



(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)



1-0029689

(51)⁷ C08F 10/06; C08F 4/64; C08F 110/06

(13) B

(21) 1-2016-01991

(22) 14/11/2014

(86) PCT/US2014/065749 14/11/2014

(87) WO 2015/073855 21/05/2015

(30) 61/904,654 15/11/2013 US

(45) 25/10/2021 403

(43) 26/09/2016 342A

(73) W.R. Grace & Co.-Conn. (US)

7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, USA

(72) John KAARTO (CA); Jan W. VAN EGMOND (NL); Chalres D. LESTER (US).

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

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT POLYME NỀN PROPYLEN

(57) Sáng chế cung cấp quy trình sản xuất polyme nền propylen. Quy trình bao gồm bước cho tiếp xúc, trong các điều kiện trùng hợp trong lò phản ứng trùng hợp pha khí, monome propylen và tùy chọn một hoặc nhiều comonome với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta. Quy trình bao gồm việc duy trì nhiệt độ của vùng phản ứng của lò phản ứng ở nhiệt độ từ cao hơn 72°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C, và tạo polyme nền propylen có khối lượng phân tử (M_w) lớn hơn 100.000 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20. Polyme nền propylen thu được rất hữu ích trong các ứng dụng sợi.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất polyme nền propylen với M_w lớn hơn 100.000 và tỷ lệ M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyme tổng hợp tồn tại dưới dạng phân bố độ dài mạch và phân bố khối lượng phân tử. Các phân bố này thường có đặc trưng về khối lượng phân tử trung bình số (M_n) và khối lượng phân tử trung bình khối (M_w). Khối lượng phân tử trung bình Z (M_z) và khối lượng phân tử trung bình Z+1 (M_{z+1}) là các chỉ số của phần khối lượng phân tử cao (MW cao) có mặt trong polyme.

Được biết, phần MW cao có thể ảnh hưởng đến quy trình chế tạo hạ nguồn đối với polyme đã cho. Ví dụ, phần MW cao trong polypropylen là vấn đề nan giải trong quá trình kéo sợi. Kéo sợi đòi hỏi các phân tử polypropylen được tháo ra nhanh chóng và trong khoảng cách rất ngắn (từ khuôn kéo sợi đến trục kéo). Tuy nhiên, sự có mặt của mạch phân tử dài (tức là phần MW cao) trong polypropylen làm tăng nguy cơ đứt gãy sợi trong khi kéo. Sự đứt gãy sợi trong khi kéo sẽ gây thiệt hại vì nó làm dừng việc sản xuất sợi, đòi hỏi nhân lực để khắc phục sự cố, và giảm hiệu quả sản xuất.

Chuyên gia trong ngành nhận thấy được nhu cầu đối với polyme nền propylen với khối lượng phần MW cao bị giảm, và cụ thể đối với sợi cải tiến và sản xuất sợi cải tiến. Phần MW cao giảm cũng quan trọng đối với việc sản xuất polyme nền propylen được giảm độ nhớt để kéo sợi tốc độ cao. Mặc dù sự đứt mạch peroxit làm giảm M_w và thu hẹp sự phân bố khối lượng phân tử, có thể thấy rằng hiệu suất kéo sợi của sản phẩm được giảm độ nhớt phụ thuộc vào sự vắng mặt của các loại MW cao trong polyme trước khi làm giảm độ nhớt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất polyme nền propylen với M_w lớn hơn 100.000 và tỷ lệ M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20. Polyme nền propylen với M_w lớn hơn 100.000 và tỷ lệ M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20 có thể là sợi được kéo với tốc độ cao hơn, đồng thời giảm nguy cơ đứt gãy sợi so với polyme nền propylen thông thường. Polyme-nền propylen có thể được giảm độ nhớt trước khi kéo sợi.

Theo một phương án, quy trình sản xuất polyme nền propylen được cung cấp và bao gồm việc cho monome propylen và có thể một hoặc nhiều comonome tiếp xúc với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta trong các điều kiện trùng hợp trong lò phản ứng trùng hợp pha khí. Quy trình bao gồm việc duy trì nhiệt độ của vùng phản ứng của lò phản ứng ở nhiệt độ từ cao hơn 72°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C, tốt hơn là từ cao hơn hoặc bằng 75°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C, và tạo polyme nền propylen có khối lượng phân tử (M_w) lớn hơn 100.000 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20.

Ưu điểm của sáng chế là cung cấp polyme nền propylen giúp cải thiện việc sản xuất sợi bằng cách làm cho tốc độ kéo sợi cao hơn so với kéo sợi polyme nền propylen thông thường.

Ưu điểm của sáng chế là cung cấp polyme nền propylen làm giảm nguy cơ đứt gãy sợi trong khi kéo sợi.

Mô tả chi tiết các phương án thực hiện sáng chế

Quy trình

Sáng chế cung cấp quy trình sản xuất polyme nền propylen. Quy trình bao gồm bước tiếp xúc, trong lò phản ứng trùng hợp pha khí, giữa monome propylen và có thể một hoặc nhiều comonome với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta. Quy trình bao gồm việc duy trì nhiệt độ của vùng phản ứng của phản ứng ở nhiệt độ từ cao hơn 72°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C, tốt hơn là từ cao hơn hoặc bằng 75°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C. Quy trình bao gồm việc tạo polyme nền propylen có khối lượng phân tử (M_w) lớn hơn 100.000 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20.

Quy trình được thực hiện trong lò phản ứng trùng hợp pha khí. Trong bản mô tả này, "trùng hợp pha khí" (hoặc "các điều kiện 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 chế phẩm xúc tác xuyên suốt tầng sôi chứa các hạt polyme được duy trì trong trạng thái lỏng hóa bởi chất làm lỏng. Sự tiếp xúc giữa monome propylen và chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta xảy ra trong vùng phản ứng của lò phản ứng.

Theo một phương án, lò phản ứng trùng hợp pha khí là lò phản ứng trùng hợp tầng sôi pha khí. "Sự 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 tầng sôi pha khí thông thường (hoặc lò phản ứng pha khí) bao gồm thùng (tức là lò phản ứng), tầng sôi, bộ phận phân phối, đường ống nạp và đường ống xả, hệ thống ống, 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 đi qua xuyên suốt lò phản ứng trùng hợp pha khí với vận tốc đủ để duy trì tầng các hạt rắn ở trạng thái huyền phù. Dòng khí chứa monome khí chưa phản ứng được liên tục rút ra khỏi lò phản ứng, bị nén, làm lạnh và tái tuần hoàn vào lò phản ứng. Sản phẩm được rút ra khỏi lò phản ứng và monome mới chế được bổ sung vào dòng tuần hoàn.

Theo một phương án, chất làm lỏng bao gồm khí monome của propylen và ít nhất một khí khác như olefin và/hoặc khí mang như hydro hoặc nitơ.

Nhiều thông số hoạt động được kiểm soát và điều khiển trong quá trình trùng hợp pha khí. Một thông số là mật độ khối tầng sôi. "Mật độ khối tầng sôi" (hoặc "FBD") là khối lượng của chất rắn (tức là hạt polyme) trên thể tích đơn vị trong tầng sôi. FBD là trị số trung bình có thể lớn hơn hoặc nhỏ hơn mật độ khối được định vị tại điểm bất kỳ trong phần lò phản ứng cố định. FBD là chỉ số trực tiếp cho biết sức khỏe vận hành của lò phản ứng pha khí. Các thay đổi ngoài dự kiến trong FBD thường biểu thị lò phản ứng đang gặp vấn đề. FBD có thể bao gồm mật độ khối tầng sôi trên (UFBD) và mật độ khối tầng sôi dưới (LFBD).

Theo một phương án, lò phản ứng trùng hợp tầng sôi pha khí là lò phản ứng quy mô thương mại. "Lò phản ứng quy mô thương mại" là lò phản ứng trùng hợp có khả năng sản xuất polyme nền propylen 40 nghìn tấn một năm (KTA) hoặc lớn hơn 5 tấn/giờ. Ví dụ không giới hạn về lò phản ứng trùng hợp pha khí quy mô thương mại là lò phản ứng UNIPOL™ PP.

Chế phẩm xúc tác được cấp vào phần phía dưới của lò phản ứng. Phản ứng xảy ra sau khi có sự tiếp xúc giữa chế phẩm xúc tác và chất làm lỏng làm sản sinh ra các hạt

polyme đang hình thành. Chất làm lỏng chuyển động lên phía trên xuyên suốt tầng sôi, cung cấp chất truyền nhiệt và làm lỏng hóa. Lò phản ứng bao gồm phần mở rộng nằm phía trên vùng phản ứng. Trong phần mở rộng, các hạt có vận tốc cuối cao hơn vận tốc của chất làm lỏng sẽ rời khỏi dòng chất làm lỏng. Sau khi rời khỏi lò phản ứng, chất làm lỏng sẽ đi qua máy nén và một hoặc nhiều bộ trao đổi nhiệt để loại bỏ nhiệt của quá trình trùng hợp trước khi được tái đưa vào phần phản ứng của lò phản ứng. Chất làm lỏng có thể chứa hoặc không chứa một lượng chất lỏng sau khi được làm lạnh và ngưng tụ.

Chế phẩm xúc tác bao gồm tiền chất xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta, chất đồng xúc tác và hỗn hợp chất cho electron bên ngoài (MEED). Tiền chất xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta bao gồm sự kết hợp của gốc magie, gốc titan và chất cho electron bên trong. Chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp được sản xuất bằng quy trình halogen hóa chuyển hóa tiền chất của tiền chất xúc tác trùng hợp và chất cho electron bên trong thành hỗn hợp gốc magie và titan, mà chất cho electron bên trong được hợp nhất vào đó. Tiền chất của tiền chất xúc tác trùng hợp từ chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp được tạo có thể là tiền chất gốc magie, tiền chất titan/magie hỗn hợp, hoặc tiền chất magie clorua chứa benzoat.

Theo một phương án, gốc magie là magie halogenua. Theo một phương án khác, magie halogenua là magie clorua hoặc phức rượu magie clorua.

Theo một phương án, gốc titan là titan halogenua như titan clorua. Theo một phương án khác, gốc titan là titan tetracolorua.

"Chất cho electron bên trong" là hợp chất được bổ sung trong khi hình thành chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp, hợp chất này cho một cặp electron cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp tạo được. Chất cho electron bên trong là diete, succinat, 1,3-điol dieste, hoặc hợp chất gốc phtalat được chọn từ este có chứa diakyl C_{1-4} của axit phtalic hoặc axit tereptalic, phtaloyl điclorua, anhydrit phtalic, và dẫn xuất ete (poly)alkyl C_{1-4} của chúng.

Theo một phương án, chất cho electron bên trong là hợp chất gốc phtalat. Theo phương án khác, chất cho electron bên trong là diisobutyl phtalat hoặc di-n-butyl phtalat.

Không bị hạn chế bởi học thuyết cụ thể nào, người ta tin rằng trong quá trình hình thành tiền chất xúc tác trùng hợp (bằng cách halogen hóa tiền chất của tiền chất xúc tác trùng hợp), chất cho electron bên trong (1) điều chỉnh vị trí của titan trên nền mang gốc magie, (2) hỗ trợ việc chuyển hóa các gốc magie và titan thành các

halogenua tương ứng và (3) điều chỉnh kích cỡ tinh thể của nền mang halogenua magie trong quá trình chuyển hóa. Do đó, việc cung cấp chất cho electron bên trong sẽ tạo ra chế phẩm tiền chất xúc tác trùng hợp có tính chọn lọc lập thể được tăng cường.

Chế phẩm xúc tác bao gồm chất đồng xúc tác. Chất đồng xúc tác là hợp chất organoaluminum, như hợp chất trialkylaluminum-, dialkylaluminum hydride-, alkylaluminum dihydride-, dialkylaluminum halide-, alkylaluminumdihalide-, dialkylaluminum alkoxide-, và alkylaluminum dialkoxide- chứa 1-10, tốt nhất là 1-6 nguyên tử cacbon trong mỗi nhóm alkyl hoặc alkoxit. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất trialkylaluminum C₁₋₄, như triethylaluminum (TEA).

Monome propylen và một hoặc nhiều comonome olefin tùy chọn được đưa vào lò phản ứng trùng hợp pha khí để tiếp xúc và phản ứng với chế phẩm xúc tác và để tạo thành polyme nền propylen, hoặc tầng sôi chứa các hạt polyme nền propylen. Các ví dụ không giới hạn về comonome olefin thích hợp bao gồm etylen, α -olefin C₄₋₂₀, như α -olefin C₄₋₁₂ như 1 buten, 1-penten, 1 hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-đexen, 1-đodexen và tương tự; diolefin C₄₋₂₀, như 1,3-butadien, 1,3-pentadien, norbornadien, 5-etyliden-2-norbornen (ENB) và dicyclopentadien; các hợp chất thơm vinyl C₈₋₄₀ bao gồm styren, o-, m-, và p-metylstyren, divinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaphthalen; và các hợp chất thơm vinyl C₈₋₄₀ thế halogen như chlorostyren và fluorostyren.

Chế phẩm xúc tác bao gồm hỗn hợp chất cho electron bên ngoài (MEED) bao gồm một hoặc nhiều chất điều khiển tính chọn lọc (SCA) và một hoặc nhiều chất hạn chế hoạt tính (ALA). SCA là alkoxysilan có công thức chung: SiR_m(OR')_{4-m} (I) trong đó R một cách độc lập trong mỗi trường hợp là hydro hoặc hydrocarbyl hoặc là nhóm amin, tùy chọn có thể được thay thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, R chứa đến 20 nguyên tử không tính hydro và halogen, R' là nhóm alkyl C₁₋₂₀, và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo một phương án, R là aryl, alkyl hoặc aralkyl C₆₋₁₂, xycloallyl C₃₋₁₂, alkyl mạch nhánh C₃₋₁₂, hoặc nhóm amin vòng C₃₋₁₂, R' là alyl C₁₋₄, và m bằng 1 hoặc 2.

Các ví dụ không giới hạn về chế phẩm alkoxysilan bao gồm

dicyclopentyl dimethoxysilan,	di-tert-butyl dimethoxysilan,	
methylxyclohexyl dimethoxysilan,	methylxyclohexyl diethoxysilan,	di-n-butyl dimethoxysilan,
ethylxyclohexyl dimethoxysilan,	diphenyl dimethoxysilan,	
diisopropyl dimethoxysilan,	di-n-propyl dimethoxysilan,	diisobutyl dimethoxysilan,

diisobutyldiethoxysilan, di-n-butyldimethoxysilan, xyclopentyltrimethoxysilan,
 isopropyltrimethoxysilan, n-propyltrimethoxysilan, n-propyltriethoxysilan,
 etyltriethoxysilan, tetramethoxysilan, tetraethoxysilan,
 xyclopentylpyrrolidinodimethoxysilan, bis(pyrrolidino)dimethoxysilan,
 bis(perhydroisoquinolino)dimethoxysilan, và dimetyldimethoxysilan.

Theo một phương án, SCA được chọn từ dixyclopentyltrimethoxysilan, methylxyclohexyldimethoxysilan, và n-propyltrimethoxysilan và các kết hợp của chúng.

Theo một phương án, SCA là n-propyltrimethoxysilan.

MEED bao gồm một hoặc nhiều chất hạn chế hoạt tính. Trong bản mô tả này, "chất hạn chế hoạt tính" ("ALA") là chất làm giảm hoạt tính của chất xúc tác ở nhiệt độ tăng cao (tức là, nhiệt độ cao hơn khoảng 85°C). Chất ALA hạn chế hoặc ngăn chặn xảy ra xáo trộn trong lò phản ứng trùng hợp và đảm bảo quá trình trùng hợp diễn ra liên tục. Thông thường, hoạt tính của chất xúc tác Ziegler-Natta tăng khi nhiệt độ lò phản ứng tăng. Chất xúc tác Ziegler-Natta cũng thường duy trì hoạt tính cao ở nhiệt độ gần với nhiệt độ nóng chảy của polyme được tạo. Nhiệt tạo ra từ phản ứng trùng hợp phát nhiệt có thể khiến cho các hạt polyme tạo thành các khối kết tụ và cuối cùng có thể dẫn tới sự gián đoạn trong quy trình sản xuất polyme. ALA làm giảm hoạt tính của chất xúc tác ở nhiệt độ tăng cao, bằng cách này ngăn chặn xảy ra xáo trộn trong lò phản ứng trùng hợp, làm giảm (hoặc ngăn chặn) sự kết tụ các hạt, và đảm bảo quá trình trùng hợp diễn ra liên tục.

ALA là este của axit carboxylic béo. Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo C₄-C₃₀, có thể là este mono- hoặc poly- (hai hoặc nhiều), có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể là bão hòa hoặc chưa bão hòa, và kết hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo C₄-C₃₀ 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 có chứa alkyl C₁₋₂₀ của axit monocarboxylic béo C₄₋₃₀, este có chứa alkyl C₁₋₂₀ của axit monocarboxylic béo C₈₋₂₀, mono- và dieste chứa alyl C₁₋₄ của axit monocarboxylic và axit dicarboxylic béo C₄₋₂₀, este có chứa alkyl C₁₋₄ của axit monocarboxylic và axit dicarboxylic béo C₈₋₂₀, và dẫn xuất mono- hoặc polycarboxylat C₄₋₂₀ của (poly)glycol C₂₋₁₀₀ hoặc ete của (poly)glycol C₂₋₁₀₀. Theo một phương án khác, este của axit béo C₄-C₃₀ có thể là laurat, myristat, palmitat, stearat, oleat, sebacat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc điaxetat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-myristat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-laurat,

(poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di- oleat, glyxeryl tri(acetat), glyxeryl tri-este của axit carboxylic béo C_{2-40} , và các hỗn hợp của chúng. Theo một phương án khác, este béo C_4-C_{30} là isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, ALA là isopropyl myristat.

Theo một phương án, ALA là di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, MEED là sự kết hợp bất kỳ của (i) n-propyltrimethoxysilan, methylxyclohexyldimethoxysilan, dicyclopentyldimethoxysilan và/hoặc diisopropyldimethoxysilan với (ii) sự kết hợp bất kỳ của isopropyl myristat và/hoặc di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, MEED là n-propyltrimethoxysilan và isopropyl myristat.

Theo một phương án, MEED là n-propyltrimethoxysilan và di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, MEED là methylxyclohexyldimethoxysilan và di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, MEED là methylxyclohexyldimethoxysilan và isopropyl myristat.

Theo một phương án, MEED là dicyclopentyldimethoxysilan và isopropyl myristat.

Theo một phương án, MEED là dicyclopentyldimethoxysilan và di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, MEED là diisopropyldimethoxysilan và isopropyl myristat.

Theo một phương án, MEED là diisopropyldimethoxysilan và di-n-butyl sebacat.

Quy trình bao gồm việc cho monome propylen (và tùy chọn một hoặc nhiều comonome) tiếp xúc với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta (với hợp chất gốc phthalat như chất cho electron bên trong, chất đồng xúc tác, và MEED), duy trì nhiệt độ của tầng sôi ở nhiệt độ từ cao hơn 72°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C , tốt hơn là từ cao hơn hoặc bằng 75°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C , và tạo polyme nền propylen có khối lượng phân tử (M_w) lớn hơn 100.000 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20. Bước tiếp xúc xảy ra trong vùng phản ứng của lò phản ứng trùng hợp pha khí.

Polyme tồn tại dưới dạng phân bố độ dài mạch và phân bố khối lượng phân tử. Khối lượng phân tử polyme được mô tả là khối lượng phân tử trung bình được tính từ các khối lượng phân tử của tất cả mạch trong mẫu. Khối lượng phân tử trung bình số là khối lượng phân tử trung bình thống kê của tất cả mạch polyme trong mẫu, và

được xác định bằng phương trình (I):

(I)

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

trong đó M_i là khối lượng phân tử của mạch và N_i là số mạch của khối lượng phân tử. M_n có thể được dự đoán bằng cơ chế trùng hợp và được đo bằng các phương pháp xác định số lượng phân tử trong mẫu có khối lượng đã cho.

Có thể xác định hàng loạt khối lượng phân tử trung bình bằng phương trình (II):

(II)

$$M = \frac{\sum N_i M_i^{n+1}}{\sum N_i M_i^n}$$

trong đó: $n = 1$ cho $M = M_w$

$n = 2$ cho $M = M_z$

$n = 3$ cho $M = M_{z+1}$

Các mức trung bình cao hơn, trung bình Z (M_z) và trung bình Z+1 (M_{z+1}), có độ nhạy cảm hơn với các mạch có khối lượng phân tử cao có mặt trong polyme.

Dạng phương trình dành cho khối lượng phân tử trung bình sao cho:

$$M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$$

Mỗi M_n , M_w , M_z , và M_{z+1} được xác định bởi phép sắc ký thẩm thấu gel và/hoặc phép sắc ký loại trừ kích thước.

M_n nhạy cảm nhất với các phân tử nhỏ hơn trong sự phân bố khối lượng phân tử, M_w bị ảnh hưởng nhiều nhất bởi các phân tử ở giữa phân bố, và M_z nhạy cảm nhất với các thay đổi trong phần khối lượng phân tử cao của sự phân bố khối lượng phân tử. M_{z+1} rất nhạy cảm với các thay đổi rất nhỏ trong phần khối lượng phân tử cao của sự phân bố. Trong các mức trung bình khối lượng phân tử, M_w thường là mức trung bình tương quan nhất với các tính chất của polyme khối.

Polyme nền propylen này với tỷ lệ M_{z+1}/M_z (hoặc M_{z+1}/M_z) nhỏ hơn 2,20 cho

thấy polyme nền propylen này có hàm lượng các thành phần MW cao nhỏ hơn polyme nền propylen thông thường.

Nhà sáng chế đã phát hiện rằng việc sử dụng tiền chất xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta với chất cho electron bên trong của hợp chất gốc phthalat liên kết với MEED cho phép trùng hợp pha khí có thể hoạt động ở nhiệt độ phản ứng cao hơn (tức là cao hơn 72°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C). Trùng hợp pha khí quy mô thương mại thông thường thường được thực hiện ở nhiệt độ từ 65°C đến không quá 72°C. Không bị hạn chế bởi học thuyết cụ thể nào, người ta cho rằng MEED giúp ổn định các điều kiện hoạt động quy mô thương mại bằng cách giảm nguy cơ (hoặc ngăn chặn nguy cơ) bị mất kiểm soát lò phản ứng, tích tụ chất bẩn trên thành lò phản ứng, và/hoặc kết tụ polyme. Ngoài ra, hoạt tính cao và sự ổn định của tiền chất xúc tác trùng hợp Ziegler-Natta (với chất cho electron bên trong gốc phthalat) ở nhiệt độ tăng cao (cao hơn 72°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C) cho phép sản xuất polyme nền propylen với M_w lớn hơn 100.000. Nhà sáng chế đã phát hiện rằng sự đồng vận ngoài dự kiến do nhiệt độ phản ứng cao hơn (cao hơn 72°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C), chất xúc tác hoạt tính cao (lớn hơn 15 kg polyme/g chất xúc tác) ổn định ở nhiệt độ phản ứng cao hơn này—nghĩa là, sản xuất ngoài dự kiến polyme nền propylen với M_w lớn hơn 100.000 và giảm thành phần đuôi MW cao (M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20). Polyme nền propylen với M_w lớn hơn 100.000 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20 có lợi cho các ứng dụng, ví dụ như sản xuất sợi.

Theo phương án, quy trình bao gồm việc cho monome propylen và comonome etylen tiếp xúc với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta trong lò phản ứng, duy trì nhiệt độ của tầng sôi ở nhiệt độ từ cao hơn 72°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C, và tạo chất đồng trùng hợp propylen/etylen có khối lượng phân tử (M_w) lớn hơn 100.000 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20. Theo phương án khác, chất đồng trùng hợp propylen/etylen có các đơn vị bằng từ 0,5 % trọng lượng, hoặc 1,0 % trọng lượng, hoặc 2,0 % trọng lượng, đến 3,0 % trọng lượng, hoặc 4,0 % trọng lượng, hoặc 5,0 % trọng lượng được dẫn xuất từ etylen.

Theo một phương án, quy trình bao gồm việc cho monome propylen tiếp xúc với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta, duy trì nhiệt độ của tầng sôi từ cao hơn hoặc bằng 75°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C và tạo polyme đồng nhất của propylen có M_w lớn hơn 200.000, M_w/M_n nhỏ hơn 6,0 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20. M_w có thể bằng từ 230.000, hoặc 250.000 đến 300.000, hoặc 350.000 hoặc 400.000, hoặc 450.000. M_w/M_n có thể bằng từ 4,0, hoặc 4,5 đến 5,0, hoặc 5,5 đến nhỏ hơn 6,0. M_{z+1}/M_z có thể

nhỏ hơn 2,20, hoặc bằng từ 1,5, hoặc 1,7, hoặc 1,9, đến 2,0 hoặc 2,1, hoặc 2,18. Theo phương án khác, quy trình có thể còn bao gồm bước làm giảm độ nhớt polyme đồng nhất của propylen và tạo polyme đồng nhất của propylen với M_w/M_n nhỏ hơn 3,0.

Theo một phương án, quy trình bao gồm việc cho monome propylen tiếp xúc với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta, duy trì nhiệt độ của tầng sôi từ cao hơn hoặc bằng 80°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C, và tạo polyme đồng nhất của propylen có M_w lớn hơn 220.000, M_w/M_n nhỏ hơn 4,0 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,0. M_w có thể bằng từ 225.000, hoặc 229.000 đến 230.000, hoặc 233.000 hoặc 236.000, hoặc 239.000, hoặc 240.000. M_w/M_n có thể bằng từ 3,0, hoặc 3,4 đến 3,5, hoặc 3,7 hoặc 3,9, hoặc 3,96. M_{z+1}/M_z có thể bằng từ 1,5, hoặc 1,6 hoặc 1,7, đến 1,8 hoặc 1,9, hoặc 1,97. Theo phương án khác, quy trình có thể còn bao gồm bước làm giảm độ nhớt polyme đồng nhất của propylen và tạo polyme đồng nhất của propylen với M_w/M_n nhỏ hơn 3,0.

Theo một phương án, quy trình sản xuất polyme đồng nhất của propylen với lưu lượng nóng chảy (MFR) bằng từ 0,5 g/10 phút đến 3,5 g/10 phút, và hàm lượng xylen hòa tan bằng từ 1,0 % trọng lượng đến 3,6 % trọng lượng.

Theo một phương án, chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao gồm MEED với isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat, và polyme nền propylen này chứa isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Polyme nền propylen này có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được công bố trong tài liệu này.

Sợi

Polyme nền propylen được sản xuất bởi quy trình này có thể được sử dụng để sản xuất sợi. "Sợi", như được dùng trong tài liệu này, là vật liệu sợi được kéo dài với tiết diện tròn, hoặc gần như tròn. Các hình dạng tiết diện khác của sợi bao gồm hình 3 cạnh tròn, hoặc hình phẳng (*nghĩa là*, giống như "dải ruy băng"). Sợi thường có chiều dài ít nhất gấp hai lần (hoặc hơn) đường kính sợi. Sợi không có màng có các cạnh song song hoặc gần như song song đối nhau.

Sợi chứa polyme nền propylen bất kỳ được sản xuất bởi quy trình hiện tại theo trình bày như trên, polyme nền propylen có M_w lớn hơn 100.000, M_w/M_n nhỏ hơn 6,0 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20.

Theo một phương án, sợi này là sợi được kéo theo phương pháp nóng chảy. Trong tài liệu này, "sợi được kéo nóng chảy", là sợi được sản xuất bởi quy trình kéo

sợi nóng chảy. Thuật ngữ "kéo nóng chảy", hoặc "kéo sợi nóng chảy" và các thuật ngữ tương tự là quy trình mà qua đó polyme nóng chảy được ép qua nhiều mao quản cực nhỏ của khuôn kéo sợi (ví dụ như ống định hình) thành các sợi tơ nóng chảy, đồng thời tác động lực kéo giãn dài làm giảm đường kính của sợi tơ nóng chảy. Các sợi tơ nóng chảy hóa rắn ngay khi làm nguội ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chúng để tạo thành các sợi. Thuật ngữ "kéo sợi nóng chảy" bao gồm việc kéo sợi liên tục, khối sợi tơ liên tục dạng rời, và sợi không dệt spunbond.

Theo một phương án, sợi được kéo nóng chảy (được làm từ polyme-nền propylen) có độ dày bằng từ 0,5 denier, hoặc 1,5 denier, hoặc 2,0 denier, hoặc 2,5 denier, hoặc 3,0 denier đến 5,0 denier, hoặc 10,0 denier, hoặc 15,0 denier.

Theo một phương án, sợi được kéo nóng chảy (được làm từ polyme-nền propylen) có đường kính bằng từ 200 nanô mét đến 10 micron hoặc 20 micron.

Theo một phương án, sợi được kéo nóng chảy (được làm từ polyme-nền propylen) có tốc độ kéo sợi cho đến khi đứt gãy bằng từ 4000, hoặc 4300 đến 4700, hoặc 4800, hoặc 4900, hoặc 5000 mét một phút (mpm).

Sợi được kéo nóng chảy được làm từ polyme nền propylen có thể được dùng để tạo sợi không dệt. Trong bản mô tả này, "không dệt" hoặc "sợi không dệt" hoặc "chất liệu không dệt" nghĩa là tập hợp các sợi gồm sợi hai thành phần (ví dụ, lõi/vỏ bọc, bông hải đảo, sợi kép, có mặt cắt ngang hình tròn phân đoạn, v.v.) được kết hợp với nhau trong một màng ngẫu nhiên như bằng cách dệt cơ khí hoặc làm nóng chảy một phần sợi. Có thể tạo sợi không dệt bằng nhiều cách khác nhau. Sợi được kéo nóng chảy, hoặc nhiều kết hợp của chúng có thể tạo thành màng mà sau đó được tạo thành vải không dệt bằng cách sử dụng công nghệ liên kết như liên kết bằng cách chải nhiệt, tạo màng bằng phương pháp ướt, tạo màng bằng phương pháp khí, liên kết bằng khí nóng, liên kết bằng cách cán nhiệt, làm rối thủy lực, xuyên kim, liên kết bằng chất kết dính hoặc sự kết hợp bất kỳ giữa các phương pháp này.

Có thể sử dụng sợi được kéo nóng chảy này cùng với dây chuyền chải để sản xuất vải.

Có thể sử dụng sợi được kéo nóng chảy trong quy trình vải không dệt. Trong quy trình vải không dệt, sợi liên tục dài một thành phần và/hoặc sợi hai thành phần được sản xuất và đặt ngẫu nhiên dưới dạng màng trên băng tải liên tục. Sau đó có thể hoàn tất liên kết bằng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực như cán nóng hoặc

bằng cách đưa màng qua buồng hơi bão hòa ở áp suất tăng hoặc bằng cách làm rối thủy lực hoặc liên kết bằng khí nóng hoặc xuyên kim, v.v.. Sợi được kéo nóng chảy này đặc biệt phù hợp với việc tạo chất liệu không dệt và chất liệu tổng hợp nhiều lớp có cấu hình dây chuyền tối ưu khác nhau như SMS, SMMS, SMMMS, SSMMS.

Có thể sử dụng sợi được kéo nóng chảy để làm vật liệu làm thảm, vải dệt, thảm cỏ nhân tạo hoặc các mặt hàng có sợi.

Các định nghĩa

Các chữ số và khoảng số trong bản mô tả này đều là giá trị xấp xỉ, và do đó có thể bao gồm các giá trị bên ngoài khoảng số trừ khi được quy định khác. Các khoảng giá trị số (ví dụ, như "X đến Y" hoặc "X hoặc lớn hơn" hoặc "Y hoặc nhỏ hơn") bao gồm tất cả các giá trị từ và bao gồm giá trị giới hạn dưới và giá trị giới hạn trên, theo lượng gia một đơn vị, miễn là có sự cách nhau ít nhất hai đơn vị giữa giá trị thấp hơn và giá trị cao hơn bất kỳ. Ví dụ, nếu đặc tính cấu thành, đặc tính vật lý hoặc đặc tính khác, như nhiệt độ, bằng từ 100 đến 1,000, thì tất cả các giá trị đơn lẻ như 100, 101, 102, v.v, và các tập con, như 100 đến 144, 155 đến 170, 197 đến 200, v.v, đều được liệt kê rõ ràng. Đối với các khoảng giá trị số chứa các giá trị nhỏ hơn một hoặc chứa các phân số lớn hơn một (ví dụ, 1,1, 1,5, v.v), một đơn vị được xác định là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, là phù hợp. Đối với các khoảng giá trị số chứa các số nhỏ hơn 10 (ví dụ 1 đến 5), một đơn vị thông thường được xác định là 0,1. Đối với các khoảng giá trị số chứa các giá trị rõ ràng (ví dụ, 1 hoặc 2, hoặc 3 đến 5, hoặc 6, hoặc 7), sẽ bao gồm bất kỳ tập con nào giữa hai giá trị rõ ràng bất kỳ (ví dụ, 1 đến 2; 2 đến 6; 5 đến 7; 3 đến 7; 5 đến 6; v.v.).

Thuật ngữ "gồm", "bao gồm", "có" và các từ phát sinh của chúng không loại trừ sự có mặt của quy trình hay thành phần bổ sung bất kỳ. Thuật ngữ "bao gồm chủ yếu" loại trừ bất kỳ thành phần hay quy trình nào khác, ngoại trừ các thành phần hay quy trình cần thiết sự hoạt động. Thuật ngữ "gồm có" loại trừ thành phần hoặc quy trình bất kỳ mà không được nêu cụ thể.

Thuật ngữ "denier" là mật độ khối lượng tuyến tính của sợi. Denier được xác định là gam của sợi cho mỗi 9000 mét chiều dài sợi.

Thuật ngữ "polyme" là một 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, copolyme (chất đồng trùng hợp), terpolyme, interpolyme (chất đồng trùng hợp), 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, copolyme (cũng gọi là chất đồng trùng hợp, 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 propylen", như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ polyme bao gồm polyme đồng nhất của propylen hoặc monome propylen được trùng hợp với phần trăm trọng lượng chiếm phần lớn (dựa trên tổng trọng lượng các monome có thể được trùng hợp), và tùy chọn có thể bao gồm ít nhất một alpha-olefin được đồng trùng hợp.

Thuật ngữ "chất đồng trùng hợp của propylen/etylen", như được sử dụng trong tài liệu này, là chất đồng trùng hợp bao gồm monome propylen được trùng hợp với phần trăm trọng lượng chiếm phần lớn (dựa trên tổng trọng lượng các monome có thể được trùng hợp), và monome etylen được trùng hợp với phần trăm trọng lượng chiếm phần nhỏ. Etylen được xem là alpha-olefin.

Thuật ngữ "tốc độ kéo sợi cho đến khi đứt gãy" là tốc độ kéo (số mét trên mỗi phút hay mpm) mà tại đó sợi được kéo nóng chảy bị đứt gãy hoàn toàn và bị đứt đoạn.

Các phương pháp thử nghiệm

Mật độ được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 792.

Phép sắc ký thẩm thấu gel—phép sắc ký thẩm thấu gel nhiệt độ cao (GPC) của Phương pháp phân tích polypropylen

Polyme được phân tích trên thiết bị sắc ký thẩm thấu gel nhiệt độ cao (GPC) sê-ri PL-220 được trang bị máy đo khúc xạ và bốn cột PLgel Mixed-A (20 μ m) (Polymer Laboratory Inc.). Nhiệt độ lò được thiết lập ở 150°C và nhiệt độ của vùng nóng và ấm của bộ lấy mẫu tự động lần lượt là 135°C và 130°C. Dung môi là 1,2,4-triclobenzen (TCB) được thổi nitơ chứa ~ 200 ppm 2,6-di-t-butyl-4-metylphenol (BHT). Lưu lượng là 1,0 mL/phút và thể tích phun là 200 μ l. Nồng độ mẫu 2 mg/mL được điều chế bằng cách cho hòa tan mẫu trong N₂ được thổi và TCB được nung nóng trước (chứa 200 ppm BHT) trong 2,5 giờ ở 160°C và khuấy nhẹ.

Tập hợp các cột GPC được hiệu chuẩn bằng cách cho chạy hai mươi mẫu chuẩn

polystyren có phân bố khối lượng phân tử hẹp. Khối lượng phân tử (M_w) của mẫu nằm trong phạm vi từ 580 đến 8.400.000 g/mol, và các mẫu chuẩn đều có trong sáu hỗn hợp "cocktail". Mỗi hỗn hợp mẫu chuẩn có khối lượng phân tử riêng hơn kém nhau ít nhất mười lần. Các mẫu chuẩn polystyren được điều chế ở 0,005 g trong 20 mL dung môi đối với khối lượng phân tử bằng hoặc lớn hơn 1.000.000 g/mol và 0,001 g trong 20 mL dung môi đối với khối lượng phân tử nhỏ hơn 1.000.000 g/mol. Các mẫu chuẩn polystyren được hòa tan ở 150°C trong 30 phút khi khuấy. Hỗn hợp các mẫu hẹp được chạy trước và theo thứ tự giảm từ thành phần khối lượng phân tử cao nhất để giảm thiểu ảnh hưởng thoái biến. Hiệu chuẩn khối lượng phân tử lôgarit được tạo bằng cách sử dụng đa thức bậc bốn làm hàm về khối lượng rửa giải. Khối lượng phân tử polypropylen tương đương được tính bằng phương trình sau với hệ số Mark-Houwink được báo cáo cho polypropylen (Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, và A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci. (Tập chí khoa học polyme ứng dụng), 29, 3763 – 3782 (1984)) và polystyren (E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Đại phân tử, 4, 507 (1971)):

$$M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}}$$

Trong đó M_{PP} là M_w đương lượng PP, M_{PS} là M_w đương lượng PS, giá trị $\log K$ và a của hệ số Mark-Houwink cho PP và PS được liệt kê dưới đây.

Polyme	a	$\log K$
Polypropylen (PP)	0,725	-3,721
Polystyren (PS)	0,702	-3,900

Kết quả tính toán M_n , M_w , M_z , và M_{z+1} dựa trên kết quả GPC bằng cách sử dụng máy đo khúc xạ (dRI) và hiệu chuẩn các mẫu chuẩn hẹp được xác định từ các phương trình sau:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum^i dRI_i}{\sum^i \left(\frac{dRI_i}{M_{PP,i}} \right)} \quad (1), \quad \overline{Mw} = \frac{\sum^i (dRI_i * M_{PP,i})}{\sum^i dRI_i} \quad (2),$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum^i (dRI_i * M_{PP,i}^2)}{\sum^i (dRI_i * M_{PP,i})} \quad (3) \quad \overline{Mz+1} = \frac{\sum^i (dRI_i * M_{PP,i}^3)}{\sum^i (dRI_i * M_{PP,i}^2)} \quad (4)$$

Trong đó dRI_i và $M_{PP,i}$ là phản ứng được chỉnh sửa của đường gốc dRI và khối lượng phân tử polypropylen được hiệu chuẩn thông thường cho lớp thứ i của phản ứng của dRI.

Lưu lượng nóng chảy (MFR) được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238 ở 230°C với trọng lượng 2,16 kg đối với polyme nền propylen.

Thử nghiệm tốc độ gây đứt gãy là kiểm tra kéo sợi trong đó sợi tơ được kéo nhỏ xuống từ khuôn kéo sợi với tốc độ tăng dần đến khi xảy ra đứt gãy. Thử nghiệm này được lặp lại 3-5 lần cho mỗi mẫu và cung cấp phương tiện đánh giá/so sánh khả năng kéo tốc độ cao của chế phẩm polyme nền propylen. Thử nghiệm được thực hiện trên dây chuyền kéo ép nhiều sợi tơ do Hills R&D (Florida, USA) sản xuất bằng cách sử dụng khuôn kéo sợi 60 lỗ với lỗ khuôn rộng 600 micron với lưu lượng polyme cố định là 0,60 g/phút cho mỗi lỗ. Nhiệt độ nóng chảy polyme là 230°C. Dây chuyền được thiết lập ở 1500 mét/phút và vận tốc kéo tăng lên (tạo dốc) ở 500 m/phút/phút bằng cách cơ học và tốc độ mà tại đó sự đứt gãy tơ được ghi lại.

Phần xylen hòa tan được xác định bằng phương pháp điều chỉnh từ ASTM D5492-06. Quá trình bao gồm bước cân 2 g mẫu rồi hòa tan vào 200 ml oxylen trong bình miệng nhỏ dung tích 400 ml có đầu nổi kích thước 24/40. Bình miệng nhỏ được nối với một thiết bị ngưng được làm mát bằng nước, phần dung dịch được khuấy và đun cho tới khi hồi lưu dưới N_2 , sau đó được duy trì ở mức hồi lưu thêm 30 phút. Kế tiếp, dung dịch được làm mát trong bể nước có kiểm soát nhiệt ở 25°C trong ít nhất 45 phút để phần xylen không hòa tan kết tinh. Khi dung dịch nguội và phần không hòa tan kết tủa từ dung dịch, việc tách phần xylen hòa tan (XS) khỏi phần xylen không hòa tan (XI) được thực hiện bằng giấy lọc 25 micron. 100 ml dung dịch lọc

được cho vào khay nhôm đã cân sẵn và *o*-xylen bốc hơi từ 100 ml dung dịch lọc này bên dưới dòng nitơ. Khi dung dịch bốc hơi, khay và hàm lượng còn lại được đặt vào lò hút chân không 100°C trong 30 phút hoặc đến khi khô. Sau đó khay được để nguội đến nhiệt độ phòng và được cân. Phần xylen hòa tan được tính toán như sau XS (% trọng lượng) = $[(m_3 - m_2) \cdot 2 / m_1] \cdot 100$, trong đó m_1 là trọng lượng ban đầu của mẫu sử dụng, m_2 là trọng lượng của khay nhôm rỗng, và m_3 là trọng lượng của khay và cặn.

Một số phương án của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết ngay sau đây trong các ví dụ sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Điều kiện trùng hợp

Sự trùng hợp tăng sôi pha khí của monome propylen được thực hiện trong lò phản ứng UNIPOL™. Chế phẩm xúc tác là chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao gồm tiền chất xúc tác trùng hợp SHAC™ 320 với chất cho electron bên trong diisobutyl phthalat. Chất đồng xúc tác là triethyl aluminum. MEED là n-propyltrimethoxysilan (N) và isopropyl myristat (IPM). Điều kiện trùng hợp được cung cấp trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1-Điều kiện trùng hợp

Ví dụ	CS-A	CS-B	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6
XS (% trọng lượng) ướt	3,15	3,25	3,32	3,36	3,58	2,99	3,47	3,11
MFR (g/10 phút)	3,15	3,00	3,48	3,25	3,30	3,45	3,19	3,31
Năng suất chất xúc tác (kg/kg (lb/lb))	(24.780) 24.780	22.398 (22.398)	25.037 (25.037)	23.326 (23.326)	13.995 (13.995)	13.193 (13.193)	14.754 (14.754)	18.790 (18.790)
Mật độ khối (kg/m ³ (lb/ft ³))	396 (24,7)	400 (25,0)	408 (25,5)	397 (24,8)	455 (28,4)	457 (28,5)	442 (27,6)	439 (27,4)
Tỉ số mol Al/Ti	57	50	65	63	42	45	27	42
Nhiệt độ lò phản ứng (°C)	70,0	72,0	75,0	80,0	80,0	80,0	85,0	85,0
Áp suất riêng phần propylen (kPa (psia))	2066 (299,7)	2068 (300,0)	2067 (299,8)	2070 (300,3)	2203 (319,5)	2205 (319,8)	2212 (320,8)	2280 (330,7)
Tỉ số mol Al/SCA	6,6	6,4	6,5	6,2	6,3	6,2	5,8	5,6
Tỷ số mol H ₂ /C ₃	0,0032	0,0028	0,0028	0,0019	0,0020	0,0020	0,0015	0,0015
Khối lượng tăng lò phản ứng (kg (lb))	37,6 (83)	37,6 (83)	38,1 (84)	85,6 (85)	31,3 (69)	30,8 (68)	30,8 (68)	30,8 (68)

Thời gian lưu lại (giờ)	2,2	2,2	2,5	2,5	2,0	1,9	1,9	2,4
Năng suất (kg/giờ) (lb/giờ)	16,7 (36,9)	17,3 (38,1)	15,5 (34,1)	15,4 (34,0)	15,9 (35,1)	15,9 (35,0)	16,1 (35,4)	12,7 (28,0)

CS –mẫu so sánh

Ex – Ví dụ của sáng chế

Tính chất của polyme đồng nhất của propylen được trình bày trong Bảng 2 bên dưới.

Bảng 2—Tính chất của polyme đồng nhất của propylen

	Nhiệt độ tăng (°C)	Xylen hòa tan (% khối lượng)	M _n	M _w	M _z	M _w /M _n	M _{z+1} /M _w	M _{z+1} /M _z
CS-A	70°C*	3,15	64.740	378.610	1.424.000	5,85	10,51	2,79
CS-B	72°C*	3,25	58.360	361.300	1.227.300	6,19	7,55	2,22
Ví dụ 1:	75°C	3,32	58.590	340.980	1.090.400	5,82	6,95	2,17
Ví dụ 2:	80°C	3,36	60.830	345.570	1.077.900	5,68	6,66	2,14

*so sánh

CS –mẫu so sánh

Trong Bảng 2, M_w giảm khi nhiệt độ phản ứng trùng hợp tăng. M_{z+1} giảm nhanh hơn M_w khi nhiệt độ trùng hợp tăng. Khi nhiệt độ trùng hợp (nhiệt độ tăng sôi) tăng trên 72°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 85°C, quan sát thấy hiệu ứng đồng vận trong khi tạo polyme đồng nhất của propylen với M_w lớn hơn 325.000, M_w/M_n nhỏ hơn 6,0, và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20.

Tính chất của polyme đồng nhất của propylen được trình bày trong Bảng 3 bên dưới.

Bảng 3—Tính chất của polyme đồng nhất của propylen

	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6
Nhiệt độ tăng (°C)	80,0	80,0	85,0	85,0
XS (% khối lượng)	3,571	3,362	3,538	3,159
M _n	60.380	58.964	59.808	63.531

M_w	233.431	229.019	236.101	239.154
M_z	568.439	560.995	584.410	580.583
M_w/M_n	3,87	3,88	3,95	3,76
M_{z+1}	1.094.575	1.083.431	1.151.752	1.115.788
M_{z+1}/M_w	4,69	4,73	4,88	4,67
M_{z+1}/M_z	1,93	1,93	1,97	1,92

Nhà sáng chế đã phát hiện rằng polyme đồng nhất của propylen được sản xuất bằng quy trình hiện tại là sản phẩm được mong đợi trong ứng dụng kéo sợi. Sản xuất sợi yêu cầu polyme-nền propylen với M_w/M_n thấp (tức là nhỏ hơn 6,0) và phần MW cao có khối lượng nhỏ. Trong khi kéo nhỏ xuống, phân tử polypropylen phải được tháo ra trong thời gian/khoảng cách ngắn giữa khuôn kéo sợi đến trục kéo. Sợi thường được kéo nhỏ xuống từ đường kính 600 μm đến đường kính 20 μm .

Các phân tử polypropylen dài gây rối và dẫn đến đứt gãy khi kéo - tức là đứt gãy sợi trong khi kéo nhỏ sợi xuống. Nhà sáng chế đã phát hiện rằng polyme nền propylen được sản xuất bằng quy trình hiện tại và có M_w lớn hơn 100.000, M_w/M_n nhỏ hơn 6,0 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20 giúp cải thiện quy trình kéo sợi nóng chảy bằng cách (1) cho phép tốc độ kéo sợi nhanh hơn đồng thời (2) làm giảm hoặc không để xảy ra đứt gãy khi kéo sợi.

Để có thể cải thiện khả năng kéo sợi tốc độ cao, việc sử dụng nhựa polyme nền propylen có phân bố khối lượng phân tử hẹp (MWD) đã được biết đến trong ngành. Đối với các loại polyme nền propylen được tạo từ chất xúc tác Ziegler-Natta, thường sử dụng bước làm giảm độ nhớt peroxit để thu hẹp MWD. Trong nghiên cứu về 10 mẫu polyme đồng nhất của propylen được làm giảm độ nhớt peroxit có MFR trong khoảng 38 $\pm$ 2 dg/phút, bị đứt gãy từ khi bắt đầu trùng hợp "bột" polyme đồng nhất của propylen có MFR từ 0,98 đến 4,23, quan sát thấy có sự chênh lệch trong khi kéo với tốc độ kéo cho đến khi đứt gãy từ 4000 đến 5500 m/phút. Hồi quy tuyến tính cho thấy không có sự tương quan giữa tốc độ kéo cho đến khi đứt gãy và a) tỷ lệ đứt gãy (MFR_f/MFR_i , f =bị đứt gãy, i =bột), b) viên M_w/M_n (từ GPC), c) viên M_z/M_w , d) viên M_{z+1}/M_w , và e) viên M_{z+1}/M_z khi R bình phương nhỏ hơn 0,1 được ghi nhận trong mỗi trường hợp. Hồi quy tuyến tính của tốc độ kéo cho đến khi đứt gãy khi kéo sợi so với dữ liệu MWD đối với bột polyme đồng nhất của propylen trước khi làm giảm độ nhớt peroxit cho thấy các tương quan tốt hơn nhiều; f) bột M_w/M_n (R bình phương 0,35), g)

bột M_z/M_w (R bình phương 0,60), h) bột M_{z+1}/M_w (R bình phương 0,74), và i) bột M_{z+1}/M_z (R bình phương 0,65). Theo nghiên cứu này, MWD và cụ thể là M_{z+1}/M_w , và M_{z+1}/M_z , của polyme-nền propylen (được sản xuất bằng phương pháp hiện tại) là quan trọng để đạt được khả năng kéo tốc độ cao trong nhựa loại sợi polyme đồng nhất của propylen được giảm độ nhớt. Với quan điểm về điều này, kết quả cho thấy quy trình nhiệt độ lò phản ứng tăng cao đã làm giảm giá trị của các đặc tính này và chứng minh rằng quy trình này có thể được áp dụng cho việc trùng hợp polyme nền propylen đối với các ứng dụng về sợi.

Với dụng ý rõ ràng là sáng chế không bị giới hạn trong các phương án và ví dụ minh họa được nêu trong bản mô tả này, 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 polyme nền propylen bao gồm các bước:

cho tiếp xúc, trong các điều kiện trùng hợp trong lò phản ứng trùng hợp pha khí, monome propylen và tùy ý một hoặc nhiều comonome với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta;

trong đó chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta bao gồm chất cho electron bên trong gốc phthalat và hỗn hợp chất cho electron bên ngoài bao gồm một hoặc nhiều alkoxysilan và một hoặc nhiều chất hạn chế hoạt tính;

duy trì nhiệt độ của vùng phản ứng của lò phản ứng trùng hợp pha khí ở nhiệt độ từ lớn hơn hoặc bằng 75°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 85°C; và

tạo ra polyme nền propylen có khối lượng phân tử (M_w) lớn hơn 100.000 và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó lò phản ứng trùng hợp pha khí là lò phản ứng trùng hợp tầng sôi pha khí.

3. Quy trình theo điểm 2 bao gồm các bước:

cho monome propylen tiếp xúc với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta;

duy trì nhiệt độ của lò phản ứng trùng hợp tầng sôi pha khí từ lớn hơn hoặc bằng 75°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 85°C; và

tạo ra polyme đồng nhất của propylen với M_w lớn hơn 200.000, M_w/M_n nhỏ hơn 6,0, và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20.

4. Quy trình theo điểm 3 còn bao gồm bước làm giảm độ nhớt của polyme đồng nhất của propylen và tạo polyme đồng nhất của propylen với M_w/M_n nhỏ hơn 3,0.

5. Quy trình theo điểm 2 bao gồm các bước:

cho monome propylen tiếp xúc với chế phẩm xúc tác Ziegler-Natta;

duy trì nhiệt độ của lò phản ứng trùng hợp tầng sôi pha khí từ cao hơn hoặc bằng 80°C đến thấp hơn hoặc bằng 85°C; và

tạo polyme đồng nhất của propylen có M_w lớn hơn 220.000, M_w/M_n nhỏ hơn 6,0, và M_{z+1}/M_z nhỏ hơn 2,20.

6. Quy trình theo điểm 5 còn bao gồm bước làm giảm độ nhớt của polyme đồng nhất của propylen và tạo polyme đồng nhất của propylen với M_w/M_n nhỏ hơn 3,0.