



(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)



1-0029194

(51)⁷ C08F 2/38; C08F 4/649; C08F 10/06;
C08F 2/00

(13) B

(21) 1-2012-02118

(22) 16/12/2010

(86) PCT/US2010/060827 16/12/2010

(87) WO2011/084628 14/07/2011

(30) 61/288,580 21/12/2009 US

(45) 25/08/2021 401

(43) 25/03/2013 300A

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

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

(72) CAI Ping (US); CHEN Linfeng (US); VAN EGMOND Jan W. (US); TILSTON Michael W. (US).

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

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT POLYPROPYLEN VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT
COPOLYME PROPYLEN.

(57) Sáng chế đề cập quy trình sản xuất polypropylen hoặc copolyme propylen bằng cách polyme hóa olefin trong pha khí theo hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy khác nhau. Quy trình này bao gồm bước bổ sung hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài vào thiết bị phản ứng có hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy khác nhau, trong đó hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài này chứa ít nhất một chất kiểm soát độ chọn lọc và ít nhất một chất giới hạn hoạt tính. Sáng chế đặc biệt thích hợp cho hệ thống thiết bị phản ứng có chế độ đặc trưng bởi việc giữ được vận tốc ở mức thấp hoặc chất rắn ở mức cao, điều mà đã được khuyến cáo là sẽ gây ra các vấn đề về vận hành như kết tụ hạt và tạo “khối kết dính” polyme.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập quy trình cải tiến để sản xuất polypropylen hoặc copolyme propylen bằng cách polyme hóa olefin trong pha khí theo hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy khác nhau. Quy trình này sử dụng nguyên liệu là hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu về các sản phẩm homopolyme và copolyme polypropylen có tính năng cao làm tiền đề cho các công nghệ sản xuất tiên tiến với các tính năng độc đáo. Một trong số các tính năng cần phải có nhiều tập hợp các điều kiện vận hành trong quy trình polyme hóa. Điều này cho phép tạo ra nhiều hợp phần polyme thỏa mãn các khía cạnh khác nhau về tính năng sản phẩm, và/hoặc khả năng vận hành thiết bị phản ứng vượt trội và chất lượng sản phẩm tốt. Nhiều tập hợp các điều kiện vận hành như vậy có thể được thực hiện bởi quy trình polyme hóa nhiều giai đoạn (ví dụ, nhiều thiết bị phản ứng được bố trí theo các dãy), quy trình polyme hóa nhiều vùng trong một thiết bị phản ứng duy nhất, hoặc tổ hợp quy trình polyme hóa nhiều giai đoạn và nhiều vùng. Ngoài ra, để phân biệt các tính chất của các hợp phần polyme được sản xuất trong một quy trình như vậy hoặc nhằm mục đích tối ưu hóa quy trình, các điều kiện vận hành trong các thiết bị phản ứng khác nhau hoặc các vùng phản ứng khác nhau thường được thiết lập có chủ ý hoặc không có chủ ý theo các chế độ dòng chảy khác nhau.

Thuật ngữ “chế độ dòng chảy” là một khái niệm cơ học chất lỏng có một hoặc nhiều đặc điểm độc đáo về kiểu và/hoặc cấu trúc hệ dòng chảy chung khác biệt với các chế độ khác. Trong hệ một pha, dòng chảy rối và dòng chảy tầng là ví dụ chung cho các chế độ dòng chảy khác nhau. Trong hệ nhiều pha ở các quy trình sản xuất polyme tiên tiến, tình trạng là phức tạp hơn, và có thể có mặt một số chế độ dòng chảy, như tầng sôi sủi bọt, tầng tầng sôi chảy rối, tầng sôi nhanh, tầng vận chuyển bằng khí nén (pha đặc và pha loãng), tầng di động chặt (cố định), tầng phun trào và tầng sôi phun trào. Các chế độ dòng chảy khác nhau được phân biệt bởi kiểu dòng chảy, mức độ phân bố pha và sự duy trì pha, và quá trình truyền nhiệt và truyền chất của chúng, v.v..

Các chế độ dòng chảy khác nhau làm tăng tối đa cơ hội tạo ra các hợp phần polyme khác nhau. Ví dụ, các thiết bị phản ứng thứ nhất và thứ hai được sử dụng trong quy trình UNIPOL™ của công ty hóa chất Dow để sản xuất copolyme chịu va đập vận hành theo chế độ tầng sôi chảy rối và đoạn dưới của chế độ tầng sôi nhanh (WO 2009029486). Thiết bị phản ứng Spherizone của Lyondellbasell sử dụng hai vùng phản ứng lần lượt theo các chế độ tầng sôi nhanh và tầng di động chặt (US 5698642). Sabic Europe đã bổ sung thêm một ống hút vào chính giữa thiết bị phản ứng UNIPOL™ để tạo tầng sôi phun trào, trong đó vùng vành khuyên có thể theo chế độ tầng sôi chảy rối và vùng trong ống hút trung tâm có thể theo chế độ tầng sôi nhanh pha loãng (EP 1196238).

Mặc dù việc vận hành nhiều chế độ dòng chảy trong một hệ thống thiết bị phản ứng là có lợi về tính đa dạng sản phẩm, nhưng các hệ thống như vậy có thể gây ra nhiều vấn đề khác nhau. Đặc biệt, hệ chất xúc tác vận hành tối ưu ở một chế độ dòng chảy này thì lại không thể vận hành tối ưu ở chế độ dòng chảy khác. Ví dụ, hệ chất xúc tác có thể vận hành tốt ở chế độ vận tốc cao, nhưng khi ở chế độ vận tốc thấp hoặc chế độ duy trì chất rắn cao thì có thể gặp phải các vấn đề về vận hành như kết tụ hạt và tạo “các khối kết dính” polyme, được cho chủ yếu là do sự thải nhiệt không đầy đủ và/hoặc sự bám dính tĩnh gây ra. Vấn đề về vận hành này đã được đề cập trong tài liệu, ví dụ, trong EP 1720913, WO 2005/095465, US 7405260. Do đó, để khắc phục được các vấn đề về vận hành liên quan đến hệ thống thiết bị phản ứng nhiều chế độ, cần phải có quy trình polyme hóa cải tiến.

Các thành tựu đạt được trước đây để giải quyết các vấn đề về vận hành như vậy bao gồm, ví dụ, EP 1720913, đề cập đến việc nạp nhiều dòng chất lỏng một cách liên tục vào vùng tầng di động chặt của thiết bị phản ứng polyme hóa ở tốc độ dòng chất nhất định để “kiểm soát dòng hạt” và ngăn ngừa sự tắc thiết bị phản ứng. Nhiều điểm phun chất lỏng làm cho quy trình trở nên phức tạp và làm tăng thêm các chi phí không mong muốn. Ngoài ra, nhiều hệ thống thiết bị phản ứng polyme hóa có nhiều chế độ dòng chảy cần sử dụng quá trình polyme hóa sơ bộ. Quá trình polyme hóa sơ bộ có thể làm cải thiện sự phân tán của vị trí hoạt tính xúc tác và do đó làm giảm khả năng quá nhiệt cục bộ có thể dẫn đến sự kết tụ của các hạt polyme; nhưng nó cũng làm tăng thêm các chi phí đầu tư và vận hành. Do vậy, cần phải triển khai giải pháp cho các vấn

đề về vận hành trong hệ thống thiết bị phản ứng polyme hóa nhiều chế độ có thể được áp dụng một cách dễ dàng, và đáp ứng được cả chi phí lẫn vận hành ở mức tương đối thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình cải thiện để polyme hóa trong pha khí sử dụng hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy khác nhau. Quy trình này bao gồm việc sử dụng nguyên liệu là hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tất cả các viện dẫn đến Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học được nêu trong bản mô tả này sẽ được dùng để chỉ “Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học” đã được CRC Press, Inc., 2003 xuất bản và cấp bản quyền. Ngoài ra, các viện dẫn bất kỳ đến nhóm hoặc các nhóm sẽ được hiểu là tới nhóm hoặc các nhóm có trong Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học này sử dụng hệ IUPAC để đánh số các nhóm. Trừ khi có quy định cụ thể, tất cả các phần và phần trăm đều tính theo trọng lượng. Nhằm mục đích thực hiện patent Mỹ, nội dung của patent, đơn yêu cầu cấp patent, hoặc công bố được viện dẫn trong bản mô tả này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn đến toàn bộ nội dung của chúng (hoặc phiên bản tương đương của chúng ở Mỹ được đưa vào đây bằng cách tham khảo), đặc biệt là đối với những phần mô tả về kỹ thuật tổng hợp, định nghĩa (trong phạm vi không trái với định nghĩa bất kỳ nào được nêu trong bản mô tả này) và kiến thức chung trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thuật ngữ “bao gồm” và dẫn xuất của chúng, không được dự định để loại trừ sự có mặt của thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ, như được bộc lộ trong bản mô tả này. Để tránh mọi nghi ngờ hoặc theo cách khác trừ khi có quy định cụ thể, tất cả các tổ hợp được yêu cầu bảo hộ trong bản mô tả này có sử dụng thuật ngữ “bao gồm” có thể bao gồm chất phụ gia bổ sung, chất phụ gia, hoặc hợp chất polyme bất kỳ. Trái lại, thuật ngữ, “hầu như chứa” loại trừ ra khỏi phạm vi của trích dẫn kế tiếp bất kỳ mọi thành phần, bước hoặc phương pháp khác bất kỳ, trừ việc các yếu tố đó không là cần thiết đối với khả năng vận hành. Thuật ngữ “bao gồm” loại trừ thành phần, bước hoặc phương pháp bất kỳ không được mô tả hoặc liệt kê một cách cụ thể. Trừ khi có quy định cụ thể, thuật ngữ “hoặc” dùng để chỉ các thành phần được liệt kê một cách riêng biệt cũng như ở dạng kết hợp bất kỳ.

Hỗn hợp chất tiền xúc tác của hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế có thể là hỗn hợp chất tiền xúc tác Ziegler-Natta. Chất tiền xúc tác Ziegler-Natta thông thường bất kỳ có thể được sử dụng trong hỗn hợp chất xúc tác này là như thường đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Theo một phương án, hỗn hợp chất tiền xúc tác Ziegler-Natta chứa titan clorua, magie clorua, và tùy ý chất cho điện tử bên trong.

Sáng chế mô tả việc sử dụng hỗn hợp chất cho đặc biệt có thể đủ làm thay đổi profin động học của quá trình polyme hóa và do vậy làm hạn chế các điểm “nóng” trong thiết bị phản ứng gây ra sự kết tụ hoặc tạo khối kết dính. Bằng cách này, thiết bị phản ứng có thể tránh được sự kết tụ hạt polyme và tắc ở các vị trí khác nhau trong hệ thống sản xuất (ví dụ, thiết bị phản ứng polyme hóa, cửa tháo sản phẩm, ống tuần hoàn khí, máy nén, thiết bị trao đổi nhiệt, v.v.).

Sáng chế có thể được áp dụng cho hệ thống polyme hóa trong pha khí bất kỳ bao gồm hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy khí-rắn khác nhau. Các chế độ dòng chảy khí-rắn bao gồm chế độ tầng sôi đồng nhất, tầng sôi sủi bọt, tầng sôi chảy rối, tầng sôi nhanh (bao gồm cả “tầng sôi tỷ trọng cao tuần hoàn”), tầng phun trào, tầng sôi phun trào, tầng vận chuyển bằng khí nén (pha đặc và pha loãng), tầng chặt (tầng cố định), tầng di động chặt (hoặc cố định) (bao gồm cả dòng chất lẫn dòng khí), và hệ khác bất kỳ có nhiều kiểu hoặc chế độ dòng chảy trong một vùng polyme hóa duy nhất. Chất khí và chất rắn có thể tiếp xúc theo cách bất kỳ bao gồm bề mặt chất rắn cùng chiều, ngược chiều v.v.. Quy trình theo sáng chế có thể tùy ý bao gồm quy trình polyme hóa sơ bộ, nhưng điều này không phải là bắt buộc.

Đặc biệt, sáng chế có thể mang lại lợi ích cho hệ thống thiết bị phản ứng này, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy là có mức duy trì chất rắn tương đối cao. Mức duy trì chất rắn cao hơn thông thường dẫn đến khả năng kết tụ hạt cao hơn. Thuật ngữ “mức duy trì chất rắn” được dùng để chỉ phần thể tích chất rắn trong hệ khí-rắn. Mức duy trì chất rắn có thể được xác định theo các cách khác nhau. Một trong số các phương pháp thường được sử dụng là đo trọng lượng tầng sôi và chiều cao tầng qua việc đo áp suất chênh (qua các vòi trên thành thiết bị phản ứng). Sau đó, thể tích và mức duy trì chất rắn trong thiết bị phản ứng có thể được ước tính, với thông tin về tỷ trọng hạt. Theo một số phương án, sáng chế được áp dụng cho (nhưng không chỉ giới hạn ở) hệ thống thiết bị phản ứng, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng

chảy là là mức duy trì chất rắn lớn hơn 0,15 (hoặc 15%), tốt hơn là lớn hơn 0,18 (hoặc 18%) và tốt nhất là lớn hơn 0,21 (hoặc 21%). Vì lý do thực tế, giới hạn trên của mức duy trì chất rắn sẽ thường là nhỏ hơn 0,7 (hoặc 70%).

Sáng chế cũng mang lại lợi ích cho các hệ thống thiết bị phản ứng có mật độ thể tích tầng sôi tương đối cao (còn được gọi là “fluidized bulk density - FBD”). FBD, như được sử dụng trong bản mô tả này, là trọng lượng của các chất rắn tính theo đơn vị thể tích của hệ khí-rắn. Nhằm mục đích sáng chế, khi áp dụng khái niệm này cho các chế độ không phải là tầng sôi trong sáng chế, như tầng di động chặt hoặc vận chuyển bằng khí nén pha loãng, thuật ngữ này vẫn có thể được sử dụng để chỉ trọng lượng của chất rắn cho mỗi đơn vị thể tích của hệ khí-rắn. FBD có thể được xác định bằng các phương pháp khác nhau, như phương pháp đo độ sụt áp, đo trực tiếp trọng lượng tầng và đo chiều cao tầng (ví dụ, US 6460412). Đặc biệt, sáng chế có thể áp dụng cho các hệ thống thiết bị phản ứng có FBD bằng 8 lb/ft³ hoặc hơn, hoặc 10 lb/ft³ hoặc hơn, hoặc thậm chí bằng 12 lb/ft³ hoặc hơn.

Trong chế độ dòng chảy nhất định, giá trị mức duy trì chất rắn và FBD có thể được thay đổi trong một phạm vi nhất định bằng cách thay đổi các điều kiện vận hành trong thiết bị phản ứng.

Tương tự, đặc biệt sáng chế có thể mang lại lợi ích cho hệ thống thiết bị phản ứng, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy là có tốc độ chất khí tương đối thấp, vì tốc độ chất khí thấp hơn thường dẫn đến khả năng kết tụ hạt cao hơn. Theo một số phương án, sáng chế được áp dụng cho (nhưng không chỉ giới hạn ở) hệ thống thiết bị phản ứng, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy là có tốc độ chất khí bề mặt nhỏ hơn 23 lần tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu, và tốt hơn là nhỏ hơn 20 lần tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu và tốt nhất là nhỏ hơn 15 lần tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu. Dự định rằng sáng chế có thể khả năng áp dụng đặc biệt ở nơi vận tốc bề mặt là gần bằng hoặc thậm chí là thấp hơn tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu. Tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu có thể được đo theo cách đã được mô tả trong bất kỳ sách kỹ thuật tầng sôi. Tuy nhiên, thực tế rất khó đo được nó trong các điều kiện phản ứng. Vì vậy, nó có thể được xác định gần đúng bằng cách sử dụng các phương trình đã biết như phương trình đã được công bố bởi Wen and Yu trong năm 1966 (AIChE J., Vol. 12, p. 610).

Theo phương án khác, các quy trình đã được bộc lộ trong bản mô tả này có thể được vận hành theo kiểu ngưng tụ, tương tự với các quy trình đã được bộc lộ trong US 4543399, US 4588790, US 4994534, US 5352749, US 5462999, và US 6489408, và US 20050137364. Các quy trình kiểu ngưng tụ có thể được sử dụng để đạt được công suất làm lạnh cao hơn và, do đó, năng suất của thiết bị phản ứng cao hơn. Ngoài các chất lỏng có thể ngưng tụ được, bản thân quy trình polyme hóa còn bao gồm monome và co-monome, các chất lỏng có thể ngưng tụ được khác với quá trình polyme hóa có thể được đưa vào để cảm ứng quá trình vận hành kiểu ngưng tụ, như bằng các quy trình đã được mô tả trong US 5436304.

Đặc biệt hơn, sáng chế bao gồm việc sử dụng hỗn hợp chất xúc tác bao gồm: hỗn hợp chất tiền xúc tác; chất đồng xúc tác; và hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (mixed-external electron donor - M-EED) gồm hai hoặc nhiều thành phần khác nhau chứa ít nhất một chất giới hạn hoạt tính (activity limiting agent - ALA) và ít nhất một chất kiểm soát độ chọn lọc (selectivity control agent - SCA). Như được sử dụng trong bản mô tả này, “chất cho điện tử bên ngoài” là hỗn hợp được bổ sung không phụ thuộc vào việc tạo ra chất tiền xúc tác làm cải biến tính năng xúc tác. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “chất giới hạn hoạt tính” là hỗn hợp làm giảm hoạt tính xúc tác khi nhiệt độ của chất xúc tăng cao hơn nhiệt độ giới hạn (ví dụ, nhiệt độ lớn hơn khoảng 85°C). “Chất kiểm soát độ chọn lọc” là hỗn hợp làm cải thiện độ chính xác của polyme. Cần phải hiểu rằng các định nghĩa trên không loại trừ lẫn nhau và một hợp chất có thể được phân loại, ví dụ, làm cả chất giới hạn hoạt tính lẫn chất kiểm soát độ chọn lọc.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài để sử dụng trong sáng chế bao gồm ít nhất một hợp chất carboxyl. Hợp chất carboxyl có thể là thành phần ALA và/hoặc SCA.

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

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài bao gồm alkoxysilan. Alkoxysilan có công thức chung: $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ (I), trong đó R mỗi lần xuất hiện độc

lập là hydro hoặc hydrocarbyl hoặc nhóm amin tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều các phần tử thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, R nêu trên chứa đến 20 nguyên tử không kể hydro và halogen; R' là nhóm C₁₋₄ alkyl; và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo một phương án, R là C₆₋₁₂ arylalkyl hoặc aralkyl, C₃₋₁₂ xycloalkyl, C₃₋₁₂ alkyl mạch nhánh, hoặc nhóm amin mạch vòng hoặc không vòng chứa 3-12 nguyên tử cacbon, R' là C₁₋₄ alkyl, và m bằng 1 hoặc 2. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các hợp phần silan thích hợp bao gồm đixyclopentylđimetoxyasilan, đi-tert-butylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđimetoxyasilan, metylxyclohexyldietoxyasilan, etylxyclohexylđimetoxyasilan, diphenylđimetoxyasilan, diisopropylđimetoxyasilan, di-n-propylđimetoxyasilan, diisobutylđimetoxyasilan, diisobutyldietoxyasilan, isobutylisopropylđimetoxyasilan, đi-n-butylđimetoxyasilan, xyclopentyltrimetoxyasilan, isopropyltrimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan, etyltrietoxyasilan, tetrametoxyasilan, tetraetoxysilan, dietylamino-trietoxyasilan, xyclopentylpyrrolidinđimetoxyasilan, bis(pyrrolidino)đimetoxyasilan, bis(perhydroisoquinolino)đimetoxyasilan, và dimetylđimetoxyasilan. Theo một phương án, hợp phần silan là đixyclopentylđimetoxyasilan (DCPDMS), metylxyclohexylđimetoxyasilan (MChDMS), hoặc n-propyltrimetoxyasilan (NPTMS), và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, chất kiểm soát độ chọn lọc có thể là hỗn hợp gồm 2 hoặc nhiều hợp chất alkoxysilan. Theo phương án tiếp theo, hỗn hợp này có thể là đixyclopentylđimetoxyasilan và metylxyclohexylđimetoxyasilan, đixyclopentylđimetoxyasilan và tetraetoxysilan, hoặc đixyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltrietoxyasilan.

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

Hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài cũng bao gồm chất giới hạn hoạt tính (ALA). ALA ức chế hoặc ngăn ngừa việc dừng thiết bị phản ứng polyme hóa và đảm bảo tính liên tục của quy trình polyme hóa. Thông thường, hoạt tính của chất xúc tác

Ziegler-Natta tăng khi tăng nhiệt độ của thiết bị phản ứng. chất xúc tác Ziegler-Natta cũng thường duy trì hoạt tính cao ở gần nhiệt độ nóng chảy của polyme được sản xuất. Nhiệt sinh bởi phản ứng polyme hóa tỏa nhiệt có thể gây ra sự kết tụ của các hạt polyme và có thể cuối cùng là dẫn đến việc làm gián đoạn quy trình sản xuất polyme. ALA làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, nhờ đó ngăn ngừa việc phải dừng thiết bị phản ứng, làm giảm (hoặc ngăn ngừa) sự kết tụ hạt, và đảm bảo tính liên tục của quy trình polyme hóa.

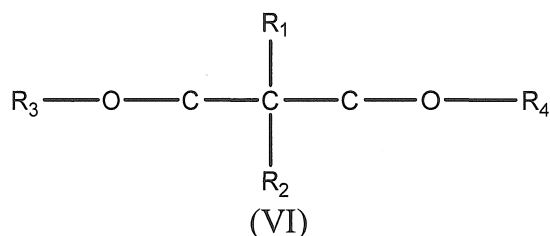
Chất giới hạn hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), diol este, và hỗn hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là este của axit mono-hoặc poly-carboxylic béo hoặc thơm. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các este của axit monocarboxylic thích hợp bao gồm etyl và metyl benzoat, etyl p-metoxybenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, 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.

Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các este của axit polycarboxylic thích 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-etylđexyl phtalat, dietyl terephtalat, dioctyl terephtalat, và bis[4-(vinyloxy)butyl]terephtalat.

Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo có 4 đến 30 nguyên tử cacbon, có thể là mono- hoặc poly- (hai hoặc nhiều) este, có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể là bão hoà hoặc không bão hoà, và hỗn hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo có 4 đến 30 nguyên tử cacbon cũng có thể được thể bằng một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15 hoặc 16 chứa các phân tử thế. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về các este axit béo có 4 đến 30 nguyên tử cacbon thích hợp bao gồm các este alkyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon của axit monocarboxylic béo có 3 đến 30 nguyên tử cacbon, các este alkyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon của axit monocarboxylic béo có 8 đến 20 nguyên tử cacbon, mono- và dieste alkyl có 1 đến 4 nguyên tử cacbon của axit monocarboxylic và các axit đicarboxylic béo có 4 đến 20

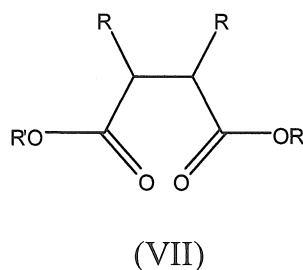
nguyên tử cacbon, các este alkyl có 1 đến 4 nguyên tử cacbon của axit monocarboxylic và axit dicarboxylic béo có 8 đến 20 nguyên tử cacbon, và các dẫn xuất mono- hoặc polycarboxylat có 4 đến 20 nguyên tử cacbon của các ete C₂₋₁₀₀ (poly)glycol hoặc C₂₋₁₀₀ (poly)glycol. Theo phương án tiếp theo, este axit béo của axit béo có 4 đến 30 nguyên tử cacbon có thể là laurat, myristat, panmitat, stearat, oleat, sebacat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc điaxetat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đimyristat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-laurat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-oleat, glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri-este của axit carboxylic béo có 4 đến 20 nguyên tử cacbon, và hỗn hợp của chúng. Theo phương án tiếp theo, este béo có 4 đến 30 nguyên tử cacbon là isopropyl myristat hoặc đi-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, chất giới hạn hoạt tính bao gồm diete. Diete có thể là hợp chất 1,3-diete có công thức cấu trúc (VI):



trong đó R₁ đến R₄ độc lập với nhau là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có tới 20 nguyên tử cacbon, có thể tùy ý chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, và R₁ và R₂ có thể là nguyên tử hydro. Dialkylete có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và có thể bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau: các nhóm alkyl, xyclobéo, aryl, alkylaryl hoặc arylalkyl có 1 đến 18 nguyên tử cacbon, và hydro. R₁ và R₂ có thể được liên kết để tạo ra cấu trúc mạch vòng, như xyclopentadien hoặc floren.

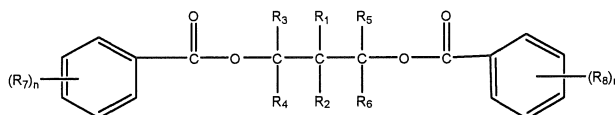
Theo một phương án, chất giới hạn hoạt tính bao gồm hợp phần succinat có công thức cấu trúc (VII):



trong đó R và R' có thể là giống nhau hoặc khác nhau, R và/hoặc R' bao gồm

một hoặc nhiều trong số các nhóm sau: hydro, nhóm alkyl, alkenyl, xycloalkyl, aryl, arylalkyl hoặc alkylaryl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa các nguyên tử khác loại. Một hoặc nhiều cấu trúc vòng có thể được tạo thành qua một hoặc cả hai nguyên tử cacbon ở vị trí 2 và 3.

Theo một phương án, chất giới hạn hoạt tính bao gồm diol este có công thức cấu trúc (VIII):



(VIII)

trong đó n là số nguyên từ 1 tới 5. R₁ và R₂, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và có thể được chọn từ hydro, nhóm metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, alyl, phenyl, hoặc halophenyl. R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, và R₈ có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và có thể được chọn từ hydro, halogen, hydrocarbonyl được thế, hoặc không được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các nhóm R₁-R₆ có thể tùy ý 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. R₇ và R₈, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và có thể được liên kết với nguyên tử cacbon bất kỳ ở vị trí 2, 3, 4, 5, và 6 hoặc trên vòng phenyl.

Hợp phần chất cho điện tử bên ngoài có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng một cách riêng rẽ hoặc hai hoặc nhiều hợp phần này có thể có thể được trộn cùng với nhau trước và sau đó được bổ sung vào thiết bị phản ứng dưới dạng hỗn hợp. Trong hỗn hợp này, nhiều chất kiểm soát độ chọn lọc hoặc nhiều chất giới hạn hoạt tính có thể được sử dụng. Theo một phương án, hỗn hợp này gồm đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, điiisopropylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimetoxyasilan và poly(etylen glycol) laurat, đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat và poly(etylen glycol) dioleat, metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat, dimetylđimetoxyasilan và metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat, điiisopropylđimetoxyasilan và n-

propyltriethoxysilan và isopropyl myristat, và đixyclopentylđimethoxysilan và tetraethoxysilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimethoxysilan và diisopropylđimethoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat, và hỗn hợp của chúng.

M-EEP, khi được bổ sung một cách riêng rẽ hoặc được trộn trước, có thể được bổ sung ở điểm bất kỳ trong thiết bị phản ứng, mặc dù ALA cần có mặt trong các vùng được xem là có nguy cơ kết tụ cao, như các vùng có mức duy trì chất rắn cao nhất, FBD cao nhất và/hoặc tốc độ chất khí thấp nhất.

Hỗn hợp chất xúc tác này bao gồm chất đồng xúc tác. Chất đồng xúc tác để sử dụng cùng với hỗn hợp chất tiền xúc tác Ziegler-Natta nêu trên có thể là hỗn hợp chứa nhôm. Ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế về hỗn hợp chứa nhôm thích hợp bao gồm các hợp chất hữu cơ nhôm, như các hợp chất trialkylnhôm, dialkylnhôm hydrua, alkylnhôm dihydrua, dialkylnhôm halogenua, alkylnhômđihalogenua, dialkylnhôm alkoxit, và alkylnhôm dialkoxit chứa từ 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 trialkylnhôm có 1 đến 4 nguyên tử cacbon, như trietyl nhôm (TEA). Hỗn hợp chất xúc tác bao gồm tỷ lệ mol giữa Al và (SCA + ALA) nằm trong khoảng 0,5-25:1, hoặc 1,0-20:1, hoặc 1,5-15:1, hoặc nhỏ hơn khoảng 6,0, hoặc nhỏ hơn khoảng 5, hoặc nhỏ hơn 4,5. Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa Al và (SCA + ALA) nằm trong khoảng 0,5-4,0:1. Tỷ lệ mol giữa SCA và ALA nằm trong khoảng 0,01-20:1, 0,10-5,00:1, 0,43-2,33:1, hoặc 0,54-1,85:1, hoặc 0,67-1,5:1.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau là các ví dụ về phản ứng polyme hóa có thể được tiến hành trong thiết bị phản ứng hai chế độ tương tự với các thiết bị đã được mô tả trên Hình 1 của US 6818187, trong đó phần bên trên được vận hành theo chế độ tăng sôi nhanh loãng, và phần bên dưới được vận hành theo chế độ tăng di động chặt. Cả hai phần của thiết bị phản ứng đều vận hành với cùng một hỗn hợp chất khí và áp suất như nhau. Sản phẩm homopolyme polypropylen hoặc sản phẩm copolyme propylen-etylen ngẫu nhiên được tạo ra với sự có mặt của hydro làm chất điều chỉnh trọng lượng phân tử.

Ví dụ	Ví dụ so sánh A	Ví dụ so sánh B	A	B
Chất xúc tác	Z-N (xem ví dụ 1 trong US 6,825,146)			
Chất cho	DCPDMS (dicyclopentylđimetoxyxilan) (còn được gọi là “Chất cho D”)	95 %mol DBS (đi-n-butyl sebacat) + 5 %mol “C Chất cho” (metylcyclohexylđimetoxyxilan)		
Sản phẩm	Homo Polypropylen	Copolyme ngẫu nhiên propylen-etylen	Homo Polypropylen	Copolyme ngẫu nhiên propylen-etylen
Cỡ hạt trung bình (mm)	2	2	2	2
Mật độ thể tích hạt lỏng (Kg/m ³)	415	432	415	430
Áp suất tổng trung bình trong thiết bị phản ứng (Pa-gauge)	3,24x10 ⁶	3,10x10 ⁶	3,38x10 ⁶	3,24x10 ⁶
Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng được kiểm soát (°C)	72	65	72	65
Hỗn hợp khí (%mol)				
propylen	77,23	66,13	77,1	65,8
hydro	0,31	0,26	0,31	0,26
propan	9,61	13,51	9,5	12,61
nitơ	12,85	19,08	13,09	20,31
etylen	0	1,01	0	1,01
Tỷ trọng của chất khí (Kg/m ³)	67,39	61,10	67,13	60,04
Độ nhớt của chất khí (Pa-s)	1,27x10 ⁻⁵	1,26x10 ⁻⁵	1,27x10 ⁻⁵	1,26x10 ⁻⁵
Umf (tốc độ tạo tầng sôi tối	0,035	0,037	0,035	0,038

thiếu, m/giây)	Tầng sôi nhanh	Tầng sôi nhanh	Tầng sôi nhanh	Tầng sôi nhanh
Chế độ dòng chảy trong phần bên trên				
Phần bên dưới				
Chế độ dòng chảy	Tầng di động chặt	Tầng di động chặt	Tầng di động chặt	Tầng di động chặt
Tốc độ chất khí bề mặt trung bình (m/giây)	0,13	0,15	0,13	0,15
Mật độ thể tích tầng (FBD) (Kg/m ³)	376	392	376	390
Vận tốc/Umf	3,7	4,1	3,7	4,0
Tính năng vận hành của thiết bị phản ứng	Tạo kết tụ polyme nghiêm trọng tụ ở phần bên dưới trong vài giờ; thiết bị phản ứng sẽ cần phải dừng để làm sạch	Tạo kết tụ polyme nghiêm trọng tụ ở phần bên dưới trong vài giờ; thiết bị phản ứng sẽ cần phải dừng để làm sạch	Tạo kết tụ polyme nghiêm trọng tụ ở phần bên dưới trong vài giờ; thiết bị phản ứng sẽ cần phải dừng để làm sạch	Không có vấn đề về vận hành, thiết bị phản ứng sẽ vận hành liên tục trong vài ngày

Có thể thấy được từ các ví dụ so sánh A&B rằng phần thiết bị phản ứng có chế độ dòng chảy tầng di động chặt chẽ bị kết tụ với “chất cho D” thường sử dụng. Điều này liên quan tới bản chất của phản ứng polyme hóa tỏa nhiệt, chuyển động rất không đáng kể trong số các hạt polyme và khả năng truyền nhiệt hạt-đến-tầng tương đối thấp trong chế độ không phải tầng sôi pha đặc như vậy. Khi “chất cho D” được thay bằng hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài theo sáng chế, sự kết tụ hạt được ngăn ngừa đối với cả quy trình sản xuất sản phẩm homo propypropylen (Ví dụ A) và sản phẩm copolyme ngẫu nhiên propylen-etylen (Ví dụ B). Do đó, đạt được sự vận hành liên tục không trục trặc của hệ thống thiết bị phản ứng.

1. Các phương án sau được coi là thuộc phạm vi của sáng chế, và nộp đơn bảo lưu quyền sửa đổi các điểm yêu cầu bảo hộ hoặc nộp một hoặc nhiều đơn bổ sung để yêu cầu bảo hộ cụ thể từng phương án bất kỳ trong số các phương án này mà chưa được trích dẫn trong bộ yêu cầu bảo hộ này: Quy trình sản xuất polypropylen hoặc copolyme propylen bao gồm các bước:

a) polyme hóa propylen trong thiết bị phản ứng có hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy khác nhau;

b) bổ sung hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài vào thiết bị phản ứng, trong đó hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài này chứa ít nhất một chất kiểm soát độ chọn lọc và ít nhất một chất giới hạn hoạt tính.

2. Quy trình theo phương án 1, trong đó chất giới hạn hoạt tính là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), diol este, hoặc hỗn hợp của chúng.

3. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó chất giới hạn hoạt tính được chọn từ nhóm bao gồm benzoat, este của axit béo có 4 đến 30 nguyên tử cacbon và hỗn hợp của chúng.

4. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó chất giới hạn hoạt tính được chọn từ laurat, myristat, panmitat, stearat, oleat hoặc hỗn hợp của chúng.

5. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó chất kiểm soát độ chọn lọc được chọn từ nhóm bao gồm alkoxysilan, amin, ete, carboxylat, keton, amit, carbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, sulfoxit, và hỗn

hợp của chúng.

6. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó chất kiểm soát độ chọn lọc có công thức $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$, trong đó R là C_{3-12} xycloalkyl, C_{3-12} alkyl mạch nhánh, hoặc nhóm amin mạch vòng hoặc không vòng có từ 3 đến 13 nguyên tử cacbon, R' là C_{1-4} alkyl, và m bằng 0, 1, hoặc 2.

7. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó chất kiểm soát độ chọn lọc được chọn từ đixyclopentylđimetoxyasilan, di-tert-butylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđimetoxyasilan, metylxyclohexyldietoxyasilan, etylxyclohexylđimetoxyasilan, điphenylđimetoxyasilan, điiisopropylđimetoxyasilan, di-n-propylđimetoxyasilan, điiisobutylđimetoxyasilan, điiisobutyldietoxyasilan, isobutylisopropylđimetoxyasilan, di-n-butylđimetoxyasilan, xyclopentyltrimetoxyasilan, isopropyltrimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, n-propyltriethoxyasilan, etyltriethoxyasilan, tetrametoxyasilan, tetraethoxyasilan, diethylaminotriethoxyasilan, xyclopentylpyrrolidinđimetoxyasilan, bis(pyrrolidino)đimetoxyasilan, bis(perhydroisoquinolino)đimetoxyasilan, và đimetylđimetoxyasilan.

8. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài được chọn từ nhóm bao gồm: đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat; điiisopropylđimetoxyasilan và isopropyl myristat; đixyclopentylđimetoxyasilan và poly(etylen glycol) laurat; đixyclopentylđimetoxyasilan, isopropyl myristat và poly(etylen glycol) dioleate; metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat; n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat; đimetylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat; đixyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat; điiisopropylđimetoxyasilan, n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat; đixyclopentylđimetoxyasilan, tetraethoxyasilan và isopropyl myristat; đixyclopentylđimetoxyasilan, điiisopropylđimetoxyasilan, n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat; và hỗn hợp của chúng.

9. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm ba chất cho điện tử khác nhau hoặc nhiều hơn.

10. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó thiết bị

phản ứng có hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy được chọn từ nhóm bao gồm chế độ tầng sôi đồng nhất, tầng sôi sủi bọt, tầng sôi chảy rối, tầng sôi nhanh, tầng phun trào, tầng sôi phun trào, tầng vận chuyển bằng khí nén (pha đặc và pha loãng), tầng chặt (tầng cố định), chặt (hoặc cố định) tầng di động và các hệ thống có nhiều kiểu dòng chảy trong một vùng polyme hóa duy nhất.

11. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy có mức duy trì thể tích chất rắn lớn hơn 15%.

12. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy có tốc độ chất khí bề mặt nhỏ hơn 23 lần so với tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu.

13. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó hệ thống thiết bị phản ứng tạo ra homopolyme polypropylen.

14. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó hệ thống thiết bị phản ứng tạo ra copolyme etylen-propylen.

15. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó hệ thống thiết bị phản ứng tạo ra copolyme buten-propylen.

16. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó hệ thống thiết bị phản ứng tạo ra terpolyme etylen-buten-propylen.

17. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một phần trong hệ thống thiết bị phản ứng vận hành theo kiểu ngưng tụ.

18. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó chất kiểm soát độ chọn lọc và chất giới hạn hoạt tính được bổ sung vào thiết bị phản ứng một cách riêng rẽ.

19. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó tất cả các chất cho điện tử bên ngoài được trộn cùng với nhau trước khi bổ sung vào thiết bị phản ứng.

20. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó hệ chất xúc tác bao gồm chất đồng xúc tác chứa nhôm và trong đó tỷ lệ mol giữa nhôm và hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4,0:1.

21. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một chế độ dòng chảy có tốc độ chất khí bề mặt nhỏ hơn 20 lần tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu.
22. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một dòng có tốc độ chất khí bề mặt nhỏ hơn 15 lần tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu.
23. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy có mức duy trì thể tích chất rắn lớn hơn 18%.
24. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy có mức duy trì thể tích chất rắn lớn hơn 21%.
25. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy có mật độ thể tích tầng sôi lớn hơn 8 lb/ft^3 ($128,148 \text{ Kg/m}^3$).
26. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy có mật độ thể tích tầng sôi lớn hơn 10 lb/ft^3 ($160,185 \text{ Kg/m}^3$).
27. Quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy có mật độ thể tích tầng sôi lớn hơn 12 lb/ft^3 ($192,222 \text{ Kg/m}^3$).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất polypropylen bao gồm các bước:

a) polyme hóa propylen trong hệ thống thiết bị phản ứng có hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy khác nhau trong đó ít nhất là một trong số các chế độ dòng chảy có mức duy trì thể tích chất rắn lớn hơn 15%;

b) bổ sung hệ chất xúc tác bao gồm hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài vào thiết bị phản ứng, trong đó hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài này chứa ít nhất một chất kiểm soát độ chọn lọc và ít nhất một chất giới hạn hoạt tính;

trong đó hệ chất xúc tác còn bao gồm chất đồng xúc tác chứa nhôm và tỷ lệ mol giữa nhôm và hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4,0:1.

2. Quy trình sản xuất copolyme propylen hoặc terpolyme bao gồm các bước:

a) polyme hóa propylen và ít nhất một comonome trong hệ thống phản ứng có hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy khác nhau trong đó ít nhất là một trong số các chế độ dòng chảy có mức duy trì thể tích chất rắn lớn hơn 15%;

b) bổ sung hệ chất xúc tác bao gồm hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài vào thiết bị phản ứng, trong đó hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài này chứa ít nhất một chất kiểm soát độ chọn lọc và ít nhất một chất giới hạn hoạt tính;

trong đó hệ chất xúc tác còn bao gồm chất đồng xúc tác chứa nhôm và tỷ lệ mol giữa nhôm và hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4,0:1.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất giới hạn hoạt tính là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), diol este, hoặc hỗn hợp của chúng.

4. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất giới hạn hoạt tính được chọn từ nhóm bao gồm benzoat, este của axit béo có 4 đến 30 nguyên tử cacbon và hỗn hợp của chúng.

5. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất giới hạn hoạt tính được chọn từ nhóm bao gồm laurat, myristat, panmitat, stearat, oleat hoặc hỗn hợp của chúng.

6. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất kiểm soát độ chọn lọc được chọn từ nhóm bao gồm alkoxysilan, amin, ete, carboxylat, keton, amit, carbamat, phosphin,

phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, sulfoxit, và hỗn hợp của chúng.

7. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất kiểm soát độ chọn lọc có công thức $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$, trong đó R là C_{3-12} xycloalkyl, C_{3-12} alkyl mạch nhánh, hoặc nhóm amin mạch vòng hoặc không phải mạch vòng có 3 đến 12 nguyên tử cacbon, R' là C_{1-4} alkyl, và m bằng 0, 1, hoặc 2.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó chất kiểm soát độ chọn lọc được chọn từ nhóm bao gồm đixyclopentylđimetoxyasilan, di-tert-butylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđimetoxyasilan, metylxyclohexyldietoxyasilan, etylxyclohexylđimetoxyasilan, diphenylđimetoxyasilan, diisopropylđimetoxyasilan, di-n-propylđimetoxyasilan, diisobutylđimetoxyasilan, diisobutyldietoxyasilan, isobutylisopropylđimetoxyasilan, di-n-butylđimetoxyasilan, xyclopentyltrimetoxyasilan, isopropyltrimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan, etyltrietoxyasilan, tetrametoxyasilan, tetraetoxysilan, dietylaminotrietoxysilan, xyclopentylpyrolidinđimetoxyasilan, bis(pyrolidin)đimetoxyasilan, bis(perhydroisoquinolino)đimetoxyasilan, và dimetylđimetoxyasilan.

9. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài được chọn từ nhóm bao gồm: đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat; diisopropylđimetoxyasilan và isopropyl myristat; đixyclopentylđimetoxyasilan và poly(etylen glycol) laurat; đixyclopentylđimetoxyasilan, isopropyl myristat và poly(etylen glycol) đioleat; metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat; n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat; dimetylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat; đixyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltrietoxyasilan và isopropyl myristat; diisopropylđimetoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan và isopropyl myristat; đixyclopentylđimetoxyasilan, tetraetoxysilan và isopropyl myristat; đixyclopentylđimetoxyasilan, diisopropylđimetoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan và isopropyl myristat; và hỗn hợp của chúng.

10. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm ba hoặc nhiều chất cho điện tử khác nhau.

11. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hệ thống thiết bị phản ứng có hai hoặc nhiều chế độ dòng chảy được chọn từ nhóm bao gồm các chế độ tầng sôi đồng nhất,

tầng sôi sủi bọt, tầng sôi chảy rối, tầng sôi nhanh, tầng phun trào, tầng sôi phun trào, tầng vận chuyển bằng khí nén (pha đặc và pha loãng), tầng chặt (tầng cố định), tầng di động chặt (hoặc cố định) và các hệ thống thiết bị có nhiều kiểu dòng chảy trong một vùng polyme hóa.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó hệ thống thiết bị phản ứng vận hành theo hai chế độ dòng chảy; một chế độ là tầng sôi nhanh, còn chế độ kia là tầng di động chặt.

13. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy có tốc độ khí bề mặt nhỏ hơn 23 lần so với tốc độ tạo tầng sôi tối thiểu.

14. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hệ thống thiết bị phản ứng tạo ra homopolyme polypropylen.

15. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hệ thống thiết bị phản ứng tạo ra copolyme etylen-propylen, copolyme buten-propylen hoặc terpolyme etylen-buten-propylen.

16. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ít nhất một phần trong hệ thống thiết bị phản ứng hoạt động theo kiểu ngưng tụ.

17. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất kiểm soát độ chọn lọc và chất giới hạn hoạt tính được bổ sung vào thiết bị phản ứng một cách riêng rẽ.

18. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tất cả các chất cho điện tử bên ngoài trong hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài được trộn với nhau trước khi bổ sung vào thiết bị phản ứng.

19. Quy trình theo điểm 11, trong đó ít nhất một trong số các chế độ dòng chảy có mật độ thể tích tầng sôi lớn hơn 8 lb/ft^3 ($128,148 \text{ Kg/m}^3$).