6	55°C	90 psi (0,621 MPa)	88°C	67°C	Không	52 kg/g	Rất tốt	Năng suất cao
3b	B	B	18,5	1,5	55°C	80 psi (0,552 MPa)	80°C	60°C	Không	45 kg/g	Rất tốt	Năng suất cao

a*: T_{max} được xác định bằng T_{max} = 0,87 x SIT - 9,25.

b*: nhiệt độ hoặc áp suất riêng phần của propylen tăng hơn nữa khiến tăng chứa polyme bị kết dính.

c*: áp suất riêng phần của propylen của từng ví dụ nằm trong giới hạn do phương trình xác định, tức là, 80%-120% của PP_{C3_max} = 62,5-43,7E_r-20,0B_r-2,2T, trừ Ví dụ so sánh 3 có áp suất propylen cao hơn giới hạn của phương trình trên.

Từ bảng trên có thể thấy rằng các Ví dụ so sánh 1a và 1b đã sử dụng một chất cho điện tử bên ngoài thay vì hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài được xác định riêng của sáng chế, tạo ra các năng suất chất xúc tác rất thấp, dưới ngưỡng lợi ích thương mại. Việc tăng thêm nhiệt độ lò phản ứng và/hoặc áp suất riêng phần của propylen có thể khiến cho tầng chứa polyme trở nên kết dính và vận hành sẽ không ổn định.

Ví dụ 1, về cơ bản lặp lại các Ví dụ so sánh 1a và 1b nhưng với hỗn hợp chất cho riêng, cho phép lò phản ứng vận hành ở áp suất cao hơn và áp suất riêng phần của propylen cao hơn, và dẫn đến khả năng vận hành xuất sắc của lò phản ứng với năng suất chất xúc tác cao.

Ví dụ so sánh 2, chạy ở nhiệt độ lò phản ứng cao hơn 10°C so với giới hạn trên của khoảng nhiệt độ vận hành do sáng chế xác định, gây ra hiện tượng kết tụ các hạt polyme trong lò phản ứng. Do đó, lò phản ứng không thể tiếp tục vận hành và phải tắt để làm vệ sinh.

Ví dụ 2, về cơ bản lặp lại Ví dụ so sánh 2 trừ việc nhiệt độ lò phản ứng thấp hơn giới hạn trên của khoảng nhiệt độ vận hành do sáng chế xác định, và kết quả là dẫn đến khả năng vận hành xuất sắc của lò phản ứng với năng suất chất xúc tác cao.

Ví dụ so sánh 3, chạy ở nhiệt độ lò phản ứng cao hơn 5°C so với giới hạn trên của khoảng nhiệt độ vận hành do sáng chế xác định, để sản xuất sản phẩm terpolyme có B_t rất cao, gây ra hiện tượng kết tụ các hạt polyme trong lò phản ứng. Do đó, lò phản ứng không thể tiếp tục vận hành và phải tắt để làm vệ sinh. Ngoài ra, áp suất riêng phần của propylen của ví dụ này cao hơn giới hạn trên được xác định bằng 120% của giá trị được tính bằng phương trình sau:

$$PP_{C3_{max}} = 625 - 43,7E_t - 20,0B_t - 2,2T$$

trong đó E_t là hàm lượng etylen trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 0 đến 2,5% khối lượng, B_t là hàm lượng buten trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 8 đến 20% khối lượng, và trong đó (2*E_t + B_t) nhỏ hơn hoặc bằng 21% khối lượng, và T là nhiệt độ lò phản ứng với đơn vị là °C, và áp suất riêng phần có đơn vị là psi.

Ví dụ 3a và 3b, về cơ bản lặp lại Ví dụ so sánh 3 trừ việc nhiệt độ lò phản ứng thấp

hơn giới hạn trên của khoảng nhiệt độ vận hành do sáng chế xác định, và kết quả là dẫn đến khả năng vận hành xuất sắc của lò phản ứng với năng suất chất xúc tác cao.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất polyme nền propylen, quy trình này bao gồm bước cho tiếp xúc (A) propylen, buten, và tùy chọn etylen, trong các điều kiện đồng trùng hợp, trong lò phản ứng tầng sôi, trong đó lò phản ứng này bao gồm (B) tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme nền propylen và chất xúc tác, polyme nền propylen này có nhiệt độ hàn ban đầu (SIT – seal initiation temperature) nằm trong khoảng từ 75°C đến 110°C;

trong đó quy trình sản xuất polyme nền propylen này được thực hiện trong các điều kiện đồng trùng hợp bao gồm nhiệt độ lò phản ứng thấp hơn từ 20°C đến 40°C so với nhiệt độ SIT của polyme nền propylen, trong đó chất xúc tác bao gồm (1) chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta, (2) chất đồng xúc tác, và (3) hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) bao gồm (a) chất giới hạn hoạt tính, và (b) chất điều khiển tính chọn lọc;

trong đó quy trình sản xuất polyme nền propylen này có áp suất riêng phần của propylen nằm trong khoảng từ 80% đến 120% của áp suất riêng phần tối đa hay PP_{C3-max} , được xác định bằng phương trình sau:

$$PP_{C3-max} = 625 - 43,7E_t - 20,0B_t - 2,2T$$

trong đó. E_t là hàm lượng etylen trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 0 đến 2,5% khối lượng,

B_t là hàm lượng buten trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 8 đến 20% khối lượng, và trong đó ($2 \cdot E_t + B_t$) nhỏ hơn hoặc bằng 21% khối lượng, và

T là nhiệt độ lò phản ứng với đơn vị là °C, và áp suất riêng phần có đơn vị là psi.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất giới hạn hoạt tính bao gồm ít nhất một nhóm chức este carboxyl hóa.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất điều khiển tính chọn lọc được chọn từ nhóm bao gồm dixyclopentyl dimetoxysilan, n-propyltrimetoxysilan và methylxyclohexyldimetoxysilan.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó lò phản ứng tầng sôi được tạo tầng sôi bằng khí nén có tốc độ khí nằm trong khoảng từ gấp 5 lần tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu đến 1,6 lần tốc độ chuyển chế độ dòng chảy cần thiết để thay đổi chế độ dòng chảy của tầng sôi từ tạo tầng sôi

chảy rồi sang tạo tầng sôi chảy nhanh.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó E_t nằm trong khoảng từ 0 đến 1,5% khối lượng và B_t nằm trong khoảng từ 8 đến 18% khối lượng.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó polyme nền propylen được chọn từ nhóm bao gồm EBPT (terpolyme etylen-buten-propylen) và BPRCP (chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên buten-propylen).

7. Quy trình sản xuất polyme nền propylen trong lò phản ứng tầng sôi chứa các hạt sản phẩm polyme nền propylen và chất xúc tác, trong đó polyme nền propylen có nhiệt độ hàn ban đầu (SIT) nằm trong khoảng từ 75°C đến 110°C, quy trình này được thực hiện trong các điều kiện đồng trùng hợp bao gồm nhiệt độ lò phản ứng và áp suất riêng phần của propylen nằm trong khoảng từ 80% đến 120% của áp suất riêng phần tối đa hay PP_{C3-max} , được xác định bằng phương trình sau:

$$PP_{C3-max} = 625 - 43,7E_t - 20,0B_t - 2,2T$$

trong đó E_t là hàm lượng etylen trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 0 đến 2,5% khối lượng,

B_t là hàm lượng buten trong polyme nền propylen, nằm trong khoảng từ 8 đến 20% khối lượng, và trong đó $(2 \cdot E_t + B_t)$ nhỏ hơn hoặc bằng 21% khối lượng, và

T là nhiệt độ lò phản ứng với đơn vị là °C, và áp suất riêng phần có đơn vị là psi,

trong đó chất xúc tác bao gồm (1) chế phẩm tiền xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta, (2) chất đồng xúc tác, và (3) hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) bao gồm (a) chất giới hạn hoạt tính, và (b) chất điều khiển tính chọn lọc.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó quy trình được thực hiện ở nhiệt độ lò phản ứng tối đa thấp hơn 20°C so với nhiệt độ SIT của polyme nền propylen.

9. Quy trình theo điểm 7, trong đó quy trình được thực hiện ở nhiệt độ lò phản ứng tối đa mà thấp hơn 10°C so với nhiệt độ kết tinh (T_c) của polyme nền propylen.

10. Quy trình theo điểm 7, trong đó lò phản ứng tầng sôi được tạo tầng sôi bằng khí nén có tốc độ khí trong nằm trong khoảng từ gấp 5 lần tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu đến 1,6 lần tốc

độ chuyển chế độ dòng chảy cần thiết để thay đổi chế độ dòng chảy của tầng sôi từ tạo tầng sôi chảy rồi sang tạo tầng sôi chảy nhanh.

11. Quy trình theo điểm 7, trong đó polyme nền propylen được chọn từ nhóm bao gồm EBPT và BPRCP.

12. Quy trình theo điểm 7, trong đó chất giới hạn hoạt tính bao gồm ít nhất một nhóm chức este carboxyl hóa.

13. Quy trình theo điểm 7, trong đó chất điều khiển tính chọn lọc được chọn từ nhóm bao gồm dicyclopentyl dimetoxysilan, n-propyltrimetoxysilan và methylcyclohexyl dimetoxysilan.

Hình 1

