



(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)



1-0028226

(51)^{2020.01} C08L 23/00; C08L 23/14; C08L 23/12 (13) B

(21) 1-2016-02276

(22) 26/11/2014

(86) PCT/US2014/067699 26/11/2014

(87) WO2015/081251 04/06/2015

(30) 61/908,816 26/11/2013 US

(45) 25/05/2021 398

(43) 26/09/2016 342A

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

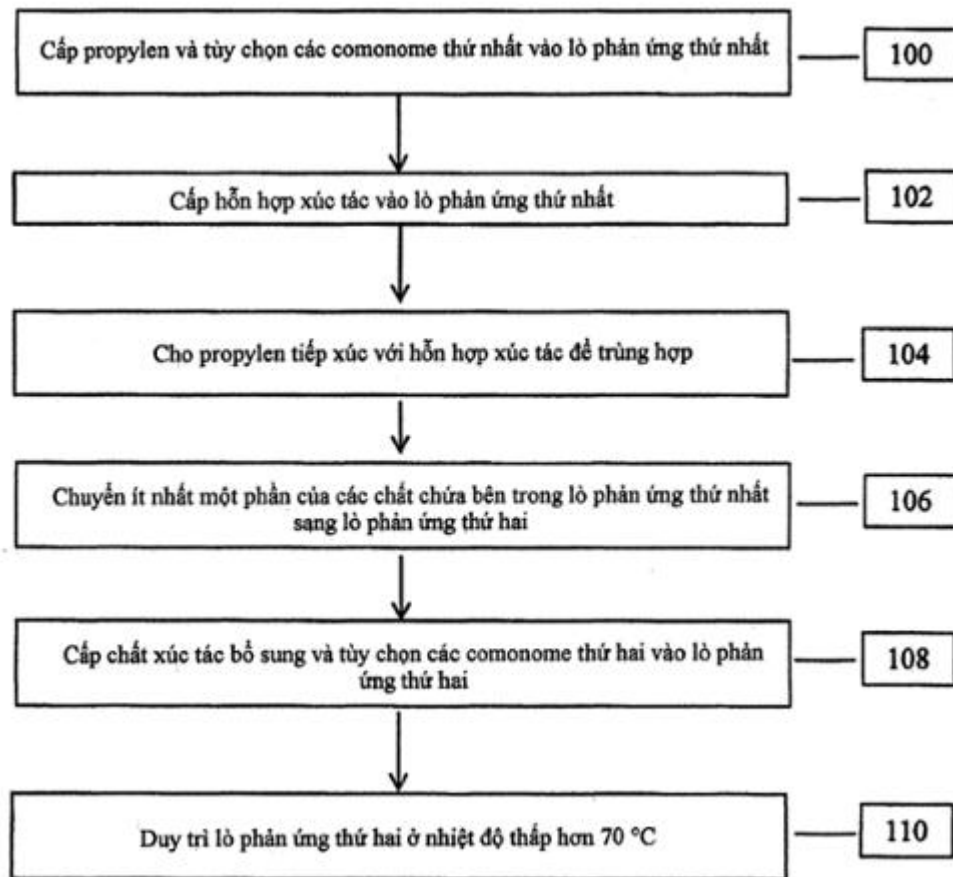
7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

(72) Jan W. VAN EGMOND (NL); Jeffrey D. GOAD (US).

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

(54) CHẤT ĐỒNG TRÙNG HỢP CHỊU VA ĐẬP CỦA PROPYLEN VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẤT NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen (ICOP) và quy trình sản xuất chất này. Quy trình sản xuất này bao gồm các bước: cấp propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất vào lò phản ứng thứ nhất; cấp hỗn hợp xúc tác vào lò phản ứng thứ nhất; cho propylen tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong các điều kiện trùng hợp thứ nhất để tạo polyme nền propylen hoạt hóa; chuyển ít nhất một phần của các chất chứa bên trong lò phản ứng thứ nhất sang lò phản ứng thứ hai; cấp chất hạn chế hoạt tính bổ sung, chất điều khiển tính chọn lọc bổ sung, và tùy chọn chất đồng xúc tác bổ sung và một hoặc nhiều comonome thứ hai vào lò phản ứng thứ hai; và duy trì lò phản ứng thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng đủ để cho phép diễn ra đồng trùng hợp để tạo chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen (ICOP), trong đó nhiệt độ lò phản ứng thứ hai thấp hơn 70°C.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen, cụ thể hơn đề cập đến quy trình sản xuất chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khi sản xuất các sản phẩm là chất đồng trùng hợp chịu va đập (impact copolymer products-ICOP), ví dụ, chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập, lò phản ứng thứ hai (còn được gọi là lò phản ứng sản xuất chất chịu va đập) được sử dụng, cùng với lò phản ứng thứ nhất trong chuỗi lò phản ứng. Trong lò phản ứng thứ nhất, thông thường polyme đồng nhất của polypropylen, được gọi là vật liệu "nền", sẽ được sản xuất. Trong lò phản ứng thứ hai (tức là lò phản ứng sản xuất chất chịu va đập) cả propylen và (các) comonome, như etylen, được thêm vào để tạo "pha cao su" được phân tán trong vật liệu nền. Vật liệu tạo thành được gọi là chất đồng trùng hợp chịu va đập, và nó có các tính chất có lợi, cụ thể là có độ bền chống va đập tốt mặc dù giữ được phần nhiều lượng mô đun cứng của nó. Tỷ lệ khối lượng của vật liệu cao su trong sản phẩm ICOP cuối được gọi là tỷ lệ chất đồng trùng hợp hoặc hàm lượng cao su, viết tắt là Fc.

Để tăng độ bền chống va đập của ICOP, những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật biết rằng cần phải tăng hàm lượng cao su trong ICOP. Sản phẩm trong lò phản ứng thứ hai thông thường có dạng bột và vấn đề lớn trong sản xuất các sản phẩm đồng trùng hợp chịu va đập cao (high impact copolymer products-HICOP), ví dụ, có Fc lớn hơn hoặc bằng 25 phần trăm khối lượng là hiện tượng kết dính các hạt. Khi Fc vượt quá một giá trị nhất định (giá trị là hàm của, trong số các thể loại khác, thuốc thử, chất xúc tác và các điều kiện phản ứng), vật liệu cao su sẽ khiến cho bề mặt của các hạt bột trở nên dính, kết tụ hạt, và có thể ảnh hưởng tới sự hoạt động liên tục của lò phản ứng. Ngoài ra, sự dính kết hạt sẽ gây tổn hại đến khả năng chảy của sản phẩm, từ đó gây ra các vấn đề trong các công đoạn phía hạ nguồn như chảy qua thùng xử lý sản phẩm bằng khí hoặc chảy đến thiết bị tạo viên.

Với các chất xúc tác nhất định, ví dụ, các chất xúc tác bao gồm tiền chất xúc tác

trùng hợp, chất đồng xúc tác và hỗn hợp chất cho bên ngoài (mixed external electron donor-MEED), và cụ thể đối với HICOP có hàm lượng cao su cao, cần phải cấp chất đồng xúc tác bổ sung (còn được gọi là chất hoạt hóa) vào lò phản ứng sản xuất chất chịu va đập nhằm tạo ra lượng vật liệu cao su cần thiết để đạt được Fc mong muốn. Chất đồng xúc tác bổ sung này, ví dụ, nhôm trietyl (triethylaluminum-TEA hoặc TEAl), cũng có thể là vấn đề bởi nó có xu hướng làm tăng tính dính và giảm khả năng chảy của bột. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, người ta tin rằng vật liệu cao su trên các bề mặt bên ngoài của các hạt có góp phần trong việc tạo ra tính kết dính và sự bổ sung chất đồng xúc tác vào lò phản ứng thứ hai đã ưu tiên thực hiện sản xuất pha cao su trên bề mặt của các hạt ICOP chứ không phải bên trong các hạt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen (ICOP), quy trình này bao gồm các bước: cấp propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất vào lò phản ứng thứ nhất; cấp vào lò phản ứng thứ nhất hỗn hợp xúc tác bao gồm (1) chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao gồm (a) hợp chất kim loại chuyển tiếp, và (b) chất cho electron bên trong, (2) chất đồng xúc tác, và (3) chất cho electron bên ngoài bao gồm (a) chất hạn chế hoạt tính, và (b) chất điều khiển tính chọn lọc; cho propylen tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong các điều kiện trùng hợp thứ nhất để trùng hợp propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất để tạo polyme nền propylen hoạt hóa; chuyển ít nhất một phần của các chất chứa bên trong lò phản ứng thứ nhất sang lò phản ứng thứ hai, các chất chứa bên trong lò phản ứng thứ nhất bao gồm polyme nền propylen hoạt hóa, propylen không phản ứng, và hỗn hợp xúc tác; cấp chất hạn chế hoạt tính bổ sung, chất điều khiển tính chọn lọc bổ sung, và tùy chọn chất đồng xúc tác bổ sung và một hoặc nhiều comonome thứ hai vào lò phản ứng thứ hai; và duy trì lò phản ứng thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng đủ để cho phép diễn ra đồng trùng hợp polyme nền propylen hoạt hóa, propylen không phản ứng và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai để tạo ICOP, trong đó nhiệt độ lò phản ứng thứ hai thấp hơn 70°C.

Theo một phương án, tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất không được cấp cho lò phản ứng thứ nhất để propylen trong lò phản ứng thứ nhất được trùng hợp để tạo polyme đồng nhất của propylen. Tùy chọn một hoặc nhiều

comonome thứ hai được cấp vào lò phản ứng thứ hai. Trong phương án khác, tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất được cấp cho lò phản ứng thứ nhất và propylen được đồng trùng hợp với tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất để tạo chất đồng trùng hợp của propylen. Các comonome tùy chọn có thể bao gồm alpha-olefin (α -olefin) C₂ hoặc C₄-C₈. Chất đồng xúc tác có thể là nhôm trietyl.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất chất đồng trùng hợp chịu va đập có hàm lượng cao su cao (HICOP), tức là, có Fc lớn hơn hoặc bằng ($\geq$) 25% khối lượng, sản phẩm bột có các hạt có độ dính, theo các thử nghiệm cốc đo độ chảy (cup flowability test), không lớn hơn độ dính của sản phẩm bột ICOP có hàm lượng Fc thấp, tức là thấp hơn ($<$) 25% khối lượng. Quy trình có thể sử dụng nhiệt độ lò phản ứng thứ hai (tức là sản xuất chất chịu va đập) thấp hơn 70°C. Quy trình trong lò phản ứng sản xuất chất chịu va đập có thể sử dụng một lượng rất ít, ví dụ, 40 phần triệu (ppm), nếu có, nhôm từ TEA1 làm chất đồng xúc tác trong lò phản ứng thứ hai. Theo một phương án, sáng chế là sản phẩm bột HICOP có các hạt có độ dính không lớn hơn độ dính của sản phẩm bột ICOP có Fc thấp, tức là có Fc nhỏ hơn 25% khối lượng.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất ICOP có hàm lượng cao su cao. Có thể thực hiện sáng chế bằng cách giảm nhiệt độ lò phản ứng thứ hai tức là nhiệt độ trong lò phản ứng sản xuất chất chịu va đập xuống nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ thường sử dụng (70°C đến 75°C). Đáng ngạc nhiên là, khả năng của Fc phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ trong đó Fc tăng khi nhiệt độ lò phản ứng thứ hai giảm. Lợi ích của điều này là ở chỗ có thể đạt được các giá trị Fc cao hơn mà không cần phải cấp chất đồng xúc tác, ví dụ, TEA1, hoặc đạt được bằng cách giảm bổ sung chất hoạt hóa.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất sản phẩm ICOP có Fc cao.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 minh họa quy trình sản xuất chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập (ICOP) theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được mô tả theo các phương án của sáng chế. Tham chiếu theo Hình 1 trong toàn bộ bản mô tả sáng chế. Theo hình vẽ, các yếu tố giống nhau được biểu thị bằng các chữ số chỉ dẫn giống nhau trong toàn bộ bản mô tả.

Các định nghĩa

Tất cả các viện dẫn đến Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học là viện dẫn đến Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học do CRC Press, Inc. xuất bản năm 1990-1991 và giữ quyền tác giả. 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, ngụ ý từ ngữ cảnh, hoặc theo thông lệ trong ngành, thì tất cả các thành phần và phần trăm đều được tính theo khối lượng. Vì các mục đích thực hành bằng sáng chế Mỹ, các nội dung của bằng sáng chế, đơn xin cấp bằng sáng chế hoặc bản công bố sáng chế bất kỳ viện dẫn trong bản mô tả này đều được hợp thành vào bản mô tả này một cách đầy đủ bằng viện dẫn (hoặc phiên bản Mỹ 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, các định nghĩa (trong trường hợp 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.

Thuật ngữ "bao gồm" và các từ phát sinh của thuật ngữ này, chỉ sự không loại trừ sự có mặt của thành phần, bước hoặc quy trình bổ sung bất kỳ, cho dù chúng có được công bố trong bản mô tả này hay không. Nhằm tránh sự không rõ ràng bất kỳ, tất cả các thành phần được yêu cầu bảo hộ trong bản mô tả này qua việc sử dụng thuật ngữ "bao gồm" có thể bao gồm các chất phụ gia, chất bổ trợ hoặc hợp chất bổ sung bất kỳ, cho dù chúng thuộc hay không thuộc polyme, trừ khi có quy định khác. Ngược lại, thuật ngữ "bao gồm chủ yếu" loại trừ ra khỏi phạm vi của thành phần bất kỳ được công bố tiếp theo các thành phần, bước hoặc quy trình khác bất kỳ, trừ ra các thành phần không cần thiết cho sự vận hành. Thuật ngữ "gồm có" loại trừ các thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ mà không được mô tả hoặc liệt kê cụ thể. Thuật ngữ "hoặc", trừ khi được quy định khác, chỉ từng thành phần được liệt kê riêng cũng như trong các kết hợp bất kỳ của chúng.

Các khoảng giá trị số nêu trong bản mô tả này bao gồm tất cả các giá trị từ giá

trị giới hạn dưới đến giá trị giới hạn trên, 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 giá trị được nêu là lượng thành phần, hoặc giá trị của tính chất vật lý hoặc tính chất thành phần, ví dụ như, lượng thành phần trộn, nhiệt độ làm mềm, chỉ số nóng chảy, v.v., nằm trong khoảng 1 và 100, có nghĩa là tất cả các giá trị đơn lẻ, như 1, 2, 3, v.v., và tất cả các tập con, như, 1 đến 20, 55 đến 70, 197 đến 100, v.v., đều được liệt kê cụ thể trong bản mô tả này. Đối với các giá trị nhỏ hơn 1, một đơn vị được coi là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, là phù hợp. 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 thấp nhất và giá trị lớn nhất được liệt kê, đều được coi là đã nêu ra một cách cụ thể trong đơn xin cấp bằng sáng chế này. Nói cách khác, khoảng giá trị số bất kỳ được nêu trong bản mô tả này bao gồm giá trị hoặc tập con bất kỳ nằm trong khoảng giá trị số đã nêu. Các khoảng giá trị số nêu trên, như được trình bày trong bản mô tả này, chỉ chỉ số nóng chảy, lưu lượng nóng chảy, và các tính chất khác.

Các thuật ngữ "hỗn hợp" hoặc "hỗn hợp polyme", như được sử dụng trong bản mô tả này, là hỗn hợp của ít nhất hai polyme. Hỗn hợp này có thể hoặc không thể trộn được (không tách pha ở cấp độ phân tử). Hỗn hợp này có thể hoặc không thể tách pha được. Hỗn hợp này có thể chứa hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình miền, như được xác định bằng phương pháp phổ điện tử truyền qua (transmission electron spectroscopy), phương pháp tán xạ ánh sáng, tán xạ tia X-quang, và các phương pháp được biết trong lĩnh vực.

Thuật ngữ "chế phẩm" như sử dụng trong bản mô tả này, bao gồm hỗn hợp các chất bao gồm chế phẩm, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân giải được tạo từ các chất tạo nên chế phẩm.

Thuật ngữ "polyme" chỉ hợp chất đại phân tử được điều chế bằng cách trùng hợp các monome cùng loại hoặc khác loại. "Polyme" bao gồm các polyme đồng nhất, chất đồng trùng hợp (copolyme), terpolyme, chất đồng trùng hợp (interpolyme), và v.v.. Thuật ngữ "chất đồng trùng hợp" ("interpolyme") chỉ polyme được điều chế bằng cách trùng hợp ít nhất hai loại monome hoặc comonome. Chất này bao gồm, nhưng không giới hạn, chất đồng trùng hợp copolyme (thường chỉ các polyme được điều chế từ hai loại monome hoặc comonome khác nhau), terpolyme (thường chỉ các polyme được điều chế từ ba loại monome hoặc comonome khác nhau), tetrapolyme (thường chỉ các polyme được điều chế từ bốn loại monome hoặc comonome khác nhau), v.v..

Thuật ngữ "polyme nền olefin" là polyme chứa, dưới dạng được trùng hợp, olefin chiếm phần trăm khối lượng lớn, ví dụ etylen hoặc propylen, trên tổng khối lượng của polyme. Các ví dụ không giới hạn về polyme nền olefin bao gồm polyme nền etylen và polyme nền propylen.

Thuật ngữ "polyme nền propylen", như được sử dụng trong bản mô tả này, chỉ polyme bao gồm monome propylen được trùng hợp với phần trăm khối lượng chiếm phần lớn (trên tổng trọng lượng các monome có thể được trùng hợp), và tùy chọn có thể bao gồm ít nhất một comonome được trùng hợp.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ "alkyl" chỉ gốc hydrocacbon không vòng mạch thẳng hoặc nhánh, no hoặc chưa no. Các ví dụ không giới hạn về các gốc alkyl phù hợp bao gồm, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, 2-propenyl (hoặc alyl), vinyl, n-butyl, t-butyl, i-butyl (hoặc 2-metylpropyl), v.v.. Các alkyl có 1 và 20 nguyên tử cacbon.

Trong bản mô tả này, "alkyl được thế" chỉ alkyl như vừa được mô tả ở phần trên trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro liên kết với cacbon bất kỳ của alkyl được thay thế bằng nhóm khác như halogen, aryl, aryl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, xycloalkyl dị vòng, xycloalkyl dị vòng được thế, halogen, haloalkyl, hydroxy, amino, phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, và các hỗn hợp của chúng. Các alkyl được thế phù hợp bao gồm, ví dụ, benzyl, triflometyl, và v.v..

Trong bản mô tả này, thuật ngữ "aryl" chỉ nhóm thế thơm có thể là một vòng thơm hoặc nhiều vòng thơm được ngưng tụ cùng nhau, được liên kết cộng hóa trị, hoặc liên kết với một nhóm chung như gốc etylen hoặc metylen. (Các) vòng thơm có thể bao gồm phenyl, naphtyl, antraxenyl, và biphenyl, và các loại khác. Các aryl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Hệ xúc tác

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác sử dụng trong thực hành sáng chế này bao gồm (1) chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao gồm (a) hợp chất kim loại chuyển tiếp, và (b) chất cho electron bên trong, (2) chất đồng xúc tác, và (3) hỗn hợp chất cho electron bên ngoài (MEED) bao gồm (a) một hoặc nhiều chất hạn chế hoạt tính (activity limiting agents-ALA), và/hoặc (b) một hoặc nhiều chất điều khiển tính chọn lọc (selectivity control agents-SCA), từng chất sẽ được mô tả chi tiết ở phần sau.

Bất kỳ chất xúc tác Ziegler-Natta thông thường nào được biết đến trong ngành cũng có thể được sử dụng trong chế phẩm xúc tác này. Theo một phương án, chế phẩm xúc tác 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-hydrocarbyloxit, 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 sử dụng để tạo chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao 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 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$. 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 điclorua.

Theo một phương án khác, chế phẩm xúc tác 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 dietoxymagie.

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 xúc tác 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(C₁₋₄) alkoxit, titan tetrahalogenua, titan(C₁₋₄)alkoxyhalogenua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Có thể sử dụng chế phẩm tiền chất để điều chế chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta như đã biết trong ngành. 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 thành phần cụ thể bằng hoán 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 2-4; hoặc 3; f bằng 2-116, hoặc 5-15; và g bằng 0,5-116, hoặc 1-3, 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 tetraclohua hoặc titan triclohua, và cụ thể là titan tetraclohua. 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 ra khỏi môi trường phản ứng. Ngoài ra, tiền chất thu được có kích thước hạt đặc biệt đồng nhất và có khả năng chống được nguy cơ hạt bị vỡ vụn cũng như nguy cơ thoái biến tiền chất xúc tác trùng hợp thu được. Theo một phương án, chế phẩm tiền chất là $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$.

Tiếp theo tiền chất được chuyển hóa thành tiền chất 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 electron bên trong vào đó. Nếu chưa hợp nhất với lượng đầy đủ vào tiền chất, chất cho electron có thể được thêm riêng vào 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 hỗ trợ bổ sung, và sản phẩm chất rắn cuối được rửa bằng dung môi béo. Phương pháp bất kỳ nhằm chế tạo, thu hồi và lưu trữ tiền chất 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 tetracloerua. Dung môi hydrocacbon hoặc halohydrocacbon tùy chọn sử dụng trong sản xuất tiền chất xúc tác trùng hợp olefin tốt nhất chứa đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc đến 9 nguyên tử cacbon. 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 tetracloerua, 1,2-dibromoetan, 1,1,2-tricloetan, tricloxyclohexan, 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 tetracloerua 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 rửa bằng chất lỏng trơ 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 là chất lỏng trơ, 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 xúc tác Ziegler-Natta bao gồm thành phần chất xúc tác rắn thu được bằng cách (i) tạo huyền phù dialkoxymagie trong hydrocacbon hoặc halohydrocacbon thơm, chất này 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 đicacboxylic thơm tại một số điểm trong quá trình xử lý bằng titan halogenua ở bước (ii).

Theo một phương án, chế phẩm xúc tác 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, các chất này 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 dicarboxylic thơm tại một số điểm trong quá trình xử lý bằng titan halogenua ở bước (ii).

Chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao gồm chất cho electron 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 electron bên trong phù hợp bao gồm este của axit dicarboxylic 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 dichloride, anhydrit phthalic, và các dẫn xuất ete (poly)alkyl C_{1-4} của chúng. Theo một phương án, chất cho electron bên trong là diisobutyl phthalat hoặc di-n-butyl phthalat.

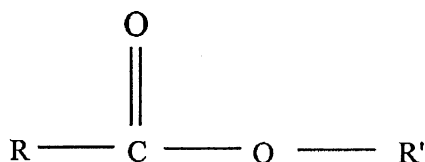
Chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta cũng có thể bao gồm vật liệu nền mang trợ. Nền mang có thể là chất rắn trợ không làm thay đổi có hại đến hiệu suất xúc tác của hợp chất kim loại chuyển tiếp. Các ví dụ bao gồm oxit kim loại, như nhôm oxit, và oxit á kim, như silic oxit.

Chất đồng xúc tác sử dụng với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta nói trên 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 nhôm trialkyl, nhôm dialkyl hydrua, nhôm alkyl dihydrua, nhôm dialkyl halogenua, nhôm alkyl dihalogenua, nhôm dialkyl alkoxit, và nhôm alkyl 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 nhôm trialkyl C_{1-4} , như nhôm trietyl (TEA hoặc TEAl). Tỷ số mol của nhôm đối với titan bằng từ 35:1 đến 50:1. Theo một phương án, tỷ số mol của nhôm đối với titan là 45:1.

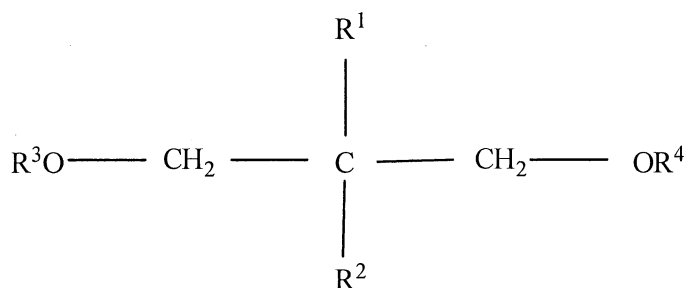
Hỗn hợp xúc tác bao gồm chất cho bên ngoài bao gồm hỗn hợp của (a) một hoặc nhiều chất hạn chế hoạt tính (ALA), và/hoặc (b) một hoặc nhiều chất điều khiển tính chọn lọc silan (SCA). Theo một phương án, ALA là este béo. Este béo có thể là este của axit béo C_4 - C_{30} , có thể là este mono- hoặc poly- (hai hoặc nhiều), có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể bão hòa hoặc chưa bão hòa, và các kết hợp 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 C₄-C₃₀ phù hợp bao gồm este chứa alkyl C₁₋₂₀ của axit monocarboxylic béo C₄₋₃₀, este chứa alkyl C₁₋₂₀ của axit monocarboxylic béo C₈₋₂₀, mono- và dieste chứa alkyl C₁₋₄ của axit monocarboxylic và axit di-carboxylic béo C₄₋₂₀, este chứa alkyl C₁₋₄ của axit monocarboxylic và axit di-carboxylic béo C₈₋₂₀, và dẫn xuất mono- hoặc polycarboxylat chứa alkyl C₄₋₂₀ của (poly)glycol C₂₋₁₀₀ hoặc ete (poly)glycol C₂₋₁₀₀. Theo một phương án khác, este của axit béo C₄-C₃₀ có thể là isopropyl myristat, di-n-butyl sebacat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc diacetat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-myristat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-laurat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-oleat, glyxeryl tri(acetat), glyxeryl tri-este của axit carboxylic béo C₂₋₄₀, và các hỗn hợp của chúng. Theo một phương án khác, este béo C₄-C₃₀ là isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, ALA là thành phần không phải là este. Trong bản mô tả này, "thành phần không phải là este" là nguyên tử, phân tử hoặc hợp chất không có nhóm chức este. Nói cách khác "thành phần không phải là este" không chứa nhóm chức sau:



Theo một phương án, thành phần không phải là este có thể là hợp chất diete dialkyl hoặc hợp chất amin. Hợp chất diete dialkyl được biểu diễn bằng công thức 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, R¹ và R² có thể là nguyên tử hydro. Các ví dụ không hạn chế về hợp chất ete dialkyl phù hợp bao gồm ete đimetyl, ete dietyl, ete dibutyl, ete metyl etyl, ete metyl butyl, metyl xyclohexyl ete, 2,2-dimetyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-dietyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-di-n-butyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-diisobutyl-1,3-dimetoxipropan, 2-etyl-2-n-butyl-1,3-dimetoxipropan, 2-n-propyl-2-xyclopentyl-1,3-dimetoxipropan,

2,2-dimetyl-1,3-dietoxypropan, 2-isopropyl-2-isobutyl-1,3-dimetoxipropan, 2,2-dixyclopentyl-1,3-dimetoxipropan, 2-n-propyl-2-xyclohexyl-1,3-dietoxypropan, và 9,9-bis(metoxymetyl)fluoren. Trong phương án khác, hợp chất ete dialkyl là 2,2-diisobutyl-1,3-dimetoxipropan.

Theo một phương án, thành phần không phải là este là hợp chất amin. Các ví dụ về hợp chất amin phù hợp bao gồm 2,6-piperidin được thế như 2,6-dimetylpipeidin và 2,2,6,6-tetrametylpipeidin và 2,5-piperidin được thế. Trong phương án khác, hợp chất piperidin là 2,2,6,6-tetrametylpipeidin.

Đối với ALA chứa nhiều hơn một nhóm carboxyl hóa, tất cả các nhóm carboxyl hóa được coi là các thành phần hữu hiệu. Ví dụ, phân tử sebacat chứa hai nhóm chức carboxyl hóa được coi là có hai phân tử chức năng hữu hiệu.

SCA bao gồm một hoặc nhiều chế phẩm silan. Chế phẩm silan có thể bao gồm một hoặc nhiều alkoxy silan 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 hydrocarbyl hoặc là nhóm amino tùy chọn 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 chứa đến 20 nguyên tử không tính hydro và halogen. R' là nhóm alkyl C_{1-20} , và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo một phương án, R là aryl, alkyl hoặc aralkyl C_{6-12} , xycloalyl C_{3-12} , alkyl mạch nhánh C_{3-12} , hoặc nhóm amino vòng C_{3-12} , R' là alyl C_{1-4} , và m bằng 1 hoặc 2. Các ví dụ không giới hạn về các chế phẩm silan phù hợp bao gồm dixyclopentyl dimetoxysilan, di-tert-butyl dimetoxysilan, metylxyclohexyl dimetoxysilan, metylxyclohexyl dietoxysilan, di-n-butyl dimetoxysilan, etylxyclohexyl dimetoxysilan, diphenyl dimetoxysilan, diisopropyl dimetoxysilan, di-n-propyl dimetoxysilan, diisobutyl dimetoxysilan, diisobutyl dietoxysilan, di-n-butyl dimetoxysilan, xyclopentyl trimetoxysilan, isopropyl trimetoxysilan, n-propyl trimetoxysilan, n-propyl trietoxysilan, etyl trietoxysilan, tetrametoxysilan, tetraetoxysilan, xyclopentylpyrolidin dimetoxysilan, bis(pyrolidino) dimetoxysilan, bis(perhydroisoquinolino) dimetoxysilan, và dimetyl dimetoxysilan. Theo một phương án, chế phẩm silan có thể là dixyclopentyl dimetoxysilan, metylxyclohexyl dimetoxysilan, hoặc n-propyl trimetoxysilan, và hỗn hợp bất kỳ của chúng. Theo một phương án khác, chế phẩm silan là dixyclopentyl dimetoxysilan.

Chế phẩm xúc tác này có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được trình bày trong bản mô tả này.

Quy trình

Hình 1 minh họa quy trình sản xuất chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập (ICOP) theo một phương án của sáng chế. Như minh họa trên Hình 1, quy trình sáng chế bao gồm bước cấp liệu 100. Tại bước cấp liệu 100, propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất được cấp vào lò phản ứng thứ nhất. Tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất có thể bao gồm một hoặc nhiều monome olefin. Các ví dụ không hạn chế về monome olefin phù hợp bao gồm etylen, propylen, α -olefin C_{4-20} , như 1-buten, 1-penten, 1 hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-đexen, 1-dodexen và tương tự; diolefin C_{4-20} , như 1,3-butadien, 1,3-pentadien, norbornadien, 5-etyliden-2-norbornen (ENB) và đixyclopentadien; các hợp chất thơm vinyl C_{8-40} bao gồm styren, o-, m-, và p-metylstyren, đivinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaphtalen; và các hợp chất thơm vinyl C_{8-40} thế halogen như clostyren và flostyren. Theo một phương án, tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất có thể không được cấp vào lò phản ứng thứ nhất. Theo một phương án khác, tùy chọn một hoặc nhiều comonome có thể được cấp vào lò phản ứng thứ nhất. Tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất có thể bao gồm alpha-olefin C_2 hoặc C_4-C_8 .

Sau khi bước cấp liệu 100 hoàn thành, quy trình tiếp tục chuyển sang bước cấp liệu 102.

Tại bước cấp liệu 102, hỗn hợp xúc tác bao gồm (1) chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao gồm (a) hợp chất kim loại chuyển tiếp, và (b) chất cho electron bên trong, (2) chất đồng xúc tác, và (3) chất cho bên ngoài bao gồm (a) chất hạn chế hoạt tính, và (b) chất điều khiển tính chọn lọc được cấp vào lò phản ứng thứ nhất; Chất đồng xúc tác có thể là nhôm trietyl. Sau khi bước cấp liệu 102 hoàn thành, quy trình tiếp tục chuyển sang bước tiếp xúc 104.

Tại bước tiếp xúc 104, propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất được cho tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong các điều kiện trùng hợp thứ nhất để trùng hợp propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất để tạo polyme nền propylen hoạt hóa.

Trong bản mô tả này, "các điều kiện trùng hợp", "các điều kiện đồng trùng

hợp" và thuật ngữ tương tự chỉ các thông số nhiệt độ và áp suất trong lò phản ứng trùng hợp thích hợp để đẩy mạnh sự trùng hợp giữa hỗn hợp xúc tác và olefin để tạo ra polyme mong muốn. Quy trình trùng hợp có thể là quy trình trùng hợp pha khí, quy trình trùng hợp huyền phù đặc hoặc quy trình trùng hợp khối diễn ra trong một, hoặc nhiều hơn một lò phản ứng. Theo đó, lò phản ứng trùng hợp có thể là lò phản ứng trùng hợp pha khí, lò phản ứng trùng hợp pha lỏng, hoặc kết hợp của chúng.

Theo một phương án, polyme nền propylen hoạt hóa được hình thành bằng quy trình trùng hợp pha khí trong đó hỗn hợp hoặc chế phẩm xúc tác được cho tiếp xúc với propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất trong lò phản ứng trùng hợp thứ nhất. Một hoặc nhiều comonome thứ nhất có thể tùy chọn được đưa vào lò phản ứng trùng hợp thứ nhất cùng với propylen để phản ứng trong các điều kiện trùng hợp thứ nhất để tạo polyme nền propylen hoạt hóa, hoặc chất đồng trùng hợp, hoặc tầng sôi chứa các hạt polyme.

Cần hiểu rằng việc cung cấp hydro vào lò phản ứng trùng hợp là một phần trong các điều kiện trùng hợp. Trong quá trình trùng hợp, hydro là chất chuyển mạch và tác động đến khối lượng phân tử (và tương ứng là lưu lượng nóng chảy) của polyme thu được.

Có thể trùng hợp bằng phương pháp trùng hợp pha khí. Trong bản mô tả này, "sự trùng hợp pha khí" (hoặc "trùng hợp pha khí") là dòng chất làm lỏng đang chuyển động đi lên, chất làm lỏng chứa một hoặc nhiều monome, với sự có mặt của hỗn hợp xúc tác, xuyên suốt tầng sôi chứa các hạt polyme được duy trì trong trạng thái lỏng hóa bởi chất làm lỏng. "Tạo tầng sôi", "lỏng hóa" hoặc "làm hóa lỏng" là quy trình tiếp xúc giữa chất khí-rắn trong đó tầng có các hạt polyme được phân chia cực nhỏ được nâng lên và được khuấy bằng dòng khí đang dâng lên. Sự tạo tầng sôi xảy ra tại tầng chứa các hạt khi dòng lưu chất chuyển động đi lên qua các lỗ hở của tầng chứa các hạt đạt được dung sai áp suất và lượng gia độ chịu ma sát vượt quá trọng lượng của hạt. Do đó, "tầng sôi" là các hạt polyme được tạo huyền phù trong trạng thái hóa lỏng bởi dòng chất làm lỏng. "Chất làm lỏng" là một hoặc nhiều chất khí olefin, có thể là khí mang (như H_2 hoặc N_2) và có thể là chất lỏng (như hydrocacbon) chuyển động đi lên xuyên suốt lò phản ứng pha khí.

Lò phản ứng trùng hợp pha khí thông thường (hoặc lò phản ứng pha khí) có thể bao gồm thùng (tức là lò phản ứng), tầng sôi, bộ phận phân phối, đường ống nạp và

đường ống xả, máy nén, giàn lạnh khí chạy theo chu kỳ hoặc bộ trao đổi nhiệt, và hệ thống đầu ra sản phẩm. Thùng bao gồm vùng phản ứng và vùng giảm vận tốc, cả hai vùng đều có vị trí phía trên bộ phận phân phối. Tầng sôi nằm trong vùng phản ứng. Chất làm lỏng có thể bao gồm khí propylen và ít nhất một khí khác như olefin và/hoặc khí mang như hydro hoặc nitơ. Có thể thực hiện trùng hợp pha khí trong chế độ ngưng tụ.

Theo một phương án, bước tiếp xúc 104 được thực hiện bằng cách cấp hỗn hợp xúc tác vào lò phản ứng thứ nhất và sau đó đưa propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất vào lò phản ứng trùng hợp thứ nhất. Hỗn hợp xúc tác có thể bao gồm chất đồng xúc tác. Chất đồng xúc tác có thể được trộn với chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp (trộn trước) trước khi đưa chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp vào lò phản ứng trùng hợp. Chất đồng xúc tác cũng có thể được thêm riêng vào lò phản ứng trùng hợp, tách biệt với chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp. Việc đưa riêng chất đồng xúc tác vào lò phản ứng trùng hợp có thể đồng thời, hoặc gần như đồng thời với việc cấp chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp.

Theo một phương án, quy trình bao gồm việc pha trộn hoặc kết hợp MEED với chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp. MEED có thể được tạo phức với chất đồng xúc tác và/hoặc trộn với chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp (trộn trước) trước khi chế phẩm xúc tác tiếp xúc với propylen. MEED (hoặc từng thành phần của nó) có thể được thêm một cách độc lập vào lò phản ứng trùng hợp thứ nhất.

Trong phương án khác, các điều kiện trùng hợp thứ nhất bao gồm duy trì áp suất riêng phần của hydro thấp hơn khoảng 80 psi, tốt hơn là thấp hơn khoảng 71 psi, hoặc tốt hơn nữa là thấp hơn khoảng khoảng 63 psi trong lò phản ứng thứ nhất. Quy trình có thể bao gồm sự tự giới hạn quy trình trùng hợp khi nhiệt độ trong lò phản ứng thứ nhất cao hơn khoảng 100°C.

Sau khi bước tiếp xúc 104 hoàn thành, quy trình tiếp tục chuyển sang bước chuyển 106.

Tại bước chuyển 106, ít nhất một phần của các chất chứa bên trong lò phản ứng thứ nhất được chuyển sang lò phản ứng thứ hai. Các chất chứa bên trong lò phản ứng thứ nhất có thể bao gồm polyme nền propylen hoạt hóa, propylen không phản ứng, và hỗn hợp xúc tác.

Sau khi bước chuyển 106 hoàn thành, quy trình tiếp tục chuyển sang bước

cấp liệu 108.

Tại bước cấp liệu 108, chất hạn chế hoạt tính bổ sung, chất điều khiển tính chọn lọc bổ sung, và tùy chọn chất đồng xúc tác bổ sung và một hoặc nhiều comonome thứ hai được cấp vào lò phản ứng thứ hai.

Theo một phương án, lò phản ứng trùng hợp thứ nhất và lò phản ứng trùng hợp thứ hai hoạt động theo chuỗi, theo đó dòng chảy từ lò phản ứng trùng hợp thứ nhất được nạp cho lò phản ứng trùng hợp thứ hai và một hoặc nhiều comonome thứ hai bổ sung (hoặc khác nhau) được thêm vào lò phản ứng trùng hợp thứ hai để tiếp tục trùng hợp. Tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai có thể là olefin khác propylen. Lò phản ứng trùng hợp thứ nhất và lò phản ứng trùng hợp thứ hai đều có thể là lò phản ứng trùng hợp pha khí. Cả lò phản ứng thứ nhất và thứ hai đều có thể là các lò phản ứng tầng sôi. Tùy chọn chất đồng xúc tác bổ sung có thể không được cấp vào lò phản ứng thứ hai. Sau khi bước cấp liệu 108 hoàn thành, quy trình tiếp tục chuyển sang bước duy trì 110.

Tại bước duy trì 110, lò phản ứng thứ hai được duy trì ở nhiệt độ lò phản ứng thứ hai trong phạm vi đủ để cho phép đồng trùng hợp polyme nền propylen hoạt hóa, propylen không phản ứng và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai để tạo chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen (ICOP), trong đó nhiệt độ lò phản ứng thứ hai thấp hơn 70°C, tốt hơn không vượt quá 68°C, và tốt hơn nữa không vượt quá 65°C. Tỷ lệ khối lượng của vật liệu cao su trong ICOP có thể lớn hơn hoặc bằng 25% khối lượng.

Tại bước duy trì 110, polyme nền propylen hoạt hóa hoặc chất đồng trùng hợp từ các chất chứa trong lò phản ứng thứ nhất được tiếp xúc với ít nhất một hoặc nhiều comonome trong lò phản ứng trùng hợp thứ hai trong các điều kiện trùng hợp thứ hai. Theo một phương án, chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập có lưu lượng nóng chảy lớn hơn khoảng 60 g/10 phút như được đo theo tiêu chuẩn ASTM D1238-01 được tạo thành trong lò phản ứng thứ hai. Tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai có thể bao gồm ít nhất một olefin khác propylen. Tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai có thể bao gồm alpha-olefin C₂ hoặc C₄-C₈. Tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất có thể giống hoặc khác với tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai.

Chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập có thể là chất đồng trùng hợp dị pha. Trong bản mô tả này, "chất đồng trùng hợp dị pha" là polyme nhiều pha có pha polyme liên tục (còn được gọi là pha nền) và pha polyme gián đoạn (còn được gọi là

pha đàn hồi hoặc pha cao su, hoặc cao su) phát tán bên trong pha polyme liên tục. Polyme nền propylen được tạo trong lò phản ứng thứ nhất là pha liên tục. Olefin được trùng hợp với sự có mặt của polyme nền propylen trong lò phản ứng thứ hai và tạo pha gián đoạn. Chất đồng trùng hợp dị pha có thể chứa nhiều hơn hai pha polyme.

Olefin được đưa vào lò phản ứng thứ hai có thể là etylen, propylen, α -olefin C_4 - $_{20}$, (như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-đexen, 1-đodexen và tương tự), hoặc kết hợp bất kỳ của chúng. Theo một phương án, propylen và etylen được tiếp xúc với polyme nền propylen hoạt hóa trong lò phản ứng thứ hai để tạo chất đồng trùng hợp chịu va đập propylen trong đó chất đồng trùng hợp của propylen/etylen là pha gián đoạn.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất HICOP sử dụng các lò phản ứng tầng sôi thứ nhất và thứ hai kết nối trong một chuỗi. Trong lò phản ứng thứ nhất, propylen và tùy chọn một hoặc nhiều α -olefin được trùng hợp để tạo polyme đồng nhất hoặc chất đồng trùng hợp của propylen (polyme nền) bằng cách cho propylen và comonome tùy chọn trong các điều kiện trùng hợp tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác bao gồm (1) chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao gồm (a) hợp chất kim loại chuyển tiếp, và (b) chất cho electron bên trong, (2) chất đồng xúc tác, và (3) hỗn hợp chất cho electron bên ngoài (MEED) bao gồm (a) chất hạn chế hoạt tính (ALA), và (b) chất điều khiển tính chọn lọc (SCA).

Sau khi trùng hợp propylen và comonome tùy chọn trong lò phản ứng thứ nhất, một số hoặc tất cả các chất chứa trong lò phản ứng thứ nhất được chuyển sang lò phản ứng thứ hai, và hỗn hợp xúc tác bổ sung sẽ được thêm vào lò phản ứng thứ hai này, thông thường chỉ là bổ sung MEED, mà không phải chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp bổ sung, và tùy chọn một trong hai hoặc cả hai chất đồng xúc tác và comonome tùy chọn. Các chất chứa trong lò phản ứng thứ nhất được chuyển sang lò phản ứng thứ hai thường bao gồm (i) sản phẩm được trùng hợp, ví dụ, propylen được trùng hợp thành polyme đồng nhất của propylen, propylen và comonome được trùng hợp (nếu comonome được thêm vào lò phản ứng thứ nhất) thành chất đồng trùng hợp của propylen, (ii) propylen không phản ứng và comonome tùy chọn không phản ứng bất kỳ, và (iii) hỗn hợp xúc tác. Trong lò phản ứng thứ hai, một số, nếu không phải là hầu hết hoặc tất cả, của pha cao su của HICOP được điều chế. Các điều kiện trùng

hợp của lò phản ứng thứ hai bao gồm nhiệt độ lò phản ứng thứ hai thấp hơn 70°C, tốt hơn là không quá 68°C và tốt hơn nữa là không quá 65°C.

Các chất chứa trong lò phản ứng thứ nhất được chuyển sang lò phản ứng thứ hai bằng các phương tiện đã được những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật biết tới. Tương tự, HICOP được thu từ lò phản ứng thứ hai và sau đó được tinh chế để đạt được mức độ mong muốn bằng các phương pháp đã được những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật biết tới. Các chất thử của quy trình, hỗn hợp xúc tác và quy trình được mô tả chi tiết hơn trong các bằng sáng chế Mỹ số 8,067,510 và 7,935,766.

Trong bản mô tả này, "tỷ lệ chất đồng trùng hợp" ("Fc") là phần trăm khối lượng của pha gián đoạn có mặt trong chất đồng trùng hợp dị pha. Giá trị Fc dựa trên tổng khối lượng của chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập.

Chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập có thể có giá trị Ec bằng từ 20% khối lượng đến 90% khối lượng, hoặc bằng từ 30% khối lượng đến 80% khối lượng, hoặc bằng từ 40% khối lượng đến 60% khối lượng. Trong bản mô tả này, "hàm lượng etylen" ("Ec") là phần trăm khối lượng của etylen có mặt trong pha gián đoạn của chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập. Giá trị Ec dựa trên tổng khối lượng của pha gián đoạn (hoặc cao su).

Theo một phương án, quy trình trùng hợp bao gồm bước duy trì tỷ số mol hydro-với-propylen (" H_2/C_3 ") nhỏ hơn 0,3 trong lò phản ứng trùng hợp thứ nhất, và/hoặc trong lò phản ứng trùng hợp thứ hai. Người ta thấy rằng polyme nền propylen được sản xuất với tỷ số mol H_2/C_3 lớn hơn 0,3 sẽ chứa lượng gốc xúc tác như titan và/hoặc clo vượt quá mức. Polyme nền propylen được sản xuất bằng quy trình này với tỷ số mol H_2/C_3 nhỏ hơn 0,3 đã tránh được vấn đề lượng gốc xúc tác vượt quá mức.

Trong phương án khác, quy trình bao gồm bước duy trì tỷ số mol H_2/C_3 nhỏ hơn 0,10, tốt hơn là nhỏ hơn 0,08, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,04, và tốt nhất là nhỏ hơn 0,03, trong lò phản ứng trùng hợp thứ hai. Việc duy trì tỷ số mol H_2/C_3 nhỏ hơn 0,3 (và/hoặc duy trì tỷ số mol H_2/C_3 nhỏ hơn 0,1 trong lò phản ứng thứ hai) giúp làm giảm lượng tiêu thụ hydro và tăng hoạt tính xúc tác do lượng hydro ít hơn sẽ làm giảm áp suất riêng phần của propylen và/hoặc olefin khác.

Theo một phương án, quy trình bao gồm việc đưa MEED, hoặc một hoặc

nhiều thành phần của chất này, vào lò phản ứng thứ hai. Do đó, một hoặc nhiều chất điều khiển tính chọn lọc và/hoặc một hoặc nhiều chất hạn chế hoạt tính, có thể được thêm vào lò phản ứng thứ hai một cách riêng biệt hoặc dưới dạng kết hợp bất kỳ.

Quy trình có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được công bố trong bản mô tả này.

Theo một phương án, có thể trùng hợp bằng phương pháp trùng hợp pha khí. Nói cách khác, sự tiếp xúc giữa polyme nền propylen hoạt hóa và (các) olefin diễn ra trong lò phản ứng trùng hợp pha khí trong các điều kiện trùng hợp. Lò phản ứng trùng hợp có thể là lò phản ứng trùng hợp thứ hai như trình bày ở phần trên.

Theo một phương án, quy trình bao gồm duy trì tỷ số mol H_2/C_3 nhỏ hơn 0,20, hoặc nhỏ hơn 0,10, hoặc nhỏ hơn 0,08, hoặc nhỏ hơn 0,04, hoặc nhỏ hơn 0,03, trong quá trình tạo thành chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập.

Theo một phương án, polyme nền propylen hoạt hóa được tiếp xúc với propylen và etylen. Quy trình bao gồm bước tạo chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập với giá trị F_c bằng từ 25% khối lượng đến 50% khối lượng, và giá trị E_c bằng từ 20% khối lượng đến 90% khối lượng.

Quy trình có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được công bố trong bản mô tả này.

Theo một phương án, tài liệu công bố này cung cấp chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập. Chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập bao gồm polyme nền propylen (pha nền) có chất đồng trùng hợp của propylen/etylen (pha gián đoạn) được phát tán trong đó. Chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập có thể có lưu lượng nóng chảy lớn hơn khoảng 60 g/10 phút. Theo một phương án, polyme nền propylen có lưu lượng nóng chảy (MFR) lớn hơn 160 g/10 phút và chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập có MFR lớn hơn 85 g/10 phút. Trong phương án khác, polyme nền propylen có MFR lớn hơn 200 g/10 phút và chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập có MFR lớn hơn 100 g/10 phút. Trong phương án khác, polyme nền propylen có MFR lớn hơn 300 g/10 phút và chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập có MFR lớn hơn 150 g/10 phút. Trong phương án khác, polyme nền propylen là polyme đồng nhất của propylen.

Theo một phương án, polyme nền propylen được tạo trong lò phản ứng thứ

nhất có một hoặc nhiều các tính chất sau: hàm lượng xylen hòa tan nhỏ hơn 4% khối lượng, hoặc nhỏ hơn 2% khối lượng; và T_{MF} lớn hơn 170°C.

Theo một phương án, chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập là chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập được tạo mầm tinh thể.

Chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau như các chi tiết nội thất ô tô yêu cầu tính bay hơi thấp, và có thể được sử dụng trong các ứng dụng tiếp xúc với thực phẩm như chén bát và hộp đựng. Ngoài ra, rất nhiều các mặt hàng đúc khuôn thông thường như đồ chơi, thùng, xô, và các mặt hàng cho các mục đích thông dụng có thể sử dụng sản phẩm có lưu lượng nóng chảy cao này và tận dụng các ưu điểm là tính chất chống chịu va đập và/hoặc tính bay hơi thấp của chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập này. Chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập này cũng có thể được sử dụng để sản xuất sợi dùng để sản xuất thảm, vải bọc và tấm lót.

Chất đồng trùng hợp propylen chịu va đập có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được công bố trong bản mô tả này.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp thực nghiệm

Chỉ số thực nghiệm bằng cốc đo (Cup Test Index) được xác định bằng phương pháp được phát triển tại chỗ để đo khả năng chảy của bột của bột chất đồng trùng hợp chịu va đập của polypropylen có hàm lượng cao su cao. Phương pháp này đặc biệt hữu ích khi nhựa có xu hướng có tính kết dính và các phương pháp góc nghiêng khó áp dụng. Quy trình của phương pháp bao gồm đổ bột nhựa vào cốc polystyren (thường dùng đựng cà phê). Sau đó lật ngược cốc đặt trên một mặt phẳng trong 10 phút. Sau đó lấy cốc ra và hệ thống kiểm tra sẽ quan sát hình dạng bột và thời gian cho đến khi bột biến dạng và đổ vụn xuống từ hình dạng cốc ban đầu. Kết quả thực nghiệm bằng cốc này cũng tương quan với các vấn đề vận hành của thiết bị trùng hợp pha khí thương mại thông thường thực hiện quy trình polypropylen UNIPOL®, đang sẵn sàng để được đăng ký cấp quyền bởi W.R. Grace & Co.-Conn. và/hoặc các công ty liên kết. Bảng 1 liệt kê các chỉ số thực nghiệm bằng cốc và các vấn đề vận hành điển hình.

BẢNG 1

Chỉ số thực nghiệm bằng cốc	Thời gian giữ được hình dạng cốc của bột (thử nghiệm 10 phút)	Hậu quả vận hành điển hình đối với Hệ thống xử lý bột
0	Ngay lập tức mất hình dạng	Không có vấn đề
1	Mất hình dạng trong 1 giây	Không có vấn đề
2	Mất hình dạng trong 15 giây	Không có vấn đề
3	Mất hình dạng trong 1 phút	Không có vấn đề
4	Không xác định - cần khuấy một chút để mất hình dạng	Quan sát thấy có tính dính. Một số tích tụ trong thiết bị cấp liệu xoay
5	Không xác định - cần khuấy khá nhiều để mất hình dạng	Tăng lượng tích tụ trong thiết bị cấp liệu xoay Giảm năng suất
6	Không xác định - cần khuấy mạnh để mất hình dạng	Lượng tích tụ đáng kể Có khả năng ngừng sản xuất
7	Không bao giờ	Không thể chảy được

Tất cả các ví dụ liên quan đến các hệ xúc tác được làm từ (1) chất xúc tác Ziegler-Natta được mang, (2) chất đồng xúc tác, và (3) chất cho electron bên ngoài. Các ví dụ sử dụng các tiền chất xúc tác trùng hợp, chất xúc tác, chất đồng xúc tác, và chất cho electron bên ngoài sau đây,

- Tiền chất xúc tác trùng hợp là chất xúc tác Ziegler-Natta được mô tả chi tiết trong Ví dụ 4 của bằng sáng chế Mỹ số 8,778,826 và bằng sáng chế Mỹ số 8,536,372. Kích cỡ hạt trung bình định mức của chất xúc tác bằng 27 micron trong các Ví dụ so sánh 1-3 và 6 và các Ví dụ 4 và 5 và bằng 12 micron trong Ví dụ so sánh 7 và Ví dụ 8.
- Chất đồng xúc tác là TEAL (Nhôm trietyl).
- Trong tất cả các ví dụ dưới đây, MEED được cấp cho lò phản ứng thứ nhất (Rx1) có 20% DCPDMS (dixyclopentyldimetoxyasilan) là SCA và 80% IPM (isopropylmyristat) là ALA.
- Trong tất cả các ví dụ dưới đây, MEED được cấp cho lò phản ứng thứ

hai (Rx2) có 40% mol NPTMS (n-propyltrimetoxysilan) là SCA và 60% mol IPM (iso-propylmyristat) là ALA.

Chất đồng trùng hợp chịu va đập của polypropylen (ICOP) được sản xuất trong các ví dụ sau. Tất cả các phản ứng trùng hợp được nêu trong các ví dụ được thực hiện trong hệ thống hai lò phản ứng quy trình polypropylen tầng sôi pha khí UNIPOL®, đã sẵn sàng được đăng ký cấp quyền bởi W.R. Grace & Co. –Conn và/hoặc các công ty liên kết như được mô tả trong Bằng sáng chế Mỹ số 4,882,380, nội dung của Bằng sáng chế được kết hợp đầy đủ vào bản mô tả này bằng viện dẫn. Chất nền polyme đồng nhất được sản xuất trong lò phản ứng thứ nhất và chất đồng trùng hợp etylen-propylen được sản xuất trong lò phản ứng thứ hai. Sản phẩm chất đồng trùng hợp chịu va đập (ICOP) được cho ra từ lò phản ứng thứ hai.

Các điều kiện vận hành và thông tin sản phẩm của các Ví dụ so sánh 1-3 và 6 và các Ví dụ 4 và 5 được trình bày chi tiết trong Bảng 2.

Bảng 2

Ví dụ		So sánh 1	So sánh 2	So sánh 3	4	5	So sánh 6
Loại chất xúc tác		Chất xúc tác B	Chất xúc tác B	Chất xúc tác B	Chất xúc tác B	Chất xúc tác B	0
Các tính chất của bột của Lò phản ứng 1							
Lưu lượng nóng chảy	(dg/phút)	4,3	4,6	26,3	6,8	4,2	2,0
XS - Ướt	(% khối lượng)	1,51	1,50	1,68	1,49	1,42	1,44
Các tính chất bột của Lò phản ứng 2							
Lưu lượng nóng chảy	(dg/phút)	2,66	1,83	15,18	3,34	1,63	0,78
Ec	(% khối lượng)	44,5	44,9	42,7	40,7	41,1	42,2
Fc	(% khối lượng)	21,1	31,3	16,1	28,8	36,5	34,9
Các điều kiện của Lò phản							

ứng 1							
Nhiệt độ Lò phản ứng	(° C)	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Thời gian lưu lại trong lò	(giờ)	1,7	1,8	1,6	1,5	1,6	2,5
Áp suất riêng phần C3	psi	300,2	285,7	300,2	300,9	300,6	320,0
H2/C3	Tỷ số mol	0,02499	0,02383	0,06406	0,03173	0,02496	0,01522
Loại Alkyl1		TEA1	TEA1	TEA1	TEA1	TEA1	TEA1
Loại MEED1		DCPDMS/I PM	DCPDMS/ IPM	DCPDMS/ IPM	DCPDMS/ IPM	DCPDMS/ IPM	DCPDMS/ IPM
TEA11/Ti	Tỷ số lưu lượng mol	49,3	49,6	49,8	49,6	49,5	50,0
TEA11/ME ED	Tỷ số lưu lượng mol	3,0	3,1	2,5	2,5	2,5	2,9
Năng suất chất xúc tác	(kg PP/kg chất xúc tác)	63.340	69.309	49.255	51.965	54.963	67.908
Các điều kiện của Lò phản ứng 2							
Nhiệt độ lò phản ứng	(° C)	70	70	85	60	60	70
Thời gian lưu lại trong lò	(giờ)	2,2	2,0	2,8	2,0	1,9	2,9
Áp suất riêng phần C3	(psi)	110,3	153,5	107,8	108,8	122,2	164,9
Áp suất riêng phần C2	(psi)	55,6	72,7	49,7	49,9	56,7	70,3
C3/C2	Tỷ số mol	2,0	2,1	2,2	2,2	2,2	2,3
H2/C3	Tỷ số mol	0,0608	0,0403	0,0555	0,0461	0,0464	0,0305

Loại Alkyl		không sử dụng alkyl	không sử dụng alkyl	không sử dụng alkyl	không sử dụng alkyl	không sử dụng alkyl	TEAl
Loại MEED2		NPTMS/IP M	NPTMS/IP M	NPTMS/IP M	NPTMS/IP M	NPTMS/IP M	NPTMS/IP M
MEED2/MEED1	Tỷ số lưu lượng mol	0,30	0,23	0,10	0,15	0,16	0,82
MEED2/Ti	Tỷ số lưu lượng mol	4,99	3,75	1,94	3,01	3,10	14,1
TEAL2/TEAL1	Tỷ số lưu lượng mol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,82
TEAl2/Ti	Tỷ số lưu lượng mol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,8
Tổng năng suất chất xúc tác	(kg PP/kg chất xúc tác)	80.278	100.886	58.707	72.984	86.556	104.342
Nhận xét về vận hành lò phản ứng sản xuất chất chịu va đập		Tốt	Hỏng, tạo các kết tụ	Tốt	Tốt	Tốt	Tạo đoạn cao su ngưng tụ lớn (>1 m)
Kết quả			Phải tắt lò phản ứng để làm vệ sinh				Phải tắt lò phản ứng để làm vệ sinh mở rộng
*® biểu thị nhãn hiệu đã đăng ký bảo hộ của W.R. Grace & Co. –Conn							

Trong Ví dụ so sánh 1, nhiệt độ lò phản ứng thứ hai là 70°C. Áp suất riêng phần của propylen và etylen trong lò phản ứng thứ hai được cho trong Bảng 1. Với các điều kiện lò phản ứng trong ví dụ so sánh này, ICOP được sản xuất có hàm lượng cao su Fc bằng 21,1% khối lượng. Lò phản ứng vận hành suôn sẻ.

Trong Ví dụ so sánh 2, nhiệt độ lò phản ứng thứ hai là 70°C. Áp suất riêng phần của propylen và etylen trong lò phản ứng thứ hai được cho trong Bảng 1 và cao hơn đáng kể so với áp suất riêng phần của chúng trong Ví dụ so sánh 1. Với các điều kiện lò phản

ứng trong ví dụ so sánh này, HICOP được sản xuất có hàm lượng cao su Fc bằng 31,3% khối lượng khá cao. Tuy nhiên, trong các điều kiện này, các kết tụ hình thành và lò phản ứng phải ngừng hoạt động, xử lý bằng khí thổi và mở ra để vệ sinh.

Trong Ví dụ so sánh 3, nhiệt độ lò phản ứng thứ hai tăng lên 80°C. Áp suất riêng phần của propylen và etylen trong lò phản ứng thứ hai được cho trong Bảng 1 và thấp hơn một chút so với áp suất riêng phần của chúng trong Ví dụ so sánh 1. Với các điều kiện lò phản ứng trong ví dụ so sánh này, ICOP được sản xuất có hàm lượng cao su Fc bằng 16,1% khối lượng, khá cao. Có thể thấy rằng, việc tăng nhiệt độ lò phản ứng thứ hai lên 80°C sẽ dẫn đến khả năng Fc thấp hơn trong điều kiện các áp suất riêng phần tương tự như trong Ví dụ so sánh 1. Trong các điều kiện này, lò phản ứng vận hành suôn sẻ.

Trong Ví dụ 4, nhiệt độ lò phản ứng thứ hai được hạ xuống 60°C. Áp suất riêng phần của propylen và etylen trong lò phản ứng thứ hai được cho trong Bảng 1 và thấp hơn một chút so với áp suất riêng phần của chúng trong Ví dụ so sánh 1. Với các điều kiện lò phản ứng trong ví dụ này, HICOP được sản xuất có hàm lượng cao su Fc bằng 28,8% khối lượng, khá cao. Có thể thấy rằng, việc giảm nhiệt độ lò phản ứng thứ hai xuống 60°C sẽ dẫn đến khả năng Fc cao hơn trong điều kiện các áp suất riêng phần tương tự như trong Ví dụ so sánh 1. Trong các điều kiện này, lò phản ứng vận hành suôn sẻ.

Trong Ví dụ 5, nhiệt độ lò phản ứng thứ hai là 60°C. Áp suất riêng phần của propylen và etylen trong lò phản ứng thứ hai được cho trong Bảng 1 và thấp hơn so với áp suất riêng phần của chúng trong Ví dụ so sánh 2. Với các điều kiện lò phản ứng trong ví dụ này, HICOP được sản xuất có hàm lượng cao su Fc bằng 36,5% khối lượng, rất cao. Có thể thấy rằng, việc giảm nhiệt độ lò phản ứng thứ hai xuống 60°C sẽ dẫn đến khả năng Fc cao hơn đáng kể, ngay cả khi các áp suất riêng phần thấp hơn. Trong các điều kiện này, lò phản ứng vận hành suôn sẻ.

Trong Ví dụ so sánh 6, nhiệt độ lò phản ứng thứ hai là 70°C. Áp suất riêng phần của propylen và etylen trong lò phản ứng thứ hai được cho trong Bảng 1 và thấp hơn so với áp suất riêng phần của chúng trong Ví dụ 2. Với các điều kiện lò phản ứng trong ví dụ này, HICOP được sản xuất có hàm lượng cao su Fc bằng 34,9% khối lượng, tương tự như trong Ví dụ 5. Tuy nhiên, để đạt được Fc tương tự như trong Ví dụ 5, một lượng đáng kể TEAl đã được cấp cho lò phản ứng 2 với tỷ số mol

bằng 40,8 của TEAl đối với Ti chứa trong chất xúc tác cấp cho lò phản ứng 1 (TEAl₂/Ti). Tuy nhiên, trong ví dụ này, nhựa có xu hướng kết tụ và lò phản ứng phải ngừng vận hành do có nút trám tại cổng đầu ra sản phẩm.

Các điều kiện vận hành và thông tin sản phẩm chi tiết của Ví dụ so sánh 7 và Ví dụ 8 được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3

	Ví dụ		So sánh 7	8
	Loại chất xúc tác		Chất xúc tác A	Chất xúc tác A
Các tính chất của bột của Lò phản ứng 1				
	Lưu lượng nóng chảy	(dg/phút)	59,4	51,1
	XS - Ướt	(% khối lượng)	1,43	1,48
Các tính chất của bột của Lò phản ứng 2				
	Lưu lượng nóng chảy	(dg/phút)	19,0	15,7
	Ec	(% khối lượng)	40,4	42,9
	Fc	(% khối lượng)	26,9	26,5
Các điều kiện của Lò phản ứng 1				
	Nhiệt độ lò phản ứng	(°C)	70	68
	Thời gian lưu lại trong lò	(giờ)	1,0	1,4
	Áp suất riêng phần C ₃	(kg/cm ²)	29,6	27,7
	H ₂ /C ₃	Tỷ số mol	0,0577	0,1033
	Loại Alkyl ₁		TEAl	TEAl
	Loại MEED ₁		DCPDMS/IP M	DCPDMS/IP M
	TEAl ₁ /Ti	Tỷ số lưu lượng mol	45,0	44,9

	TEAl1/MEED	Tỷ số lưu lượng mol	2,4	2,6
	Năng suất chất xúc tác	(tấn PP/kg chất xúc tác)	40,0	43,6
Các điều kiện của Lò phản ứng 2				
	Nhiệt độ lò phản ứng	(°C)	71	68
	Thời gian lưu lại trong lò	(giờ)	2,6	2,9
	Áp suất riêng phần C3	(kg/cm ²)	12,6	10,5
	Áp suất riêng phần C2	(kg/cm ²)	4,9	4,5
	C3/C2	Tỷ số mol	2,6	2,3
	H2/C3	Tỷ số mol	0,039	0,054
	Loại Alkyl		TEAl	TEAl
	Loại MEED2		NPTMS/IPM	NPTMS/IPM
	MEED2/MEED1	Tỷ số lưu lượng mol	0,18	0,17
	MEED2/Ti	Tỷ số lưu lượng mol	3,3	3,0
	TEAL2/TEAL1	Tỷ số lưu lượng mol	1,46	0,38
	TEAl2/Ti	Tỷ số lưu lượng mol	65,7	16,9
	Tổng năng suất chất xúc tác	(tấn PP/kg chất xúc tác)	54,8	59,3
	Chỉ số thực nghiệm bằng cốc trung bình		2,0	0,6

Trong Ví dụ so sánh 7, nhiệt độ lò phản ứng thứ hai là 70,7°C. Áp suất riêng phần của propylen và etylen trong lò phản ứng thứ hai được cho trong Bảng 2. TEAL được cấp vào lò phản ứng sản xuất chất chịu va đập với tỷ số lưu lượng mol bằng 1,46 đối với TEAL được cấp vào lò phản ứng thứ nhất để đạt được hàm lượng cao su Fc bằng 26,9% khối lượng. Khả năng chảy của bột được đo bằng Phương pháp thực nghiệm bằng cốc (Cup Test Method). Bột HICOP được sản xuất với các điều kiện trong ví dụ này có chỉ số thử nghiệm bằng cốc trung bình bằng 2,0. Giá trị thực

nghiệm bằng cốc này có nghĩa là trong thực nghiệm, bột mất 15 giây mới mất hình dạng và chảy.

Trong Ví dụ 8, nhiệt độ lò phản ứng thứ hai là $68,2^{\circ}\text{C}$. Áp suất riêng phần của propylen và etylen trong lò phản ứng thứ hai được cho trong Bảng 2. TEAL được cấp vào lò phản ứng sản xuất chất chịu va đập với tỷ số lưu lượng mol bằng 0,38 đối với TEAL được cấp vào lò phản ứng thứ nhất để đạt được hàm lượng cao su Fc bằng 26,5% khối lượng. Bột HICOP được sản xuất với các điều kiện trong ví dụ này có chỉ số thử nghiệm bằng cốc trung bình bằng 0,6. Giá trị thử nghiệm bằng cốc này có nghĩa là trong thử nghiệm, chưa đến 1 giây bột đã mất hình dạng và chảy.

Với dụng ý rõ ràng là sáng chế không bị giới hạn trong các phương án và ví dụ minh họa được nêu trong tài liệu công bố này, vì thế sáng chế còn bao gồm các phương án cải biến và thay thế bao gồm các phần của các phương án, sự kết hợp giữa các yếu tố của các phương án khác nhau, miễn là trong phạm vi các yêu cầu bảo hộ sau đây của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen (ICOP), quy trình này bao gồm các bước:

cấp monome propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất vào lò phản ứng thứ nhất;

cấp vào lò phản ứng thứ nhất hỗn hợp xúc tác bao gồm (1) chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao gồm (a) hợp chất kim loại chuyển tiếp, và (b) chất cho electron bên trong, (2) chất đồng xúc tác, và (3) chất cho bên ngoài bao gồm (a) chất hạn chế hoạt tính, và (b) chất điều khiển tính chọn lọc;

cho propylen tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong các điều kiện trùng hợp thứ nhất để trùng hợp propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất để tạo polyme nền propylen hoạt hóa;

chuyển ít nhất một phần của các chất chứa bên trong lò phản ứng thứ nhất sang lò phản ứng thứ hai, các chất chứa bên trong lò phản ứng thứ nhất bao gồm polyme nền propylen hoạt hóa, monome propylen không phản ứng, và hỗn hợp xúc tác;

cấp chất hạn chế hoạt tính bổ sung, chất điều khiển tính chọn lọc bổ sung, và tùy chọn chất đồng xúc tác bổ sung và một hoặc nhiều comonome thứ hai vào lò phản ứng thứ hai; và

duy trì lò phản ứng thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng đủ để cho phép diễn ra sự đồng trùng hợp giữa polyme nền propylen hoạt hóa, monome propylen không phản ứng và tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai để tạo chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen (ICOP), trong đó nhiệt độ lò phản ứng thứ hai thấp hơn 70°C.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất không được cấp vào lò phản ứng thứ nhất.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất được cấp vào lò phản ứng thứ nhất.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất đồng xúc tác là nhôm trietyl.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất đồng xúc tác bổ sung tùy chọn không được cấp vào lò phản ứng thứ hai.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất bao gồm một trong số các alpha-olefin C₂ hoặc C₄-C₈.
7. Quy trình theo điểm 1, trong đó tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai bao gồm một trong số các alpha-olefin C₂ hoặc C₄-C₈.
8. Quy trình theo điểm 1, trong đó tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất giống tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai.
9. Quy trình theo điểm 1, trong đó tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ nhất khác tùy chọn một hoặc nhiều comonome thứ hai.
10. Quy trình theo điểm 1, trong đó các lò phản ứng thứ nhất và thứ hai là các lò phản ứng tầng sôi.
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhiệt độ lò phản ứng thứ hai không vượt quá 68°C.
12. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhiệt độ lò phản ứng thứ hai không vượt quá 65°C.
13. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng của vật liệu cao su trong chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen (ICOP) lớn hơn hoặc bằng 25% khối lượng.
14. Chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen (ICOP) được sản xuất theo quy trình theo điểm 1.
15. Chất đồng trùng hợp chịu va đập của propylen (ICOP) được sản xuất theo quy trình theo điểm 12.

HÌNH 1

