



(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) 
1-0019441

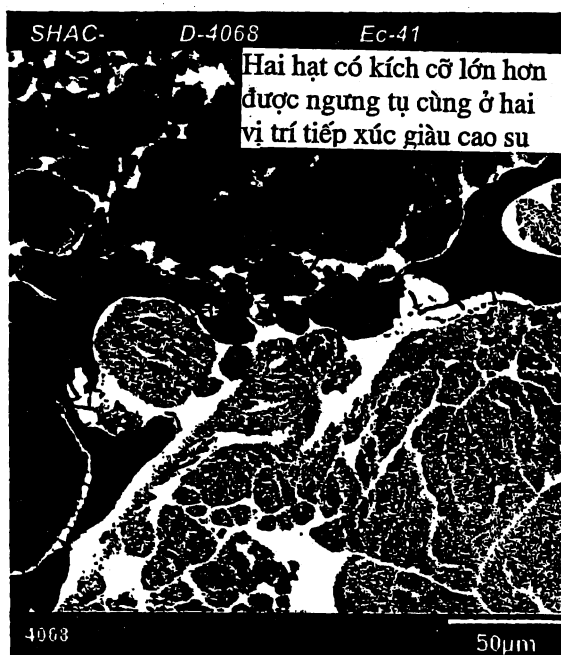
(51)⁷ **C08F 10/00, 2/00**

(13) **B**

-
- | | | | | | |
|------|---|---------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2011-01948 | (22) | 22.12.2009 | | |
| (86) | PCT/US2009/069140 | 22.12.2009 | (87) | WO2010/075349 | 01.07.2010 |
| (30) | 61/140,909 | 26.12.2008 US | | | |
| (45) | 25.07.2018 | 364 | (43) | 30.01.2012 | 286 |
| (73) | W. R. GRACE & CO.-CONN. (US)
7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 United States of America | | | | |
| (72) | VAN EGMOND Jan W. (NL), PAINTER Roger B. (US), KULIK Zuzanna (US),
WIELICZKO, Joel, D. (US) | | | | |
| (74) | Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW) | | | | |
-

(54) **QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ COPOLYME**

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế copolyme. Quy trình này bao gồm bước đưa chất chống đông bám vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai vận hành nối tiếp với bình phản ứng polyme hóa thứ nhất. Chất chống đông bám có thể là chất chống đông bám đa cấu tử và/hoặc chất phủ. Việc bổ sung chất chống đông bám cho phép thu được copolyme dị pha có trị số Fc nằm trong khoảng từ 10% đến 50% bằng cách ức chế sự đông bám vào bình phản ứng trong quá trình polyme hóa.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế copolyme, trong đó mức đóng bám vào bình phản ứng được làm giảm hoặc triệt tiêu.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các polyme dị pha, như các copolyme chịu va đập, khác biệt ở chỗ có pha polyme liên tục và pha polyme gián đoạn phân tán khắp trong pha polyme liên tục. Quy trình điều chế copolyme chịu va đập thông thường được tiến hành theo hai giai đoạn. Polyme thứ nhất (pha liên tục) được điều chế trong một hoặc nhiều bình phản ứng. Tiếp theo, sản phẩm của giai đoạn thứ nhất được chuyển từ bình phản ứng thứ nhất vào bình phản ứng thứ hai mà tại đó polyme thứ hai (pha gián đoạn) được điều chế và kết hợp vào trong nền của pha liên tục, tạo thành copolyme chịu va đập.

Về bản chất, polyme thứ hai thường là thể đàn hồi hoặc cao su. Điều này gây nhiều khó khăn cho quy trình điều chế trong giai đoạn thứ hai. Độ bám và độ bám dính của polyme thứ hai gây ra kết tụ hạt và/hoặc kết dính copolyme chịu va đập được tạo ra vào thành của bình phản ứng polyme hóa thứ hai và các bề mặt và cấu trúc bên trong khác khi vận hành thông với bình phản ứng thứ hai. Sự đóng bám bình phản ứng như vậy là vấn đề đặc biệt nghiêm trọng vì nó làm hỏng bình phản ứng, gây bất lợi cho hiệu quả sản xuất.

Mong muốn ức chế và/hoặc loại trừ sự đóng bám này trong quá trình điều chế polyme dị pha.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình điều chế copolyme và copolyme được điều chế bằng quy trình này. Các quy trình được mô tả ở đây ức chế sự đóng bám bình phản ứng trong quá trình tạo thành copolyme dị pha để có thể thu được copolyme dị pha chứa lượng cao su cao.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình điều chế copolyme. Quy trình này bao gồm bước đưa polyme hoạt hóa từ bình phản ứng polyme hóa thứ nhất vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai. Polyme hoạt hóa này được tiếp xúc với ít nhất một

olefin trong các điều kiện polyme hóa trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai. Quy trình này điều chế được copolyme dị pha có trị số Fc nằm trong khoảng từ 10% đến 50%. Quy trình này còn bao gồm bước bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai với tốc độ sao cho chất đóng bám đa cấu tử có mặt trong copolyme dị pha với nồng độ nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 200 ppm.

Sáng chế cũng đề xuất một quy trình khác. Theo một phương án, quy trình điều chế copolyme được đề xuất bao gồm bước đưa polyme hoạt hóa từ bình phản ứng polyme hóa thứ nhất vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai và cho polyme hoạt hóa này tiếp xúc với ít nhất một olefin trong các điều kiện polyme hóa. Bước này tạo thành các hạt copolyme chịu va đập trong bình phản ứng thứ hai. Quy trình này còn bao gồm bước bổ sung chất phủ vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai và bước phủ các hạt bằng chất phủ này.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất copolyme chịu va đập chịu va đập. Copolyme chịu va đập chứa các hạt bao gồm pha liên tục và pha gián đoạn được phân tán trong pha liên tục. Các hạt copolyme chịu va đập còn bao gồm lớp phủ. Lớp phủ này được phủ trên bề mặt ngoài của hạt.

Theo một phương án, lớp phủ bao gồm một hoặc nhiều thành phần sau: polyglycol có khối lượng phân tử lớn, dendrime, polyme có khối lượng phân tử lớn có nhóm cho điện tử, alkoxysilan, chất làm hạn chế hoạt tính và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, lớp phủ bao quanh toàn bộ bề mặt ngoài hoặc hầu như toàn bộ bề mặt ngoài của ít nhất một hạt.

Theo một phương án, lớp phủ có độ dày nằm trong khoảng từ 0,01 μm đến 200 μm .

Pha liên tục có thể là homopolyme propylen, copolyme propylen/olefin hoặc copolyme propylen/etylen. Pha gián đoạn có thể là homopolyme etylen, copolyme etylen/olefin hoặc copolyme propylen/etylen.

Theo một phương án, các hạt copolyme chịu va đập bao gồm copolyme propylen/etylen phân tán trong homopolyme propylen.

Theo một phương án, các hạt không chứa chất phủ ở các phần bên trong của nó.

Ưu điểm của sáng chế là quy trình điều chế copolyme dị pha được cải thiện.

Ưu điểm của sáng chế là quy trình polyme hóa mà điều chế các copolyme chịu va đập có lượng cao su cao, trong đó hạt kết dính rất ít hoặc không kết dính và/hoặc hạt kết tụ rất ít hoặc không kết tụ.

Ưu điểm của sáng chế là quy trình điều chế copolyme dị pha ức chế toàn bộ hoặc một phần sự đóng bám bình phản ứng.

Ưu điểm của sáng chế là quy trình điều chế copolyme dị pha làm giảm thời gian ngừng sản xuất nhờ việc ức chế sự đóng bám bình phản ứng.

Ưu điểm của sáng chế là copolyme chịu va đập không mùi chứa cao su có phần trăm khối lượng lớn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình ảnh kính hiển vi quét điện tử (Scanning Electron Micrograph – SEM) của các hạt polyme theo một phương án của sáng chế.

Fig.2 là hình ảnh SEM của các hạt polyme.

Fig.3 là hình ảnh SEM của các hạt polyme không bị kết tụ theo một phương án của sáng chế.

Fig.4 là hình ảnh SEM - hình ảnh điện tử tán xạ ngược (Backscattered Electron Image - BEI) dọc theo mặt cắt của hạt polyme được phủ bằng polyme mịn theo một phương án của sáng chế.

Fig.5 là hình ảnh SEM-BEI dọc theo mặt cắt của các hạt polyme kết tụ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình điều chế copolyme dị pha và polyme được điều chế bằng quy trình này.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình điều chế copolyme. Quy trình này bao gồm bước đưa polyme hoạt hóa từ bình phản ứng polyme hóa thứ nhất vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai và cho polyme hoạt hóa này tiếp xúc với ít nhất một

olefin trong các điều kiện polyme hóa trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai. Quy trình này điều chế copolyme dị pha có trị số Fc nằm trong khoảng từ 10% đến 50%. Quy trình này còn bao gồm bước bổ sung chất đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai với tốc độ sao cho chất đóng bám đa cấu tử có mặt trong copolyme dị pha với nồng độ nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 200 ppm.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, “polyme hoạt hóa” là polyme chứa lượng chất xúc tác hoạt tính (thông thường được đưa vào trong đó) có khả năng polyme hóa tiếp khi tiếp xúc với olefin trong các điều kiện polyme hóa. Polyme hoạt hóa là sản phẩm của quy trình polyme hóa trước đó được thực hiện trong bình phản ứng thứ nhất. Chất xúc tác hoạt tính có thể là chất xúc tác Ziegler-Natta, chất xúc tác hình học cưỡng bức, chất xúc tác metaloxen, chất xúc tác phối tử heteroaryl có tâm là kim loại và hỗn hợp của chúng. Theo một phương án, chất xúc tác hoạt tính là chất xúc tác Ziegler-Natta. Polyme hoạt hóa có thể hoặc không thể được điều chế khi có mặt SCA hoặc hỗn hợp ALA/SCA. Theo một phương án khác, bình phản ứng polyme hóa thứ nhất và bình phản ứng polyme hóa thứ hai vận hành nối tiếp, nhờ đó dòng thoát ra từ bình phản ứng polyme hóa thứ nhất được nạp vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai và một hoặc nhiều olefin monome bổ sung (hoặc monome khác) được thêm vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai để tiếp tục polyme hóa.

Polyme hoạt hóa có thể là polyme trên cơ sở propylen hoặc polyme trên cơ sở etylen. Theo một phương án, polyme hoạt hóa là polyme trên cơ sở propylen như copolyme propylen-olefin, copolyme propylen-etylen hoặc homopolyme propylen. Theo phương án khác, polyme hoạt hóa là homopolyme propylen.

Theo một phương án, polyme hoạt hóa chứa polyme mịn với hàm lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 30% khối lượng, hoặc ít nhất là 6% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của các hạt polyme hoạt hóa. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “hạt mịn” hoặc “polyme mịn” là các hạt polyme có kích cỡ nằm trong khoảng từ 10 nm đến 200 μm . Polyme mịn có thể là hoặc có thể không là polyme hoạt hóa.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, “các điều kiện polyme hóa” là các thông số nhiệt độ và áp suất trong bình phản ứng polyme hóa thích hợp để thúc đẩy sự polyme hóa giữa chất xúc tác và olefin để thu được polyme mong muốn. Sau đó, sản

phẩm đầu ra của bình phản ứng được thu hồi để xử lý sau phản ứng. Quy trình polyme hóa có thể là quy trình polyme hóa pha khí (tức là polyme hóa tầng sôi, polyme hóa pha khí-rắn, khí-lỏng-rắn và/hoặc lỏng-rắn), polyme hóa huyền phù đặc (bình phản ứng được khuấy, bình phản ứng huyền phù) hoặc quy trình polyme khối hóa, tiến hành trong một hoặc nhiều hơn một bình phản ứng. Theo một phương án, quá trình polyme hóa xảy ra theo quy trình hai bình phản ứng polyme hóa vận hành nối tiếp.

Quy trình theo sáng chế bao gồm bước cho polyme hoạt hóa này tiếp xúc với ít nhất một olefin có thể được đưa vào trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai. Một hoặc nhiều monome olefin có thể được đưa vào trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai để phản ứng với polyme hoạt hóa và thu được copolyme dị pha. Ví dụ không giới hạn về các monome olefin thích hợp bao gồm etylen, propylen, C_{4-20} α -olefin, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-dexen, 1-dodexen và các monome tương tự; C_{4-20} diolefin, như 1,3-butadien, 1,3-pentadien, norbornadien, 5-etyliden-2-norbornen (ENB) và dixyclopentadien; hợp chất thơm C_{8-40} vinyl bao gồm styren, o-, m- và p-metylstyren, divinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaptalen; và hợp chất thơm C_{8-40} vinyl được thế halogen như clostyren và flostyren.

Polyme hoạt hóa được tiếp xúc với ít nhất một olefin trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai để điều chế hoặc nếu không thì tạo ra copolyme dị pha. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “copolyme 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) được phân tán trong pha polyme liên tục. Copolyme dị pha có thể chứa nhiều hơn hai pha polyme. Một dạng copolyme dị pha là copolyme chịu va đập. Copolyme dị pha có trị số Fc nằm trong khoảng từ 10% đến 50%. Theo một phương án, copolyme dị pha có trị số Fc lớn hơn 15%, hoặc lớn hơn 20%, hoặc lớn hơn 30%, hoặc lớn hơn 40%. Theo phương án khác nữa, copolyme dị pha có trị số Fc lớn hơn 15% đến 50% hoặc lớn hơn 15% đến 40%. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “copolyme phân đoạn” (“Fc”) là phần trăm khối lượng của pha gián đoạn có mặt trong copolyme dị pha. Trị số Fc được tính theo tổng khối lượng của copolyme dị pha. Như được sử dụng trong bản mô tả này, copolyme có “lượng cao su cao” là copolyme dị pha có trị số Fc lớn hơn 30%, hoặc lớn hơn 30% đến 50%. Theo một phương án, copolyme có lượng cao su cao bao gồm homopolyme pha liên tục và copolyme propylen/etylen pha gián đoạn. Trị số Ec của copolyme có lượng cao su cao

có thể nhỏ hơn 50% hoặc nằm trong khoảng từ 10% đến 50%, hoặc nằm trong khoảng từ 40% đến 45%.

Theo một phương án, copolyme dị pha là copolyme propylen chịu va đập có pha liên tục là polyme trên cơ sở propylen và pha gián đoạn là copolyme propylen/etylen. Copolyme propylen chịu va đập có trị số Fc lớn hơn 15%, hoặc lớn hơn 15% đến 50%. Các copolyme chịu va đập có trị số Fc lớn hơn 15% về bản chất có đặc tính cao su và có xu hướng kết dính làm cho các copolyme này dễ đóng bám và/hoặc kết tụ vào bình phản ứng. “Sự đóng bám” hoặc “sự đóng bám polyme” hoặc “sự đóng bám bình phản ứng” như được sử dụng trong bản mô tả này, là sự kết dính của các hạt polyme với nhau (kết tụ) và/hoặc sự kết dính của hạt polyme vào bề mặt bên trong của bình phản ứng polyme hóa và/hoặc sự kết dính của hạt polyme vào các cấu trúc khi liên kết vận hành với bình phản ứng polyme hóa. Ví dụ không giới hạn về các bộ phận/cấu trúc của bình phản ứng bao gồm các thành bên trong của bình phản ứng, hệ thống ống dẫn, bộ trao đổi nhiệt, đĩa phân phối và bộ nén.

Theo một phương án, copolyme dị pha là polyme bám dính. Thuật ngữ “polyme bám dính”, như được sử dụng trong bản mô tả này, là polyme, mặc dù tạo hạt ở nhiệt độ dưới nhiệt độ làm dính hoặc nhiệt độ làm mềm, kết tụ ở nhiệt độ trên nhiệt độ làm dính mà tại đó tăng sôi hoặc nhiệt độ làm mềm. Thuật ngữ “nhiệt độ làm dính” được xác định là nhiệt độ mà tại đó việc tạo tăng sôi hoặc việc khuấy bị ngừng do các hạt bị kết tụ quá trong tăng sôi. Sự kết tụ này có thể là tự phát hoặc xảy ra trong khoảng thời gian ngắn.

Polyme có thể có tính bám dính vốn có do đặc tính hóa học hoặc cơ học của nó hoặc do nó đi qua pha dính trong chu trình điều chế. Polyme bám dính còn được gọi là polyme không chảy tự do do xu hướng của chúng kết thành dạng kết tụ có kích cỡ lớn hơn nhiều so với các hạt ban đầu. Polyme dạng này có độ lỏng có thể chấp nhận được trong bình phản ứng tăng sôi pha khí; tuy nhiên, khi chuyển động ngừng, lực cơ học bổ sung được tạo ra bởi khí hóa lỏng đi qua đĩa phân phối là không đủ để phá vỡ dạng kết tụ tạo thành và tăng sôi sẽ không tái hóa lỏng. Ngoài ra, trong bình phản ứng tăng sôi được khuấy, sự kết tụ hạt có thể gây ảnh hưởng nghiêm trọng cho hoạt động trộn cơ học trong bình phản ứng. Các polyme này được phân loại thành các polyme mà có khe hở của thùng tối thiểu để tạo dòng chảy tự do ở thời gian lưu giữ 0 bằng 2 feet

(0,61m) và khe hở tối thiểu của thùng để tạo dòng chảy tự do ở thời gian lưu giữ lớn hơn năm phút nằm trong khoảng từ 4 feet (1,2 m) đến 8 feet (2,44m) hoặc lớn hơn.

Quy trình theo sáng chế bao gồm bước bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng thứ hai. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “chất chống đóng bám đa cấu tử” là chế phẩm chứa hai hoặc nhiều thành phần có khả năng ức chế, ngăn ngừa hoặc làm giảm sự đóng bám bình phản ứng: (i) sự kết tụ của copolyme dị pha và/hoặc (ii) sự kết dính của copolyme dị pha vào bề mặt bên trong của bình phản ứng polyme hóa thứ hai. Bề mặt bên trong cũng bao gồm các thành phần của bình phản ứng polyme hóa như các bề mặt của buồng phản ứng, bộ trao đổi nhiệt, bộ nén, hệ thống ống dẫn, đường ống của chu trình, đĩa phản ứng và/hoặc đầu dưới. Hiệu lực chống đóng bám của chất chống đóng bám đa cấu tử, tức là mức độ ức chế, ngăn ngừa hoặc giảm sự kết tụ/kết dính của hạt, có thể là toàn bộ (tức là ngăn ngừa hoàn toàn sự đóng bám) hoặc một phần (tức là làm giảm sự đóng bám) so với sự đóng bám đối với chất chống đóng bám đơn cấu tử và/hoặc không có chất chống đóng bám như được chỉ ra bởi lượng chất chống đóng bám đa cấu tử được sử dụng kết hợp với các thông số quy trình bình phản ứng.

Theo một phương án, chất chống đóng bám đa cấu tử bao gồm (i) chất làm hạn chế hoạt tính (ALA) và (ii) chất kiểm soát độ chọn lọc (SCA). Theo một phương án, chất chống đóng bám đa cấu tử có thể là hỗn hợp chứa ALA và SCA (tức là, hỗn hợp sơ bộ), hỗn hợp này được bổ sung vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai. Theo phương án khác, chất chống đóng bám đa cấu tử có thể được tạo thành ngay trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai, bằng cách bổ sung riêng rẽ ALA và bổ sung riêng rẽ SCA vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai.

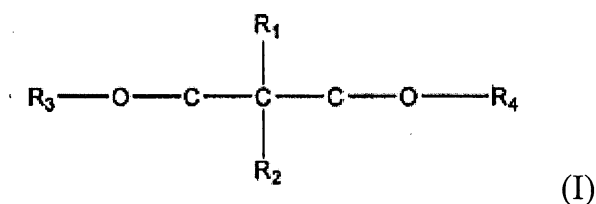
Theo một phương án, ALA có thể là este của axit carboxylic, dieste, dioleste và hỗn hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là este của axit mono- hoặc poly-carboxylic béo hoặc thơm. Ví dụ không giới hạn về các este của axit monocarboxylic thích hợp bao gồm etyl và metyl benzoat, p-methoxy etyl benzoat, p-ethoxy metyl benzoat, p-ethoxy etyl benzoat, etyl acrylat, metyl metacrylat, etylaxetat, p-cloetyl benzoat, p-amino hexyl benzoat, isopropyl naphthenat, n-amyl toluat, etylxyclohexanoat và propyl pivalat.

Ví dụ không giới hạn về các este của axit polycarboxylic thích hợp bao gồm

dimethylphtalat, diethylphtalat, di-n-propyl phtalat, diisopropyl phtalat, di-n-butyl phtalat, diisobutyl phtalat, di-tert-butyl phtalat, diisoamyl phtalat, di-tert-amyl phtalat, dinopentyl phtalat, di-2-ethylhexyl phtalat và di-2-etyldexylphtalat.

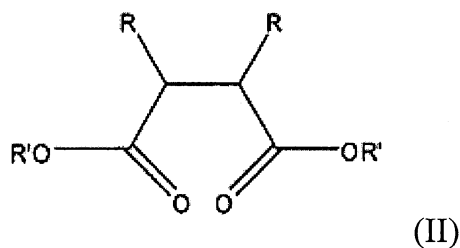
Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo C_4-C_{30} , có thể là mono hoặc poly (hai hoặc nhiều) este, có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể là no hoặc không no, và hỗn hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo C_4-C_{30} cũng có thể được thể bằng một hoặc nhiều nhóm phần tử thể chứa 14, 15 hoặc 16 nguyên tử khác loại. Ví dụ không giới hạn về các este của axit béo C_4-C_{30} monocarboxylic thích hợp bao gồm C_{1-20} alkyl este của axit béo C_{4-30} monocarboxylic, C_{1-20} alkyl este của axit béo C_{8-20} monocarboxylic, C_{1-4} allyl mono- và dieste của axit béo C_{4-20} monocarboxylic và axit dicarboxylic, C_{1-4} alkyl este của axit béo C_{8-20} monocarboxylic và axit dicarboxylic, và dẫn xuất C_{4-20} mono- hoặc polycarboxylate của ete C_{2-100} (poly)glycol hoặc C_{2-100} (poly)glycol. Theo các phương án khác nữa este của axit béo C_4-C_{30} 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(axetat), glyxeryl trieste của axit béo C_{2-40} carboxylic và hỗn hợp của chúng. Theo phương án khác nữa, este C_4-C_{30} béo là isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, chất làm hạn chế hoạt tính bao gồm diete. Diete có thể là dialkyl ete có công thức cấu tạo (I) sau:



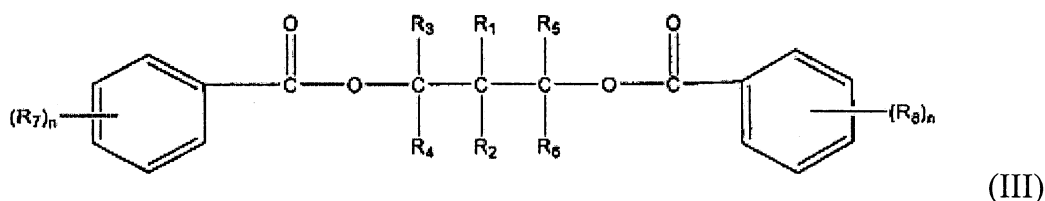
trong đó từ R_1 đến R_4 độc lập với nhau là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có đến 20 nguyên tử cacbon, có thể tùy ý chứa nhóm có 14, 15, 16 hoặc 17 nguyên tử khác loại, và R_1 và R_2 có thể là nguyên tử hydro. Dialkylete có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và có thể chứa một hoặc nhiều nhóm sau: nhóm alkyl, vòng béo, aryl, alkylaryl hoặc arylalkyl có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon và hydro.

Theo một phương án, chất làm hạn chế hoạt tính chứa thành phần succinat có công thức công tạo (II) sau:



trong đó R và R' có thể là giống nhau hoặc khác nhau, R và/hoặc R' bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau: 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 tạo vòng có thể được tạo thành thông qua một hoặc cả hai nguyên tử cacbon ở vị trí 2 và 3.

Theo một phương án, chất làm hạn chế hoạt tính chứa diol este có công thức cấu tạo (III) sau:



trong đó n là số nguyên từ 1 đến 5. R₁ và R₂ có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể được chọn từ nhóm bao gồm hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, allyl, phenyl hoặc nhóm halophenyl. R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ và R₈ có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể được chọn từ nhóm bao gồm hydro, halogen, hydrocarbyl được thế hoặc không được thế có từ 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 nhóm bao gồm 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 của vòng phenyl.

Chất chống đóng bám đa cấu tử bao gồm SCA. Theo một phương án, SCA là một hoặc nhiều alkoxy silan. Chất chống đóng bám đa cấu tử có thể chứa một hoặc nhiều alkoxy silan có công thức chung: SiR_m(OR')_{4-m} trong đó R độc lập trong mỗi trường hợp là hydro hoặc hydrocarbyl hoặc nhóm amin tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thế chứa một hoặc nhiều nhóm có 14, 15, 16 hoặc 17 nguyên tử khác

loại, R có đến 20 nguyên tử không kể hydro và halogen, R' là nhóm C₁₋₂₀ alkyl, và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo một phương án, R là C₆₋₁₂ aryl, alkyl hoặc aralkyl, C₃₋₁₂ xycloallyl, C₃₋₁₂alkyl mạch nhánh hoặc nhóm C₃₋₁₂ xyclo amino vòng, R' là C₁₋₄ allyl, và m là 1 hoặc 2. Ví dụ không giới hạn về các silan thích hợp bao gồm dixyclopentyldimethoxysilan, di-tert-butyldimethoxysilan, methylxyclohexyldimethoxysilan, etylxyclohexyldimethoxysilan, diphenyldimethoxysilan, diisopropyldimethoxysilan, di-n-propyldimethoxysilan, diisobutyldimethoxysilan, di-n-butyldimethoxysilan, xyclopentyltrimethoxysilan, isopropyltrimethoxysilan, n-propyltrimethoxysilan, n-propyltriethoxysilan, etyltriethoxysilan, tetramethoxysilan, tetraethoxysilan, xyclopentylpyrolidinodimethoxysilan, bis(pyrolidino)dimethoxysilan, bis(perhydroisoquinolino)dimethoxysilan, dimetyldimethoxysilan, tetraetyl orthosilicat, tetrametyl orthosilicat, tetramethoxyethoxy orthosilicat và hỗn hợp bất kỳ trên đây. Theo một phương án, thành phần silan là dixyclopentyldimethoxysilan, methylxyclohexyldimethoxysilan, hoặc n-propyltrimethoxysilan, và hỗn hợp bất kỳ của chúng. Theo một phương án khác, silan là dixyclopentyldimethoxysilan.

Theo một phương án, ALA và/hoặc SCA có thể được bổ sung vào bình phản ứng một cách riêng rẽ. Theo một phương án khác, ALA và SCA có thể được trộn cùng với nhau trước rồi được bổ sung vào bình phản ứng ở dạng hỗn hợp. Trong hỗn hợp, nhiều hơn một ALA hoặc nhiều hơn một SCA có thể được sử dụng. Theo một phương án, hỗn hợp có thể là một hoặc nhiều nhóm sau: dixyclopentyldimethoxysilan và isopropyl myristat, dixyclopentyldimethoxysilan và poly(etylen glycol) laurat, dixyclopentyldimethoxysilan và isopropyl myristat và polyglycol, methylxyclohexyldimethoxysilan và isopropyl myristat, n-propyltrimethoxysilan và isopropyl myristat, dimetyldimethoxysilan và methylxyclohexyldimethoxysilan và isopropyl myristat, dixyclopentyldimethoxysilan và n-propyltriethoxysilan và isopropyl myristat, và dixyclopentyldimethoxysilan và tetraethoxysilan và isopropyl myristat và hỗn hợp bất kỳ trên đây.

Theo một phương án, ALA và SCA được chọn để tạo ra copolyme dị pha không mùi. Theo một phương án, chất chống đóng bám đa cấu tử bao gồm C₁₋₂₀ alkyl este của axit béo C₈₋₂₀ monocarboxylic (như isopropyl myristat) và alkoxysilan, và quy trình điều chế copolyme dị pha không mùi.

Quy trình theo sáng chế bao gồm bước bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai và tạo ra copolyme dị pha có trị số Fc nằm trong khoảng từ 10% đến 50%, hoặc lớn hơn 15% đến 50%.

Quy trình theo sáng chế bao gồm bước bổ chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai với tốc độ sao cho chất chống đóng bám đa cấu tử có mặt trong copolyme dị pha focman ở nồng độ nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 200 ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 5 ppm đến 100 ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 10 ppm đến 50 ppm, hoặc khoảng 25 ppm. Nồng độ chất chống đóng bám đa cấu tử được tính theo tổng khối lượng của copolyme dị pha. Chất chống đóng bám đa cấu tử có thể được bổ sung gián đoạn hoặc liên tục vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai. Theo một phương án, chất chống đóng bám đa cấu tử được bổ sung liên tục. Theo phương án khác, việc bổ sung liên tục chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai được thực hiện để đảm bảo nồng độ chất chống đóng bám đa cấu tử nằm trong khoảng từ 20 ppm đến 30 ppm, hoặc 25 ppm trong copolyme dị pha focman.

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử với tốc độ sao cho chất chống đóng bám đa cấu tử có mặt trong copolyme dị pha với nồng độ nằm trong khoảng từ 10 ppm đến 50 ppm, và thu được copolyme dị pha có trị số Fc nằm trong khoảng từ lớn hơn 15% đến 40%.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước ức chế sự đóng bám trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai bằng chất chống đóng bám đa cấu tử. Bất ngờ là, tác giả đã phát hiện ra rằng việc bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai làm tăng khả năng hoạt động của bình phản ứng nhờ việc ức chế sự đóng bám (bao gồm phủ hạt, kết dính hạt và/hoặc kết tụ hạt) trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai. Việc bổ sung trực tiếp chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai có thể thu được copolyme dị pha với trị số Fc cao (tức là lượng cao su cao). Tác giả còn phát hiện ra rằng việc bổ sung trực tiếp chất chống đóng bám đa cấu tử theo sáng chế vào bình phản ứng thứ hai thu được khả năng chống đóng bám tốt hơn so với polyme hoạt hóa thu được bằng hỗn hợp ALA/SCA, sau đó được đưa vào bình phản ứng thứ hai. Hỗn hợp ALA/SCA cận bất kỳ có mặt trong polyme hoạt hóa có xu hướng mất hiệu quả trong việc ức chế sự đóng bám trong bình phản ứng thứ hai đối với copolyme dị pha có trị số Fc lớn hơn 10% hoặc lớn hơn

15%.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chất chống đóng bám đa cấu tử để có thể điều chế copolyme dị pha có trị số Fc lớn hơn 15%, hoặc lớn hơn 20%, hoặc lớn hơn 30%, hoặc nằm trong khoảng từ lớn hơn 15% đến 50%, mà không gây đóng bám bình phản ứng và/hoặc kết tụ hạt. Bất ngờ là đã phát hiện ra rằng chất chống đóng bám đa cấu tử không gây tác dụng bất lợi cho các đặc tính của copolyme dị pha focman.

Hơn nữa, việc sử dụng hiệp đồng chất chống đóng bám đa cấu tử theo sáng chế tạo ra khả năng chống đóng bám trong khi vẫn kiểm soát được quy trình theo sáng chế bao gồm bước ức chế sự đóng bám trong bình phản ứng thứ hai và đồng thời vẫn kiểm soát được số lượng pha gián đoạn có mặt trong copolyme dị pha bằng chất chống đóng bám đa cấu tử.

Bản chất dạng phức của chất chống đóng bám đa cấu tử giúp tăng khả năng kiểm soát quy trình. Theo một phương án, việc điều chỉnh tốc độ bổ sung hoặc tốc độ nạp chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai có thể được sử dụng để kiểm soát lượng pha cao su được tạo thành trong bình phản ứng thứ hai.

Theo một phương án, việc bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng thứ hai có thể được điều chỉnh một cách tương ứng trị số Fc của copolyme dị pha focman. Theo một phương án, quy trình bao gồm bước làm tăng việc bổ sung hoặc nếu không thì tăng lượng chất chống đóng bám đa cấu tử được bổ sung vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai và làm giảm trị số Fc của copolyme dị pha. Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước nạp hoặc nếu không thì bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai sao cho chất chống đóng bám đa cấu tử có mặt trong copolyme dị pha với nồng độ lớn hơn 25 ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 25 ppm đến 200 ppm, và tạo ra copolyme dị pha có trị số Fc nhỏ hơn 40%, hoặc nhỏ hơn 30%, hoặc nhỏ hơn 20%, hoặc nhỏ hơn 15%, hoặc nhỏ hơn 10% hoặc nhỏ hơn 5%.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước làm giảm việc bổ sung hoặc nếu không thì giảm lượng chất chống đóng bám đa cấu tử được bổ sung vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai và tăng trị số Fc của copolyme dị pha. Theo một phương án, quy trình bao gồm bước nạp hoặc nếu không thì bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai sao cho chất chống đóng bám đa cấu tử có mặt

trong copolyme dị pha ở nồng độ nhỏ hơn 25 ppm, hoặc nhỏ hơn 25 ppm đến 0,1 ppm, hoặc nằm trong khoảng từ nhỏ hơn 20 ppm đến 5 ppm, và tạo ra copolyme dị pha có trị số Fc ớn hơn 20%, hoặc lớn hơn 20% đến 50%.

Tỷ lệ giữa ALA và SCA có thể thay đổi. Chất chống đóng bám đa cấu tử có thể chứa ALA với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 mol% đến 99,9 mol% và SCA với lượng nằm trong khoảng từ 99,9 mol% đến 0,1 mol% (hoặc giá trị bất kỳ hoặc giá trị nằm trong khoảng đó). Theo một phương án, ALA và SCA có thể được cấp một cách riêng rẽ vào bình phản ứng để thu được tại đó chất chống đóng bám đa cấu tử có ALA với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 mol% đến 99,9 mol% và SCA với lượng nằm trong khoảng từ 99,9 mol% đến 0,1 mol%.

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước điều chỉnh tỷ lệ ALA:SCA và kiểm soát lượng pha gián đoạn có mặt trong copolyme dị pha. Lượng ALA tăng (và lượng SCA giảm) làm giảm lượng pha cao su được tạo thành. Lượng SCA tăng (lượng ALA giảm) làm tăng số lượng pha cao su được tạo thành. Ví dụ, lượng ALA tăng (nhờ đó làm giảm lượng SCA) làm giảm lượng pha polyme gián đoạn được tạo thành.

Theo một phương án, polyme hoạt hóa là polyme trên cơ sở propylen như homopolyme propylen. Quy trình bao gồm bước cho homopolyme propylen hoạt tính tiếp xúc với etylen (riêng rẽ hoặc kết hợp với propylen) trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai để thu được copolyme propylen chịu va đập. Quy trình còn bao gồm bước bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai với tốc độ sao cho chất chống đóng bám đa cấu tử có mặt trong copolyme propylen chịu va đập với nồng độ nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 200 ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 10 ppm đến 50 ppm. Nồng độ này được tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen chịu va đập.

Theo một phương án, copolyme propylen chịu va đập bao gồm homopolyme propylen pha liên tục trong đó copolyme propylen/etylen được phân tán (pha gián đoạn).

Theo một phương án, copolyme propylen chịu va đập có trị số Fc nằm trong khoảng từ 1% đến 50%, hoặc lớn hơn khoảng 10%, hoặc lớn hơn khoảng 15%, hoặc lớn hơn khoảng 20%, hoặc lớn hơn khoảng 30%, hoặc lớn hơn khoảng 40%.

Theo một phương án, copolyme propylen chịu va đập có trị số Ec nằm trong khoảng từ 0,1% đến 90%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 80%, hoặc nằm trong khoảng từ 10% đến 60%. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “lượng etylen” (“Ec”) là phần trăm khối lượng của etylen có mặt trong pha gián đoạn của polyme dị pha. Trị số Ec được tính theo tổng khối lượng của pha gián đoạn (hoặc cao su). Theo phương án khác nữa, quy trình này bao gồm bước ức chế, bằng chất chống đóng bám đa cấu tử, sự đóng bám trong bình phản ứng thứ hai của polycopolymer chịu va đập propylen có trị số Fc lớn hơn 15% và trị số Ec nằm trong khoảng từ 1% đến 80%.

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước tạo thành các hạt copolyme dị pha và phủ các hạt này bằng chất chống đóng bám đa cấu tử. Các hạt này có thể có giá trị D50 nằm trong khoảng từ 0,001 in (0,0254 cm) đến 0,5 in (1,27 cm) hoặc nằm trong khoảng từ 0,015 in (0,381 cm) đến 0,05 in (1,27 cm). Theo phương án khác, các hạt polycopolymer chịu va đập propylen được tạo thành có giá trị D50 là khoảng 0,025 in (0,635 cm). Như được sử dụng trong bản mô tả này, “D50” là sự phân bố hạt sao cho 50% lượng hạt mẫu có kích cỡ trên khoảng kích cỡ hạt đã nêu.

Sáng chế đề xuất chất chống đóng bám đa cấu tử tạo ra polyme dị pha không đóng bám vào bình phản ứng thứ hai, không kết dính vào bề mặt bên trong của bình phản ứng thứ hai (tức là không kết dính vào bộ trao đổi nhiệt, bộ nén khí của chu trình, đĩa phản ứng, và/hoặc đầu dưới của bình phản ứng polyme hóa pha khí), và không kết tụ. Không giới hạn ở lý thuyết cụ thể bất kỳ, nên hiểu rằng chất chống đóng bám đa cấu tử phủ bề mặt bên trong của bình phản ứng polyme hóa thứ hai và/hoặc phủ các hạt copolyme dị pha. Bằng cách này, chất chống đóng bám đa cấu tử ức chế sự đóng bám như sự kết tụ hạt và/hoặc sự kết dính bề mặt của hạt.

Theo một phương án, tốt hơn là sự có mặt của chất chống đóng bám đa cấu tử trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai giúp kiểm soát quy trình tốt hơn đối với (i) nhiệt độ tăng sôi, (ii) hoạt tính tĩnh trong bình phản ứng, và (iii) kiểm soát nhiệt độ ngưng trong buồng phản ứng (duy trì tăng sôi không có nhiệt độ ngưng nằm trong khoảng từ 1°C đến 6°C) so với chất chống đóng bám có đơn cấu tử.

Sáng chế đề xuất quy trình điều chế copolyme khác. Theo một phương án, quy trình điều chế copolyme được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước đưa polyme hoạt hóa từ bình phản ứng polyme hóa thứ nhất vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai.

Polyme hoạt hóa được điều chế trong bình phản ứng polyme hóa thứ nhất được đưa vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai như đã được mô tả trước đó. Trong bình phản ứng thứ hai, polyme hoạt hóa được tiếp xúc với ít nhất một olefin trong các điều kiện polyme hóa để tạo thành các hạt copolyme chịu va đập trong bình phản ứng thứ hai. Quy trình còn bao gồm bước bổ sung chất phủ vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai và phủ các hạt bằng chất phủ này.

Mỗi hạt có bề mặt ngoài xác định hoặc nếu không thì liên kết một phần bên trong của hạt. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “chất phủ” là chất kết dính với hoặc nếu không thì liên kết với bề mặt ngoài của các hạt copolyme dị pha focman trong các điều kiện polyme hóa. Chất phủ có thể là chất lỏng, hạt rắn, hoặc chất liệu bán rắn mịn. Chất phủ có thể được bổ sung ở dạng tinh khiết, ở dạng dung dịch, hoặc ở dạng huyền phù.

Chất phủ tiếp xúc và kết dính với bề mặt ngoài của các hạt copolyme thu được trong bình phản ứng thứ hai. Chất phủ theo sáng chế ức chế sự đóng bám bình phản ứng bằng cách (i) phủ các hạt polyme focman trong khi (ii) không tạo ra các đặc tính bất lợi cho các hạt copolyme focman. Do vậy, việc tạo ra lớp phủ lên các hạt làm giảm mức hư hỏng của bình phản ứng và làm tăng hiệu suất điều chế.

Theo một phương án, chất phủ được chọn từ một hoặc nhiều chất sau: polyglycol có khối lượng phân tử lớn, dendrime, và polyme có khối lượng phân tử lớn có nhóm cho điện tử, SCA, ALA và hỗn hợp bất kỳ trên đây. Theo một phương án, chất phủ là polyglycol có khối lượng phân tử lớn (high molecular weight – HMW), riêng rẽ hoặc kết hợp với một hoặc nhiều thành phần bổ sung. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “polyglycol có khối lượng phân tử lớn” là polyglycol có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 500 đến 200.000. Ví dụ không giới hạn về các polyglycol HMW thích hợp bao gồm glyxerol, hỗn hợp glyxerit, poly(alkylen)glycol (tức là, etylen glycol) poly(alkoxy)(alkylen) glycol (tức là, methoxypolyetylen glycol), và/hoặc polyglycol ete (như C₂₋₁₀₀ polyglycol ete) có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ 500 đến 200.000.

Theo phương án khác, chất phủ là phân tử có nhiều mạch nhánh như dendrime. Như được sử dụng trong bản mô tả này “dendrime” (hoặc “polyme hình sao đặc”) là polyme có ít nhất ba mạch nhánh riêng rẽ tỏa ra từ nhân lõi chung. Các mạch nhánh

riêng rẽ có thể có hoặc có thể không có các nhóm chức đầu cuối. Theo một phương án, các mạch nhánh chứa các nhóm chức đầu cuối. Ví dụ không giới hạn về các nhóm chức thích hợp cho dendrime bao gồm các nhóm sau: amino, hydroxy, mercapto, carboxy, alkenyl, allyl, vinyl, amido, halo, ure, oxiranyl, aziridinyl, oxazolinyl, imidazolinyl, sulfonato, phosphonato, isoxyanato và isothioxyanato. Ví dụ không giới hạn khác về các dendrime thích hợp bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau: polyamidoamindendrime, phosphodendrime, polylysindendrime và polypropylenimindendrime.

Theo một phương án, chất phủ có thể là polyme có khối lượng phân tử lớn (HMW) chứa ít nhất một nhóm cho điện tử và có khối lượng phân tử ít nhất là 300, hoặc nằm trong khoảng từ 300 đến 200.000. Ví dụ không giới hạn về polyme HMW thích hợp có nhóm cho điện tử bao gồm tetrakis(metylen(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)metan, octadexyl-3-(3',5'-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 2,2'-thiodietylen bis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 2,2'-etyliden-bis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2'-(2-metylpropyliden)bis[4,6-xylenol], tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl) isoxyanurat, 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)benzen, 2,2'-metylenbis(6-*tert*-butyl-4-metylphenol), 4,4'-butylidenbis(6-*tert*-butyl-3-metylphenol), poly(dixyclopentadien-co-*p*-cresol), tris(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-dimetylbenzyl) isoxyanurat, metylen glycol bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-metylphenyl)propionat, 1,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazin, 3,3'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*n,n'*-hexametylendipropionamit, 1,1,3-tris(2-metyl-4-hydroxy-5-*tert*-butylphenyl)butan, 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-*m*-cresol), 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-*p*-cresol), 2,2'-metylenbis[6-(1-metylxyclohexyl)-*p*-cresol], tetrakis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4'-diylbisphosphonit, tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphat, 3,9-bis(2,4-di-*tert*-butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan, tris(nonylphenyl) phosphat, dioctadexyl 3,3'-thiodipropionat, didodexyl 3,3'-thiodipropionat, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(*tert*-butyl)-6-(*sec*-butyl)phenol, 2-(3,5-di-*tert*-amyl-2-hydroxyphenyl)benzotriazol, axit5-benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzensulfonic, 2-(5-clo-2-benzotriazolyl)-6-*tert*-butyl-*p*-cresol, 2-(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl)-5-clobenzotriazol, 2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphenyl)benzotriazol, 2-hydroxy-4-*n*-octyloxybenzophenon, 2,2'-metylenbis[6-

(benzotriazol-2-yl)-4-tert-octylphenol], poly- {[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-1,6-hexandiyl[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]}}, poly(n-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidyl succinat), bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacat, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacat và hỗn hợp bất kỳ trên đây.

Theo một phương án, chất phủ không có mặt ở bên trong hạt. Nói cách khác, phần bên trong của hạt không có chất phủ. Không giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, nên hiểu rằng độ lớn của các chất phủ trên đây ngăn ngừa chất phủ di chuyển vào các lỗ/vi lỗ của các hạt copolyme chịu va đập. Điều ngạc nhiên và bất ngờ là, tác giả đã phát hiện ra rằng chất phủ theo sáng chế có độ lớn – độ lớn phân tử và/hoặc độ lớn ở trạng thái vật lý của chất phủ (tức là dạng bột) – mà duy trì chất phủ trên bề mặt ngoài của bề mặt hạt và đồng thời ngăn ngừa chất phủ di chuyển và/hoặc dịch chuyển vào phần bên trong của hạt.

Theo một phương án, chất phủ có thể là hỗn hợp chứa hai hoặc nhiều nhóm sau: polyglycol có khối lượng phân tử lớn, dendrime và polyme có khối lượng phân tử lớn có nhóm cho điện tử. Mỗi thành phần (nếu có mặt) có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 99,9% khối lượng, tính theo tổng khối lượng chất phủ.

Theo phương án khác nữa, chất phủ có thể chứa silan kết hợp với một hoặc nhiều nhóm sau: polyglycol có khối lượng phân tử lớn, dendrime và polyme có khối lượng phân tử lớn có nhóm cho điện tử. Mỗi thành phần (nếu có mặt) có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 99,9% khối lượng, tính theo tổng khối lượng chất phủ.

Chất phủ có thể được bổ sung vào bình phản ứng thứ hai ở dạng hỗn hợp sơ bộ hoặc tại chỗ như được mô tả trên đây. Theo một phương án, quy trình bao gồm bước trộn hai hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm bao gồm polyglycol có khối lượng phân tử lớn, dendrime, polyme có khối lượng phân tử lớn có nhóm cho điện tử, và silan, và tạo ra chất phủ. Theo phương án khác nữa, bước trộn các thành phần phủ xảy ra trước khi chất phủ được đưa vào trong bình phản ứng thứ hai.

Chất phủ có thể phủ một phần của bề mặt ngoài của mỗi hạt. Theo phương án khác, chất phủ có thể phủ toàn bộ hoặc hầu như toàn bộ bề mặt ngoài của một hoặc nhiều hạt copolyme. Theo một phương án, quy trình bao gồm bước đưa chất phủ lên

toàn bộ bề mặt ngoài của ít nhất một hạt. Việc phủ này bao quanh hoàn toàn, hoặc hầu như bao quanh, ít nhất một hạt bằng lớp phủ. Theo nghĩa này, lớp phủ phủ toàn bộ bề mặt ngoài, của ít nhất một hạt. Theo phương án khác nữa, chất phủ được bổ sung vào bình phản ứng polyme hóa với lượng đủ và theo cách phù hợp để phủ toàn bộ bề mặt ngoài, hoặc hầu như toàn bộ bề mặt, của mỗi hạt copolyme dị pha flocman.

Theo một phương án, chất phủ chỉ chứa một hoặc nhiều polyglycol có khối lượng phân tử lớn. Theo phương án khác, các hạt copolyme chịu va đập đã được phủ là không mùi.

Chất phủ có thể được bổ sung gián đoạn hoặc liên tục vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai. Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước nạp liên tục chất phủ vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai.

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước bổ sung chất phủ vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai với tốc độ sao cho chất phủ có mặt trên bề mặt của copolyme dị pha với nồng độ nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 200 ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 5 ppm đến 100 ppm, hoặc nằm trong khoảng từ 10 ppm đến 50 ppm.

Theo một phương án, các hạt copolyme chịu va đập có giá trị D50 nằm trong khoảng từ 0,001 inơ đến 0,5 inơ (0,00254-1,27 cm), hoặc nằm trong khoảng từ 0,015 inơ đến 0,05 inơ (0,0381-0,127 cm), hoặc khoảng 0,025 inơ (0,0635 cm).

Theo một phương án, quy trình này bao gồm bước bổ sung chất phủ vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai để thu được lớp phủ có độ dày nằm trong khoảng từ 0,01 μm đến 200 μm hoặc nằm trong khoảng từ 0,1 μm đến 100 μm , hoặc nằm trong khoảng từ 1 μm đến 10 μm .

Theo một phương án, pha liên tục có thể là polyme trên cơ sở propylen như homopolyme propylen hoặc copolyme propylen/olefin. Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme propylen.

Theo một phương án, pha gián đoạn có thể là polyme trên cơ sở etylen hoặc copolyme trên cơ sở propylen. Ví dụ không giới hạn về các polyme trên cơ sở etylen thích hợp bao gồm homopolyme etylen, copolyme etylen/olefin và copolyme etylen/propylen. Ví dụ không giới hạn về các polyme trên cơ sở propylen thích hợp bao gồm copolyme propylen/olefin và copolyme propylen/etylen.

Theo một phương án, các hạt bao gồm pha liên tục mà là homopolyme propylen và pha gián đoạn của copolyme propylen và etylen. Nên hiểu rằng lượng etylen của pha gián đoạn sẽ xác định pha gián đoạn là copolyme propylen/etylen (phần lớn là phần trăm khối lượng của đơn vị có dẫn xuất từ propylen) hay là copolyme etylen/propylen (phần lớn là phần trăm khối lượng của đơn vị có dẫn xuất từ etylen). Pha gián đoạn có trị số E_c nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 80% khối lượng.

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước tạo ra các hạt copolyme chịu va đập bao gồm copolyme propylen/etylen được phân tán trong homopolyme propylen. Copolyme chịu va đập có trị số F_c nằm trong khoảng từ 1% đến 50%. Theo phương án khác, các hạt copolyme chịu va đập có trị số F_c lớn hơn khoảng 10%, hoặc lớn hơn khoảng 15%, hoặc lớn hơn khoảng 20%, hoặc lớn hơn khoảng 30%, hoặc lớn hơn khoảng 40%. Theo phương án khác nữa, các hạt copolyme chịu va đập có trị số F_c nằm trong khoảng từ lớn hơn 15% đến 40%.

Theo một phương án, copolyme propylen và etylen của copolyme chịu va đập có trị số E_c nằm trong khoảng từ 0,1% đến 80%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 60%, hoặc nằm trong khoảng từ 2% đến 50%, hoặc nằm trong khoảng từ 3% đến 30%.

Mặc dù phần mô tả về chất phủ đề cập đến việc bổ sung vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai, tuy nhiên, nên hiểu rằng chất phủ có thể được bổ sung vào bình phản ứng polyme hóa thứ nhất mà được sử dụng trong quy trình polyme hóa một giai đoạn (một bình phản ứng) và/hoặc quy trình polyme hóa nhiều giai đoạn (nhiều bình phản ứng).

Sáng chế đề xuất quy trình khác. Theo một phương án, quy trình polyme hóa được đề xuất bao gồm việc đưa polyme hoạt hóa bao gồm ít nhất 6% khối lượng polyme mịn vào bình phản ứng polyme hóa. Quy trình này bao gồm bước cho polyme hoạt hóa này tiếp xúc với ít nhất một olefin trong các điều kiện polyme hóa, và thu được copolyme dị pha có trị số F_c ít nhất là 30% khối lượng. Copolyme dị pha được tạo thành có chỉ số độ chảy lớn hơn 0,65, hoặc lớn hơn 0,70.

Theo một phương án, polyme mịn là homopolyme propylen.

Copolyme dị pha có thể là copolyme dị pha bất kỳ như được mô tả ở đây bao gồm polyme chứa lượng lớn cao su và/hoặc polyme dính. Theo một phương án,

copolymer dị pha là copolymer chịu va đập bao gồm polymer trên cơ sở propylen pha liên tục và copolymer propylen/etylen pha gián đoạn, copolymer chịu va đập có trị số Fc là ít nhất 30%, hoặc ít nhất từ 30% đến 50%, và trị số Ec nằm trong khoảng từ 10% đến 50%, hoặc nằm trong khoảng từ 30% đến 40%.

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước ức chế sự kết tụ của copolymer dị pha trong bình phản ứng polymer hóa bằng polymer mịn. Không bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, nên hiểu rằng độ bám dính của hạt bị ảnh hưởng bởi thành phần cao su, độ dày, và/hoặc mức độ phủ trên bề mặt ngoài của hạt. Khi đạt được điều kiện quan trọng, các hạt dính sẽ dính với các hạt dính hoặc các hạt không dính khác và tạo thành dạng kết tụ. Mức kết tụ hạt tùy thuộc vào số lượng và kích thước của các hạt dính và đóng vai trò làm lớp cách điện. Lớp cách điện này của copolymer mịn ngăn ngừa sự kết tụ hạt.

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước gắn lượng lớn polymer mịn với ít nhất một hạt copolymer dị pha. Polymer mịn có kích thước nhỏ hơn 200 μm , hoặc nhỏ hơn 125 μm . Polymer mịn gắn với phần cao su của copolymer dị pha. Polymer mịn phủ phần cao su của copolymer chịu va đập lên mặt ngoài của các hạt copolymer dị pha focman. Theo một phương án, polymer mịn gắn với và phủ toàn bộ, hoặc hầu như toàn bộ, phần giàu cao su của copolymer dị pha hạt. Polymer mịn đã gắn vào hoạt động như lớp cách điện để ức chế hoặc ngăn ngừa sự kết tụ hoàn toàn của các hạt copolymer dị pha. Điều ngạc nhiên và bất ngờ là, tác giả đã phát hiện ra rằng polymer mịn không tách khỏi pha cao su dính. Không giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, nên hiểu rằng polymer mịn không rời ra khỏi các hạt dính do khối lượng của chúng nhẹ và không có crackin trong polymer mịn.

Theo một phương án, phần lớn polymer mịn không chứa cao su, hoặc hầu như không chứa cao su. Polymer mịn có thể là polymer trên cơ sở propylen như được tạo thành trong bình phản ứng thứ nhất chẳng hạn. Theo phương án khác nữa, polymer mịn là homopolymer propylen. Không giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, nên hiểu rằng bản chất không chứa cao su của polymer mịn có thể là do polymer mịn ở trong bình phản ứng thứ nhất lâu hơn so với các hạt rời và do đó có hoạt tính thấp hơn khi polymer mịn di chuyển vào bình phản ứng thứ hai. Theo một phương án, các hạt rời có kích cỡ nằm trong khoảng từ 150 μm đến 3500 μm .

Điều ngạc nhiên và bất ngờ là, tác giả đã phát hiện ra rằng lượng ít nhất là 6% khối lượng polyme mịn tạo ra copolyme dị pha có độ chảy có thể chấp nhận được. Các hạt copolyme dị pha có chỉ số độ chảy lớn hơn 0,65, hoặc lớn hơn hoặc bằng 0,70, hoặc nằm trong khoảng từ 0,70 đến 1,0. Tốt hơn là, quy trình thu được độ chảy của các hạt giàu cao su và/hoặc các hạt dính mà không cần chất trợ chảy, tức là không cần bổ sung chất liệu hạt trợ. Nói cách khác, độ chảy đạt được đối với các hạt giàu cao su và/hoặc hạt dính mà không cần bổ sung chất trợ chảy ngoại lai. Hơn nữa, quy trình theo sáng chế không đòi hỏi bước điều chế bổ sung hoặc hệ phương pháp để đạt được độ chảy của các hạt giàu cao su. Do vậy, quy trình theo sáng chế không đòi hỏi thiết bị bổ sung.

Mỗi quy trình điều chế polyme có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án được mô tả trong bản mô tả này.

Sáng chế đề xuất chế phẩm. Theo một phương án, sáng chế đề xuất hạt copolyme chịu va đập. Hạt copolyme chịu va đập bao gồm pha liên tục và pha gián đoạn được phân tán trong pha liên tục. Lớp phủ có mặt trên mặt ngoài của hạt. Hạt có thể được tạo thành theo cách polyme hóa bất kỳ ở trên và quy trình phủ được mô tả dưới đây. Mặc dù phần mô tả đề cập đến hạt, tuy nhiên nên hiểu rằng phần mô tả ứng dụng với một, nhiều hoặc toàn bộ các hạt được tạo thành bằng quy trình polyme hóa bất kỳ được mô tả dưới đây.

Theo một phương án, hạt copolyme chịu va đập có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án của hạt copolyme dị pha được phủ flocman được điều chế bởi quy trình sử dụng chất phủ ở trên.

Theo một phương án, lớp phủ được tạo ra từ chất phủ như được mô tả ở đây.

Theo một phương án, lớp phủ trên hạt copolyme chịu va đập được chọn từ polyglycol có khối lượng phân tử lớn, dendrime, polyme có khối lượng phân tử lớn có nhóm cho điện tử alkoxysilan và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, lớp phủ bao quanh hầu như toàn bộ bề mặt ngoài của hạt copolyme chịu va đập.

Theo một phương án, lớp phủ trên hạt copolyme chịu va đập có độ dày nằm trong khoảng từ 0,01 μm đến 200 μm .

Theo một phương án, pha liên tục của copolyme chịu va đập được chọn từ homopolyme propylen, copolyme propylen/olefin và copolyme propylen/etylen.

Theo một phương án, pha gián đoạn của copolyme chịu va đập được chọn từ homopolyme etylen, copolyme etylen/olefin và copolyme propylen/etylen.

Theo một phương án, pha gián đoạn của copolyme chịu va đập chứa etylen. Pha gián đoạn có trị số Ec nằm trong khoảng từ 1% đến 80% khối lượng.

Theo một phương án, copolyme chịu va đập có trị số Fc nằm trong khoảng từ 1% đến 50%, hoặc lớn hơn 15% đến 50%.

Theo một phương án, hạt copolyme chịu va đập có phần bên trong được xác định bằng bề mặt bên ngoài của hạt (hoặc bề mặt ngoài của hạt) như được mô tả ở trên. Phần bên trong của hạt không có lớp phủ và/hoặc chất phủ.

Theo một phương án, hạt copolyme chịu va đập có đường kính nằm trong khoảng từ 0,015 in (0,381 mm) đến 0,05 in (1,27 cm).

Các hạt copolyme dị pha đã được phủ và/hoặc các hạt copolyme chịu va đập đã được phủ có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án được mô tả ở đây.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hạt copolyme chịu va đập. Hạt bao gồm pha gián đoạn được phân tán trong pha liên tục. Pha liên tục chứa polyme trên cơ sở propylen. Copolyme chịu va đập có trị số Fc lớn hơn 30%. Ít nhất một polyme mịn được gắn với bề mặt ngoài của copolyme chịu va đập hạt. Theo một phương án, polyme mịn được gắn vào phần hạt giàu cao su.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất một lượng lớn các hạt copolyme chịu va đập. Một lượng lớn các hạt copolyme chịu va đập có chỉ số độ chảy lớn hơn 0,65, hoặc lớn hơn 0,70, hoặc nằm trong khoảng từ 0,7 đến 1,0.

Theo một phương án, pha gián đoạn bao gồm copolyme propylen/etylen. Pha gián đoạn có trị số Ec nằm trong khoảng từ 10% đến 50%.

Theo một phương án, (các) hạt là polyme bám dính và/hoặc polyme giàu cao su.

Theo một phương án, polyme mịn phủ toàn bộ, hoặc hầu như toàn bộ, diện tích bề mặt mà tại đó pha gián đoạn được phơi sáng từ bề mặt ngoài của hạt. Nói cách khác,

polyme mịn phủ toàn bộ, hoặc hầu như toàn bộ, vùng hạt giàu cao su hoặc vùng hạt dính.

Hạt copolyme chịu va đập có thể bao gồm một hoặc nhiều phương án được mô tả trong bản mô tả này.

Chế phẩm chống đóng bám bất kỳ trên đây có thể được bổ sung trong bình phản ứng polyme hóa thứ nhất và/hoặc bình phản ứng polyme hóa thứ hai cùng với polyme chứa các hạt mịn.

Định nghĩa

Tất cả các tài liệu viện dẫn đến Bảng nguyên tố tuần hoàn trong bản mô tả này dùng để nói đến Bảng nguyên tố tuần hoàn được xuất bản và giữ bản quyền bởi CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các tài liệu viện dẫn bất kỳ đến nhóm hoặc các nhóm sẽ là nhóm hoặc các nhóm phản ánh trong Bảng nguyên tố tuần hoàn này bằng cách sử dụng hệ IUPAC để đánh số nhóm. Trừ khi có chỉ dẫn khác, được nêu trong bản mô tả và theo lĩnh vực kỹ thuật này, tất cả các phần và phần trăm được tính theo khối lượng. Nhằm mục đích ứng dụng thực tế patent Mỹ, nội dung của patent, đơn yêu cầu cấp patent, hoặc tài liệu công bố bất kỳ được viện dẫn ở đây được kết hợp vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn (hoặc dạng tài liệu Mỹ tương đương của chúng được kết hợp vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn), đặc biệt là đối với phần mô tả về kỹ thuật tổng hợp, các định nghĩa (trong phạm vi không đối lập với các định nghĩa bất kỳ được đưa ra ở đây) và hiểu biết chung trong lĩnh vực này.

Khoảng giá trị số bất kỳ được nêu ở trên, bao gồm tất cả các giá trị từ giới hạn trên và giới hạn dưới, với số gia của một đơn vị, với điều kiện có sự tách của ít nhất hai đơn vị giữa giới hạn dưới bất kỳ và giới hạn trên bất kỳ. Ví dụ, nếu cho rằng các đặc tính về thành phần, đặc tính vật lý hoặc các đặc tính khác, ví dụ, khối lượng phân tử, chỉ số nóng chảy, v.v., nằm trong khoảng từ 100 đến 1.000, dự định rằng tất cả các giá trị riêng rẽ như 100, 101, 102, v.v., và khoảng giá trị dưới như nằm trong khoảng từ 100 đến 144, nằm trong khoảng từ 155 đến 170, nằm trong khoảng từ 197 đến 200, v.v., được liệt kê chính xác trong bản mô tả này. Đối với khoảng giá trị chứa các giá trị nhỏ hơn, hoặc chứa số thập phân lớn hơn một (ví dụ, 1,1, 1,5, v.v.), một đơn vị được xem là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, là thích hợp. Đối với khoảng giá trị chứa các số có một chữ số nhỏ hơn 10 (ví dụ, nằm trong khoảng từ 1 đến 5), một đơn vị thường

được xem là 0,1. Chỉ có các ví dụ về các giá trị được dự định cụ thể, và tất cả các dạng tổ hợp có thể xảy ra của các giá trị bằng số nằm giữa giá trị thấp nhất và giá trị cao nhất được liệt kê, được xem là được nêu chính xác trong ứng dụng này. Nói các khác, khoảng giá trị số bất kỳ được nêu ở đây bao gồm giá trị bất kỳ hoặc khoảng giá trị nằm trong khoảng đã nêu. Khoảng giá trị số đã được nêu, như được mô tả trong bản mô tả này, liên quan đến tỷ lệ, phần trăm khối lượng của thành phần, khối lượng phân tử và các đặc tính khác.

Thuật ngữ “bao gồm”, và các từ tương tự, không có nghĩa là loại trừ sự có mặt của thành phần, bước hoặc quy trình bổ sung, dù giống nhau hay khác nhau như được mô tả trong bản mô tả này. Để tránh bất kỳ sự không chắc chắn nào, tất cả các thành phần ở đây, thông qua việc sử dụng thuật ngữ “bao gồm”, có thể bao gồm chất phụ trợ bổ sung bất kỳ, tá được, hoặc hợp chất dạng polyme hoặc dạng khác, trừ khi có chỉ dẫn khác. Trái lại, thuật ngữ “hầu như chứa” không bao gồm phạm vi của câu kể tiếp theo bất kỳ, thành phần, bước hoặc quy trình khác bất kỳ, ngoại trừ thành phần, bước hoặc quy trình không cần thiết cho sự vận hành. Thuật ngữ “gồm” không bao gồm thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ không được mô tả hoặc liệt kê cụ thể. Thuật ngữ “hoặc”, trừ khi có chỉ dẫn khác, dùng để chỉ nhóm riêng biệt được liệt kê cũng như trong tổ hợp bất kỳ.

Các thuật ngữ “hỗn hợp” hoặc “hỗn hợp polyme”, như được sử dụng trong bản mô tả này, là hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyme. Hỗn hợp này có thể được hoặc không được trộn lẫn (không được tách pha ở mức phân tử). Hỗn hợp này có thể hoặc không phải là pha được tách. Hỗn hợp này có thể chứa hoặc có thể không chứa một hoặc nhiều cấu hình miền, như được xác định bằng quang phổ điện tử truyền qua, tán xạ ánh sáng, tán xạ tia x, và các phương pháp khác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Thuật ngữ “chế phẩm” như được sử dụng trong bản mô tả này, bao gồm hỗn hợp của các nguyên liệu chứa chế phẩm cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân hủy được tạo ra từ các nguyên liệu của chế phẩm.

Thuật ngữ “polyme” là hợp chất cao phân tử được điều chế bằng cách polyme hóa các monome giống nhau hoặc khác nhau. “Polyme” bao gồm homopolyme, copolyme, terpolyme, interpolyme, và v.v.. Thuật ngữ “interpolyme” nghĩa là polyme được điều chế bằng cách polyme hóa ít nhất hai dạng monome hoặc comonome. Thuật

ngữ này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, copolyme (dùng để chỉ polyme được điều chế từ hai dạng monome khác nhau), terpolyme (dùng để chỉ polyme được điều chế từ ba dạng monome khác nhau) và tetrapolyme (dùng để chỉ polyme được điều chế từ bốn dạng monome khác nhau) và các dạng tương tự.

Thuật ngữ “interpolyme” như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ polyme được điều chế bằng cách polyme hóa ít nhất hai dạng monome khác nhau. Thuật ngữ chung interpolyme còn bao gồm các copolyme, thường được dùng để chỉ polyme được điều chế từ hai monome khác nhau và polyme được điều chế từ nhiều hơn hai dạng monome khác nhau.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở etylen”, như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ polyme chứa phần lớn phần trăm khối lượng của monome etylen có thể polyme hóa được (tính theo tổng khối lượng của monome có thể polyme hóa được) và tùy ý có thể chứa ít nhất một comonome có thể polyme hóa được.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở propylen”, như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ polyme chứa phần lớn phần trăm khối lượng của monome propylen có thể polyme hóa được (tính theo tổng khối lượng của monome có thể polyme hóa được) và tùy ý có thể chứa ít nhất một (hoặc nhiều) comonome có thể polyme hóa được.

Thuật ngữ “copolyme propylen/etylen” như được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ polyme chứa phần lớn phần trăm khối lượng của monome propylen có thể polyme hóa được (tính theo tổng khối lượng monome có thể polyme hóa được), monoetylen có thể polyme hóa được (monome chiếm ưu thế thứ hai), và tùy ý ít nhất một monome α -olefin khác.

Thuật ngữ “nguyên tử khác loại” dùng để chỉ nguyên tử khác ngoài cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại được ưu tiên bao gồm: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se và Ge.

Các thuật ngữ “hydrocarbyl” và “hydrocarbon” dùng để chỉ phần tử thế chỉ chứa nguyên tử hydro và nguyên tử cacbon, bao gồm các nhóm mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc không no, vòng, đa vòng hoặc không vòng. Các ví dụ bao gồm nhóm alkyl-, xycloalkyl-, alkenyl-, alkadienyl-, xycloalkenyl-, xycloalkadienyl-, aryl- và

nhóm alkynyl-. “Hydrocarbyl được thế” và “hydrocarbon được thế” dùng để chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm phần tử thế không hydrocarbyl. Thuật ngữ “nguyên tử khác loại chứa hydrocarbyl”, “heterohydrocarbyl” và các thuật ngữ tương tự để chỉ các nhóm có ít nhất một nguyên tử ngoài nguyên tử hydro hoặc cacbon cùng với một hoặc nhiều nguyên tử cacbon và một hoặc nhiều nguyên tử hydro hoặc cacbon cùng với một hoặc nhiều nguyên tử cacbon và một hoặc nhiều nguyên tử hydro.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “thơm” dùng để chỉ hệ nhân liên hợp dạng vòng, nhiều nguyên tử chứa điện tử $((4\delta+2) \pi$, trong đó δ là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1. Thuật ngữ “được kết hợp” như được sử dụng trong bản mô tả này, đối với hệ vòng chứa hai hoặc nhiều vòng, nhiều nguyên tử có nghĩa là đối với ít nhất hai vòng của chúng, ít nhất một cặp nguyên tử liền kề chứa trong cả hai vòng. Thuật ngữ “aryl” dùng để chỉ phần tử thế thơm hóa trị một, có thể là một nhân thơm hoặc nhiều nhân thơm, được kết hợp cùng nhau, được liên kết cộng hóa trị, hoặc được liên kết với nhóm thông thường như gốc metylen hoặc etylen. Ví dụ về nhân thơm bao gồm phenyl, naphtyl, anthraxenyl và biphenyl, trong số các nhân khác.

“Aryl được thế” dùng để chỉ nhóm aryl có một hoặc nhiều hydro nguyên tử, được liên kết với nguyên tử cacbon bất kỳ, được thay thế với một hoặc nhiều nhóm chức như alkyl, alkyl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, substituted heteroxycloalkyl, halogen, alkylhalo (ví dụ, CF_3), hydroxy, amino, phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, và hydrocarbon cả no và không no, được kết hợp với nhân thơm, được liên kết cộng hóa trị hoặc được liên kết với nhóm thông thường như gốc metylen hoặc etylen. Nhóm liên kết thông thường còn có thể là carbonyl, ở dạng benzophenon hoặc oxy, ở dạng diphenylete, hoặc nitơ, ở dạng diphenylamin.

Phương pháp thử nghiệm

Chỉ số độ chảy: độ chảy của polyme bột được đo bằng chỉ số Sotax (bằng máy thử nghiệm độ chảy FT-300). Máy thử nghiệm độ chảy đo tốc độ chảy của chất rắn qua khe cố định bằng lực hút ở các mức rung khác nhau. Việc rung được áp dụng trước và trong khi đổ hạt ra. Tiếp theo, tốc độ dòng thu được được tính giá trị trung bình và so sánh với tốc độ dòng của bột chảy dễ dàng chuẩn (như Ottawa Sand) để thu

chỉ số độ chảy bình thường nằm trong khoảng từ 0 đến 1. Giá trị chỉ số bằng 1 chỉ ra rằng mức chảy là lý tưởng trong khi giá trị chỉ số bằng 0 chỉ ra rằng polyme không chảy. Chỉ số Sotax càng lớn thì độ chảy của bột càng tốt. Quy trình thương mại đòi hỏi chỉ số Sotax lớn hơn hoặc bằng giá trị chỉ số thông thường.

Kích cỡ hạt: Kích cỡ hạt và phân bố kích cỡ hạt được xác định bằng bộ thử nghiệm rây chuẩn. Chất chống tĩnh điện được bổ sung vào mẫu trước khi thử nghiệm rây. Bộ rây bao gồm các rây chuẩn có các cỡ lỗ US 6, US 10, US 18, US 60, US 120, US 200 và Pan. Các hạt được rây qua cỡ lỗ US 120 (tức là, các hạt có kích cỡ nhỏ hơn 0,0049 inso) được xem là polyme mịn. Kích cỡ hạt trung bình khác nhau có thể thu được từ thử nghiệm rây, bao gồm kích cỡ hạt trung bình (averaged particle size – APS) theo khối lượng được sử dụng thông thường.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Bằng cách ví dụ và không giới hạn, các ví dụ về phân mô tả sáng chế sẽ được mô tả dưới đây.

Ví dụ 1

Hai bình phản ứng tầng sôi polypropylen được nối song song để tạo ra copolyme propylen chịu va đập. Copolyme propylen chịu va đập này chứa homopolyme propylen được tạo ra trong bình phản ứng thứ nhất (bình phản ứng 1) và copolyme propylen/etylen được tạo ra trong bình phản ứng thứ hai (bình phản ứng 2). Hệ chất xúc tác là chất xúc tác nền Ziegler-Natta cùng với chất hoạt hóa nhôm alkyl và hỗn hợp cho bên ngoài (chất kiểm soát độ chọn lọc), Hydro được nạp vào cả hai bình phản ứng để kiểm soát dòng nóng chảy. Chất kiểm soát độ chọn lọc (SCA) được nạp vào bình phản ứng 1 bao gồm hỗn hợp chứa 60 mol% isopropyl myristat và 40 mol% dixyclopentyldimetylsilan. Chất chống đóng bám đa cấu tử bao gồm 95 mol% isopropyl myristat và 5 mol% dixyclopentyldimetylsilan được nạp vào bình phản ứng 2 để ức chế sự đóng bám và kiểm soát lượng cao su (Fc). Bảng 1 thể hiện các điều kiện của bình phản ứng cho năm thử nghiệm (A-E). Các thử nghiệm A-E cho thấy lượng chất chống đóng bám đa cấu tử (MAF-1) được nạp vào bình phản ứng 2 tăng. MAF-1 được nạp vào bình phản ứng 2 tăng từ 27,8 ppm (phần triệu MAF-1 tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen chịu va đập thu được) đến 101,4 ppm và lượng cao

su (Fc) được giảm từ 33,5% khối lượng đến 13,1% khối lượng (% khối lượng Fc tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen chịu va đập). Sự có mặt của MAF-1 ngăn ngừa sự đóng bám trong bình phản ứng 2 trong các thử nghiệm A-E.

Bảng 1

Thử nghiệm	A	B	C	D	E
Phần	7	7	7	7	7
Số thùng hình ống	2325	2329	2336	2340	2347
Rx1 Nhiệt độ (°C)	67,0	67,0	67,0	67,0	67,0
Rx1 Tỷ lệ mol H ₂ /C ₃	0,01506	0,01318	0,01232	0,01103	0,01098
Rx1 Tỷ lệ mol Al/Ti	50	48	46	53	54
Rx1 Tỷ lệ mol Al/SCA	2,8	2,7	2,6	3,0	3,0
Rx1 Khối lượng tăng (lb)	68	67	67	69	68
Rx1 Hiệu suất (lb/lb)	24,722	25,723	30,695	31,880	30,695
Rx1 Dòng nóng chảy (g/10 phút)	4,2	4,0	2,9	2,9	2,6
Rx1 Mức hòa tan của xylen (% khối lượng)	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Rx2 Nhiệt độ (°C)	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
Rx2 Áp suất từng phần của propylen psi	63,8	50,7	50,7	50,1	50,1
Rx2 Tỷ lệ mol C ₃ /C ₂	3,0	2,9	2,9	2,9	3,0
Rx2 Tỷ lệ mol H ₂ /C ₃	0,02990	0,02750	0,02850	0,02740	0,02510
Rx2 Khối lượng tăng (lb)	73	72	72	73	72
Rx2 Nồng độ MAF-1 (ppm)	27,8	46,7	60,3	74,5	101,4
Fc (% khối lượng)	33,5	26,0	24,3	18,2	13,1
Ec (% khối lượng)	41,1	42,4	41,4	44,3	44,8
Rx2 Dòng nóng chảy (g/10 phút)	0,59	1,17	0,82	1,22	1,39

Ví dụ 2

Hai bình phản ứng tăng sôi polypropylen được nối song song để điều chế copolyme propylen chịu va đập. Copolyme propylen chịu va đập bao gồm

homopolyme propylen được tạo ra trong bình phản ứng thứ nhất (bình phản ứng 1) và copolyme propylen/etylen được tạo ra trong bình phản ứng thứ hai (bình phản ứng 2). Hệ chất xúc tác là chất xúc tác nền Ziegler-Natta cùng với chất hoạt hóa nhôm alkyl và hỗn hợp cho bên ngoài (chất kiểm soát độ chọn lọc). Hydro được nạp vào cả hai bình phản ứng để kiểm soát dòng nóng chảy. Chất kiểm soát độ chọn lọc (SCA) được nạp vào bình phản ứng 1 bao gồm hỗn hợp chứa 60 mol% isopropyl myristat và 40 mol% dicyclopentyl dimethylsilan. Chất chống đóng bám đa cấu tử bao gồm 95 mol% isopropyl myristat và 5 mol% n-propyltrimethylsilan được nạp vào bình phản ứng 2 để ức chế sự đóng bám và kiểm soát lượng cao su (Fc). Bảng 2 thể hiện các điều kiện của bình phản ứng của ba thử nghiệm (F-H). Đối với các thử nghiệm F-H, lượng chất chống đóng bám đa cấu tử (MAF-2) được nạp vào bình phản ứng 2 tăng. MAF-2 được nạp vào bình phản ứng 2 tăng từ 87,6 ppm (phần triệu của MAF-2 tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen chịu va đập thu được) đến 140,1 ppm và lượng cao su (Fc) giảm từ 20,8% khối lượng đến 15,1% khối lượng (% khối lượng Fc tính theo tổng khối lượng của copolyme propylen chịu va đập). Sự có mặt của MAF-2 ngăn ngừa sự đóng bám trong bình phản ứng 2 của các thử nghiệm F-H.

Bảng 2

Thử nghiệm	F	G	H
Phần	4	4	4
Số thùng hình ống	2183	2185	2191
Rx1 Nhiệt độ (°C)	67,0	67,0	67,0
Rx1 Tỷ lệ mol H ₂ /C ₃	0,04096	0,04002	0,03910
Rx1 Tỷ lệ mol Al/Ti	49	48	51
Rx1 Tỷ lệ mol Al/SCA	2,0	1,9	2,1
Rx1 Khối lượng tăng (lb)	70	69	69
Rx1 Hiệu suất (lb/lb)	20,929	21,645	17,537
Rx1 Dòng nóng chảy (g/10 phút)	7,9	8,0	7,6
Rx1 Mức hòa tan của xylen (% khối lượng)	1,3	1,2	1,0
Rx2 Nhiệt độ (°C)	70,0	70,0	70,0
Rx2 Áp suất từng phần của propylen psi	100	100,4	99,8

Rx2 Tỷ lệ mol C3/C2	3,5	3,3	3,1
Rx2 Tỷ lệ mol H2/C3	0,02500	0,02360	0,02450
Rx2 Khối lượng tăng (lb)	70	70	70
Rx2 Nồng độ MAF-2 (ppm)	87,6	116,4	131,3
Fc (% khối lượng)	20,8	16,2	13,2
Ec (% khối lượng)	39,0	40,4	42,3
Rx2 Dòng nóng chảy (g/10 phút)	3,82	3,93	3,67

Ví dụ 3: Hạt mịn

SEM-BEI- các mặt cắt của bột trong bình phản ứng được tạo ra bằng cách bổ sung các hạt bột có nồng độ cao vào nhựa Epofix epoxy. Hỗn hợp nhựa và bột này được khử khí trong bình hình chuông chân không để loại bỏ không khí dư và lọc các hạt polyme bằng nhựa. Hỗn hợp nhựa-bột được đặt trong khuôn nhúng phẳng và hóa rắn ở nhiệt độ 38°C trong 16 giờ. Sau khi hóa rắn, các mẫu được đưa khỏi khuôn đúc và được cắt đến kích cỡ thích hợp sao cho được cắt siêu mỏng (~3 mm x 2 mm). Các khối đã cắt được đánh bóng bằng kỹ thuật cryotruớc khi nhuộm bằng cách loại bỏ các phần ra khỏi các khối ở nhiệt độ -60°C để ngăn ngừa các hạt đàn bị nhòe. Các khối đã được đánh bóng bằng kỹ thuật cryo được nhuộm bằng pha hơi của dung dịch ruteni tetraoxit trong 3 giờ ở nhiệt độ môi trường. Dung dịch nhuộm được điều chế bằng cách cân 0,2 g ruteni (III) clorua hydrat ($\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) vào chai thủy tinh có nắp có ren vít và bổ sung 10 ml dung dịch natri hypoclorit 5,25% vào lọ. Các mẫu được đặt trong lọ thủy tinh bằng cách sử dụng tấm kính có băng keo hai mặt. Tấm kính được đặt trong chai để treo các khối khoảng 1 in trên dung dịch nhuộm và được tiếp xúc với hơi RuO_4 trong 3 giờ. Các khối đã nhuộm được xử lý bằng cách loại bỏ các phần có độ dày khoảng 1 μm bằng cách sử dụng dao cắt mô ở nhiệt độ môi trường trên máy vi phẫu Leica UC6 cho đến khi chỉ còn epoxy trong cùng với các hạt polyme đã được nhuộm. Các khối đã được đánh bóng được lắp trên đế mẫu bằng nhôm, tạo nền cùng sơn cacbon và được phun với thể điện tương vàng-paladi trong 30 giây để làm cho chúng có tính dẫn cho phân tích SEM.

Kỹ thuật

SEM-BEI – Hitachi S-4100 được sử dụng ở điện áp tăng 20kV trong điều kiện

tạo ảnh điện tử tán xạ ngược (backscattered electron imaging – BEI) để thu được ảnh số bằng cách sử dụng phần mềm tạo ảnh số NIH. Hình ảnh được xử lý hoàn thiện bằng cách sử dụng Adobe Photoshop 7.0.

OM- kính hiển vi lập thể Wild M10 được sử dụng trong mô hình phản xạ để quan sát ở mức phóng đại thấp các hạt polyme được phân tán trong đĩa Petri. Hình ảnh thu được bằng cách sử dụng máy quay số Nikon DXM-1200 trong điều kiện chiếu xạ huỳnh quang và xử lý hoàn thiện bằng cách sử dụng Adobe Photoshop 7.0.

Fig.1-3 là vi ảnh SEM của copolyme chịu va đập. Khi mức cao su tăng ($F_c > 30$) thì mức kết tụ tăng. Ngoài ra, ở mức cao su tương tự ($F_c > 30$), copolyme chịu va đập có độ mịn thấp (LF) (Fig.2) thì có mức kết tụ cao hơn so với copolyme chịu va đập có độ mịn cao (Fig.1). Các mũi tên ở Fig.2 cho biết mức kết tụ.

Fig.4 là hình ảnh SEM-BEI của copolyme chịu va đập của Fig.1. Fig.5 là hình ảnh SEM-BEI của copolyme chịu va đập của Fig.2. Fig.4 thể hiện các hạt mịn kết dính với bề mặt hạt copolyme chịu va đập và nhờ đó làm giảm mức kết tụ. Copolyme chịu va đập độ mịn thấp (Fig.5) có ít hạt mịn cho phép xảy ra kết tụ hơn.

Sáng chế không bị giới hạn bởi các phương án và hình vẽ minh họa cụ thể trong bản mô tả này, sáng chế bao gồm cả các dạng cải biến của các phương án, các phần của các phương án này và kết hợp các khía cạnh của các phương án khác nhau, như được thể hiện trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ sau đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ**1. Quy trình điều chế copolyme bao gồm các bước:**

đưa polyme hoạt hóa từ bình phản ứng polyme hóa thứ nhất vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai;

cho polyme hoạt hóa này tiếp xúc với ít nhất một olefin trong các điều kiện polyme hóa trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai để thu được copolyme dị pha là polyme bám dính;

bổ sung liên tục chất chống đóng bám đa cấu tử vào bình phản ứng polyme hóa thứ hai với tốc độ sao cho chất chống đóng bám đa cấu tử này có mặt trong copolyme dị pha với nồng độ nằm trong khoảng từ 25 ppm đến 200 ppm;

ức chế sự đóng bám trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai bằng chất đóng bám đa cấu tử nêu trên; và

tạo ra polyme bám dính có trị số Fc lớn hơn 30% và khe hở tối thiểu của thùng để tạo ra dòng chảy tự do ở thời gian lưu giữ bằng 0 là 0,61 m (2 feet).

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước bổ sung liên tục chất chống đóng bám đa cấu tử được thực hiện sao cho chất chống đóng bám đa cấu tử này có mặt trong copolyme dị pha với nồng độ bằng khoảng 25 ppm.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó việc làm giảm lượng chất chống đóng bám đa cấu tử có mặt trong copolyme dị pha làm tăng trị số Fc của copolyme dị pha này.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước tạo ra polyme propylen chịu va đập có trị số Ec nằm trong khoảng từ 1% đến 80% và bước ức chế sự đóng bám copolyme propylen chịu va đập trong bình phản ứng polyme hóa thứ hai.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất chống đóng bám đa cấu tử bao gồm chất hạn chế hoạt tính (Activity Limiting Agent: ALA) và chất kiểm soát độ chọn lọc (Selecting Control Agent: SCA), quy trình này còn bao gồm bước làm tăng tỷ lệ giữa ALA và SCA để làm giảm trị số Fc của copolyme dị pha.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước bổ sung chất chống đóng bám đa cấu tử bao gồm isopropyl myristat.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước tạo ra copolyme propylen chịu va đập có trị số Ec nằm trong khoảng từ 10% đến 60% khối lượng.
8. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước tạo ra copolyme dị pha có trị số Ec nằm trong khoảng từ 30% đến 50% khối lượng.
9. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước tạo ra copolyme dị pha là copolyme chứa lượng lớn cao su có trị số Fc nằm trong khoảng từ lớn hơn 30% đến 50% khối lượng.
10. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước ngăn ngừa sự bám dính vào các bộ phận của bình phản ứng, hệ thống ống dẫn, bộ trao đổi nhiệt, đĩa phân phối, bộ nén và dạng kết hợp của chúng bằng chất chống đóng bám đa cấu tử.
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước ngăn ngừa sự kết tụ polyme bám dính bằng chất chống đóng bám đa cấu tử.
12. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm các bước:
- tạo ra các hạt polyme dị pha; và
- phủ các hạt này bằng chất chống đóng bám đa cấu tử.
13. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước phủ bề mặt bên trong của bình phản ứng polyme hóa thứ hai bằng chất chống đóng bám đa cấu tử và bước ngăn ngừa sự kết dính copolyme dị pha vào bề mặt bên trong này.

1/1

Fig. 1

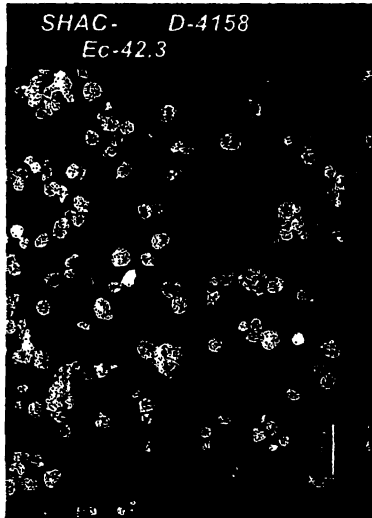


Fig. 2

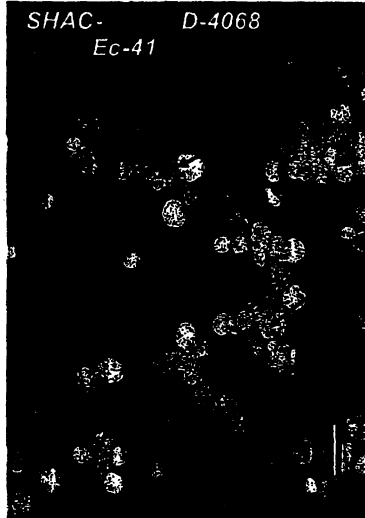


Fig. 3

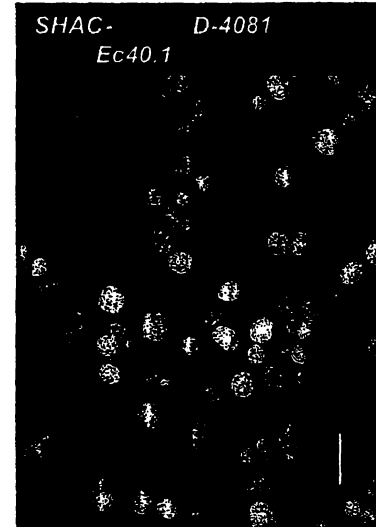


Fig. 4

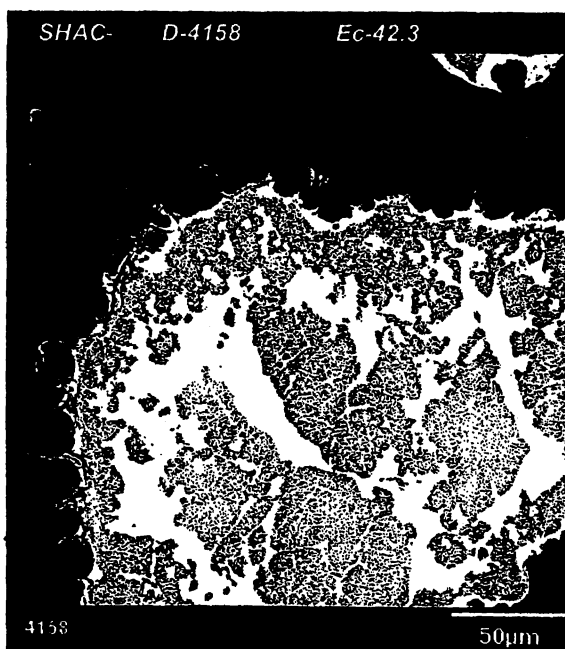


Fig. 5

