



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0024928

(51)⁷ C08F 210/06; C07C 37/14; C07C 37/16; (13) B
C07C 37/50; C07C 37/60; C07C 67/14;
C08F 10/06; C08F 110/06; C07C 37/02;
C07C 37/56

(21) 1-2011-01708

(22) 31/12/2009

(86) PCT/US2009/069895 31/12/2009

(87) WO2010/078479 08/07/2010

(30) 61/141,959 31/12/2008 US; 61/141,902 31/12/2008 US

(45) 25/08/2020 389

(43) 25/09/2011 282A

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

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

(72) SHEARD William G. (US); BAUGH Daniel W. (US); MARTIN Peter S (US);
CHEN Linfeng (US).

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

(54) CHẾ PHẨM COPOLYME PROPYLEN NGẪU NHIÊN, VẬT PHẨM CHỨA CHẾ
PHẨM COPOLYME PROPYLEN NGẪU NHIÊN NÀY VÀ QUY TRÌNH TRÙNG
HỢP ĐỂ SẢN XUẤT CHẾ PHẨM COPOLYME NÀY

(57) Sáng chế đề xuất các chế phẩm propylen/ α -olefin ngẫu nhiên, các vật phẩm, và các quy trình sản xuất chúng. Các chế phẩm theo sáng chế chứa copolyme ngẫu nhiên của propylen và α -olefin. Quy trình trùng hợp bằng chế phẩm chất xúc tác được cải thiện làm tăng sự phân bố trọng lượng phân tử của copolyme và làm tăng độ ngẫu nhiên của sự phân bố comonome để tạo ra các copolyme propylen/ α -olefin ngẫu nhiên có độ cứng được cải thiện và/hoặc các đặc tính quang học được cải thiện.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm và vật phẩm chứa copolyme propylen/ α -olefin ngẫu nhiên và quy trình sản xuất chúng. Copolyme propylen/ α -olefin này bao gồm phenylen dieste thơm được thể.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu toàn cầu đối với các polyme nền olefin liên tục mở rộng do các ứng dụng về các polyme này trở nên ngày càng đa dạng và phức tạp hơn. Đã biết rằng các hệ xúc tác Ziegler-Natta để tạo ra các polyme nền olefin và đặc biệt là các chế phẩm nền propylen. Hệ xúc tác Ziegler-Natta thông thường bao gồm chất tiền xúc tác chứa halogenua kim loại chuyển tiếp (tức là, titan, crom, vanadi), chất đồng xúc tác như hợp chất nhôm hữu cơ, và tùy ý là chất cho điện tử. Các polyme nền propylen được xúc tác bởi Ziegler-Natta thông thường biểu hiện khoảng hẹp về sự phân bố trọng lượng phân tử. Với việc xuất hiện thường xuyên các ứng dụng mới đối với các polyme nền propylen, lĩnh vực kỹ thuật này luôn có nhu cầu về các polyme nền propylen có các đặc tính thay đổi và được cải thiện. Người ta mong muốn có các chế phẩm nền propylen có các đặc tính được cải thiện như độ cứng được cải thiện và/hoặc các đặc tính quang học được cải thiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến chế phẩm propylen/ α -olefin, vật phẩm chứa chúng, và quy trình sản xuất chúng. Chế phẩm theo sáng chế được tạo ra từ chế phẩm chất xúc tác chứa dieste thơm chứa nhóm thể mà nó sẽ làm tăng sự phân bố ngẫu nhiên của comonome nằm trong mạch polyme hợp thành. Độ ngẫu nhiên tăng cao của comonome có được từ phenylen dieste thơm được thể tạo ra các copolyme propylen/ α -olefin ngẫu nhiên có độ cứng được cải thiện và/hoặc các đặc tính quang học được cải thiện.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình trùng hợp bao gồm các bước cho propylen và etylen tiếp xúc với chế phẩm chất xúc tác chứa phenylen dieste thơm được thể, trong các điều kiện trùng hợp, và tạo ra copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên có giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0,83 đến 1,0.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm bao gồm copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên. Chế phẩm này cũng bao gồm phenylen dieste thơm được thể.

Theo một phương án, chế phẩm này có giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0,83 đến 1,0.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất vật phẩm bao gồm chế phẩm gồm copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên, và phenylen dieste thơm được thể.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm copolyme propylen/ α -olefin ngẫu nhiên được cải thiện.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất copolyme propylen/ α -olefin ngẫu nhiên được xúc tác bởi Ziegler-Natta có sự phân bố ngẫu nhiên cao của đơn vị α -olefin trong mạch polyme.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm copolyme propylen/ α -olefin có độ bền nóng chảy được cải thiện.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm copolyme propylen/ α -olefin có các đặc tính quang học được cải thiện.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm copolyme propylen/ α -olefin chứa phenylen dieste thơm được thể.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất copolyme propylen/ α -olefin ngẫu nhiên không chứa phtalat.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình trùng hợp bao gồm các bước cho propylen và α -olefin tiếp xúc với chế phẩm chất xúc tác chứa phenylen dieste thơm được thể, trong các điều kiện trùng hợp. Quy trình này còn bao gồm bước tạo ra copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên có giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0,83 đến 1,0. Theo một phương án, giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0,85 đến 1,0, hoặc nằm trong khoảng từ 0,89 đến 1,0.

Người ta đã phát hiện ra rằng sự phân bố monome có thể thay đổi trên cơ sở lưu lượng dòng nóng chảy của copolyme ngẫu nhiên được tạo ra nhờ hệ xúc tác Ziegler-Natta. Theo một phương án, giá trị Koenig B lớn hơn hoặc bằng $0,84 + 0,0266 \times \log_{10}$ (lưu lượng dòng nóng chảy của polyme hợp thành).

Thuật ngữ “copolyme propylen/ α -olefin ngẫu nhiên,” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ copolyme chứa các monome của propylen và các monome của một hoặc nhiều α -olefin đã được trùng hợp cùng với nhau để tạo ra polyme trong đó các đơn vị lặp lại riêng rẽ có mặt với sự phân bố ngẫu nhiên hoặc thống kê trong mạch polyme. Etylen được xem là một α -olefin.

Theo một phương án, α -olefin là etylen. Quy trình này còn bao gồm bước tạo ra “copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên” nó là một polyme chứa, ở dạng đã trùng hợp, (i) phần trăm trọng lượng chủ yếu là monome propylen và (ii) monome etylen trong đó các đơn vị lặp lại riêng rẽ có mặt với sự phân bố ngẫu nhiên hoặc thống kê trong mạch polyme.

Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “chế phẩm chất xúc tác” chỉ chế phẩm mà nó tạo ra polyme nền olefin khi được tiếp xúc với một olefin trong các điều kiện trùng hợp. Chế phẩm chất xúc tác này bao gồm chế phẩm tiền xúc tác, chất đồng xúc tác, tùy ý là chất cho điện tử, và tùy ý là một tác nhân giới hạn hoạt tính. Chế phẩm tiền xúc tác bao gồm tổ hợp của nhóm magie, nhóm titan và chất cho điện tử bên trong. Chất cho điện tử bên trong bao gồm phenylen dieste thơm được thể.

Chế phẩm tiền xúc tác được tạo ra bởi việc halogen hóa/titan hóa tiền chất xúc

tác với sự có mặt của chất cho điện tử bên trong. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “chất cho điện tử bên trong” chỉ hợp chất được bổ sung hoặc hoặc là được tạo ra trong quá trình tạo ra chế phẩm tiền xúc tác mà nó trao ít nhất là một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong chế phẩm tiền chất xúc tác thu được. Chất cho điện tử bên trong là phenylen dieste thơm được thể. Không nhằm gắn liền với lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều tin chắc là trong quá trình halogen hóa và quá trình titan hóa chất cho điện tử bên trong (1) điều chỉnh sự tạo ra của các vị trí hoạt tính, (2) điều chỉnh vị trí của titan trong chất mang trên cơ sở magie và nhờ đó nâng cao tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác, (3) tạo thuận lợi cho việc chuyển hóa của các nhóm magie và titan thành các halogenua tương ứng và (4) điều chỉnh kích thước mầm tinh thể của chất mang magie halogenua trong quá trình chuyển hóa. Do vậy, việc đưa vào chất cho điện tử bên trong chế phẩm tiền xúc tác thu được có độ chọn lọc lập thể cao.

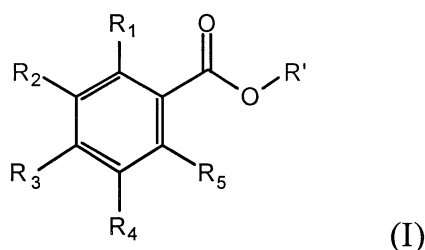
Tiền chất xúc tác có thể là hợp chất có nhóm magie (MagMo), hợp chất magie titan hỗn hợp (MagTi), hoặc hợp chất magie clorua chứa benzoat (BenMag). Theo một phương án, tiền chất xúc tác là tiền chất có nhóm magie (“MagMo”). “Tiền chất MagMo” chứa magie dưới dạng hợp phần kim loại duy nhất. Tiền chất MagMo bao gồm nhóm magie. Các ví dụ không nhằm giới hạn về nhóm magie thích hợp bao gồm magie clorua khan và/hoặc sản phẩm cộng rượu của nó, magie alkoxit hoặc aryloxit, magie alkoxy halogenua hỗn hợp, và/hoặc magie dialkoxit hoặc aryloxit đã cacbon hóa. Theo một phương án, tiền chất MagMo là magie di (C_{1-4})alkoxit. Theo một phương án khác, tiền chất MagMo là dietoxymagie.

Theo một phương án, tiền chất xúc tác là hợp chất magie/titan hỗn hợp (“MagTi”). “Tiền chất MagTi” có công thức $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ trong đó R^e là nhóm hydrocacbon thơm hoặc béo có từ 1 đến 14 nguyên tử cacbon hoặc COR' trong đó R' là nhóm hydrocacbon thơm hoặc béo có từ 1 đến 14 nguyên tử cacbon; mỗi nhóm OR^e là giống nhau hoặc khác nhau; X độc lập là clo, brom hoặc iot, tốt hơn là clo; d nằm trong khoảng từ 0,5 đến 56, hoặc từ 2 đến 4; f nằm trong khoảng từ 2 đến 116 hoặc từ 5 đến 15; và g nằm trong khoảng từ 0,5 đến 116, hoặc từ 1 đến 3.

Theo một phương án, tiền chất xúc tác là magie clorua chứa benzoat. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “magie clorua chứa benzoat” (“BenMag”) chỉ tiền

xúc tác magie clorua (tức là, tiền chất xúc tác đã halogen hóa) chứa chất cho điện tử bên trong benzoat. Chất liệu BenMag cũng có thể bao gồm nhóm titan, như titan halogenua. Chất cho điện tử bên trong benzoat là không bền và có thể được thay thế bằng các chất cho điện tử khác trong quá trình tổng hợp tiền xúc tác. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các nhóm benzoat thích hợp bao gồm etyl benzoat, metyl benzoat, etyl p-metoxybenzoat, metyl p-etoxybenzoat, etyl p-etoxybenzoat, etyl p-clobenzoat. Theo một phương án, nhóm benzoat là etyl benzoat. Các ví dụ không nhằm giới hạn về tiền chất xúc tác BenMag thích hợp bao gồm các chất xúc tác có tên Thương mại SHACTM 103 và SHACTM 310 của hãng Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Theo một phương án, tiền chất xúc tác BenMag là sản phẩm của quá trình halogen hóa tiền chất xúc tác bất kỳ (tức là, tiền chất MagMo hoặc tiền chất MagTi) với sự có mặt của hợp chất benzoat có cấu trúc (I):



trong đó từ R₁ đến R₅ là H, C₁₋₂₀hydrocarbonyl có thể chứa các nguyên tử khác loại bao gồm F, Cl, Br, I, O, S, N, P, và Si, và R' là nhóm C₁₋₂₀hydrocarbonyl tùy ý có thể chứa (các) nguyên tử khác loại bao gồm F, Cl, Br, I, O, S, N, P, và Si. Tốt hơn là, từ R₁ đến R₅ là được chọn từ nhóm bao gồm H và alkyl C₁₋₂₀ và R' được chọn từ nhóm bao gồm alkyl C₁₋₂₀ và alkoxyalkyl.

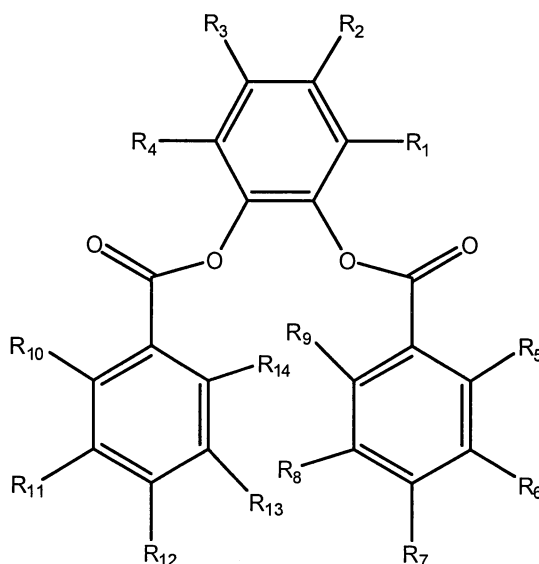
Quá trình halogen hoá/quá trình titan hóa tiền chất xúc tác với sự có mặt của chất cho điện tử bên trong tạo ra chế phẩm tiền xúc tác bao gồm tổ hợp của nhóm magie, nhóm titan, và chất cho điện tử bên trong (phenylen dieste thơm được thể). Theo một phương án, các nhóm magie và titan gồm các halogenua tương ứng, như magie clorua và titan clorua. Không nhằm gắn liền với lý thuyết cụ thể, song điều tin chắc là magie halogenua là một chất mang mà titan halogenua được lắng đọng trên nó và chất cho điện tử bên trong được kết hợp vào nó.

Chế phẩm tiền xúc tác thu được có hàm lượng titan nằm trong khoảng từ 1,0 phần trăm khối lượng đến 6,0 phần trăm khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm tiền xúc tác, hoặc nằm trong khoảng từ 1,0 phần trăm khối lượng đến 5,5 phần trăm khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 2,0 phần trăm khối lượng đến 5,0 phần trăm khối lượng. Tỷ lệ khối lượng giữa titan và magie trong chế phẩm tiền xúc tác rắn thích hợp là nằm trong khoảng từ 1:3 đến 1:160, hoặc nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:50, hoặc nằm trong khoảng từ 1:6 đến 1:30. Chất cho điện tử bên trong có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 20,0% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1,0% khối lượng đến 15% khối lượng. Phenylen dieste thơm được thể có mặt trong chế phẩm tiền xúc tác với tỷ lệ mol giữa chất cho điện tử bên trong và magie là nằm trong khoảng từ 0,005:1 đến 1:1, hoặc nằm trong khoảng từ 0,01:1 đến 0,4:1. Phần trăm khối lượng là tính theo tổng khối lượng của chế phẩm tiền xúc tác.

Hàm lượng etoxit trong chế phẩm tiền xúc tác độ hoàn tất của quá trình chuyển hóa etoxit kim loại tiền chất thành halogenua kim loại. Dieste thơm phenylen đã được thể trợ giúp việc chuyển hóa etoxit thành halogenua trong quá trình halogen hoá. Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác bao gồm khoảng từ 0,01% khối lượng đến 1,0% khối lượng, hoặc khoảng từ 0,05% khối lượng đến 0,5% khối lượng etoxit. Phần trăm khối lượng là tính theo tổng khối lượng của chế phẩm tiền xúc tác.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên trong là chất cho điện tử bên trong chế phẩm. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “chất cho điện tử bên trong chế phẩm” chỉ (i) phenylen dieste thơm được thể, (ii) thành phần cho điện tử mà nó trao một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong chế phẩm tiền chất xúc tác thu được, và (iii) tùy ý là các thành phần khác. Theo một phương án, thành phần cho điện tử là benzoat, như etyl benzoat và/hoặc metoxypropan-2-yl benzoat. Chế phẩm tiền xúc tác có chất cho điện tử bên trong chế phẩm có thể được tạo ra bởi quy trình sản xuất tiền chất xúc tác như đã nêu trên.

Chất cho điện tử bên trong bao gồm phenylen dieste thơm được thể và thành phần cho điện tử tùy ý. Phenylen dieste thơm được thể là dieste thơm chứa nhóm thế 1,2-phenylen có cấu trúc (II) ở dưới:



(II)

trong đó từ R_1 đến R_{14} là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R_1 đến R_{14} được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbyl đã được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và sự kết hợp của chúng. ít nhất một trong số từ R_1 đến R_{14} không là hydro.

Như được sử dụng trong tài liệu này, các thuật ngữ “hydrocarbyl” và “hydrocacbon” chỉ phần tử thay thế chỉ chứa các nguyên tử hydro và cacbon, bao gồm các loại mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc không no, vòng, đa vòng, đã pha trộn, hoặc không vòng, và sự kết hợp của chúng. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các nhóm hydrocarbyl bao gồm các nhóm alkyl, xycloalkyl, alkenyl, alkadienyl, xycloalkenyl, xycloalkadienyl, aryl, aralkyl, alkylaryl, và alkynyl.

Như được sử dụng trong tài liệu này, các thuật ngữ “hydrocarbyl đã được thế” và “hydrocacbon được thế” chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế nonhydrocarbyl. Ví dụ không nhằm giới hạn về nhóm thế nonhydrocarbyl là nguyên tử khác loại. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “nguyên tử khác loại” dùng để chỉ nguyên tử khác với cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại có thể là nguyên tử khác cacbon thuộc các Nhóm IV, V, VI, và VII của bảng hệ thống tuần hoàn. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các nguyên tử khác loại bao gồm: các halogen (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S, và Si. Nhóm hydrocarbyl được thế cũng bao gồm nhóm

halohydrocarbyl và nhóm hydrocarbyl chứa silic. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “halohydrocarbyl” nhóm dùng để chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “nhóm hydrocarbyl chứa silic” chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử silic. (Các) nguyên tử silic có thể có mặt hoặc không có mặt trong mạch cacbon.

Theo một phương án, ít nhất một (hoặc hai, hoặc ba, hoặc bốn) nhóm R trong từ R₁ đến R₄ là được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và sự kết hợp của chúng.

Theo một phương án, ít nhất một (hoặc một vài, hoặc toàn bộ) nhóm R của từ R₅ đến R₁₄ là được chọn nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và sự kết hợp của chúng. Theo một phương án khác, ít nhất một trong số từ R₅ đến R₉ và ít nhất một trong số từ R₁₀ đến R₁₄ là được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và sự kết hợp của chúng.

Theo một phương án, ít nhất một trong số từ R₁ đến R₄ và ít nhất một trong số từ R₅ đến R₁₄ là được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và sự kết hợp của chúng. Theo một phương án khác, ít nhất một trong số từ R₁ đến R₄, ít nhất một trong số từ R₅ đến R₉ và ít nhất một trong số từ R₁₀ đến R₁₄ là được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và sự kết hợp của chúng.

Theo một phương án, các nhóm R liên tiếp bất kỳ trong các nhóm từ R₁ đến R₄,

và/hoặc các nhóm R liên tiếp bất kỳ trong các nhóm từ R₅ đến R₉, và/hoặc các nhóm R liên tiếp bất kỳ trong các nhóm từ R₁₀ đến R₁₄ có thể được liên kết để tạo ra cấu trúc nội vòng hoặc trong vòng. Cấu trúc nội vòng/trong vòng có thể là hoặc không phải là thơm. Theo một phương án, cấu trúc nội vòng/trong vòng là vòng có 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon.

Theo một phương án, ít nhất một trong số từ R₁ đến R₄ là được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và sự kết hợp của chúng. Tùy ý, ít nhất một trong số từ R₅ đến R₁₄ có thể là nguyên tử halogen hoặc nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Tùy ý, từ R₁ đến R₄, và/hoặc từ R₅ đến R₉, và/hoặc từ R₁₀ đến R₁₄ có thể được liên kết để tạo ra cấu trúc nội vòng hoặc cấu trúc trong vòng. Cấu trúc trong vòng và/hoặc cấu trúc nội vòng có thể là hoặc không phải là cấu trúc thơm.

Theo một phương án, các nhóm R liên tiếp bất kỳ trong các nhóm từ R₁ đến R₄, và/hoặc trong các nhóm từ R₅ đến R₉, và/hoặc trong các nhóm từ R₁₀ đến R₁₄, có thể là các thành phần của vòng có 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₁, R₃ và R₄ là hydro. R₂ được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và sự kết hợp của chúng. từ R₅ đến R₁₄ là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R₅ đến R₁₄ là được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, halogen, và sự kết hợp của chúng.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₂ là metyl, và mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R₅ đến R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₂ là etyl, và mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R₅ đến R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₂ là t-butyl, và mỗi một nhóm

trong số các nhóm từ R_5 đến R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_2 là etoxycarbonyl, và mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R_5 đến R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_2 , R_3 và R_4 tất cả là hydro và R_1 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và sự kết hợp của chúng. từ R_5 đến R_{14} là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, halogen, và sự kết hợp của chúng.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 là metyl, và mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R_5 đến R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_2 và R_4 chúng đều là hydro và R_1 và R_3 là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm trong số các nhóm R_1 và R_3 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và sự kết hợp của chúng. Từ R_5 đến R_{14} là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R_5 đến R_{14} là được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, halogen, và sự kết hợp của chúng.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 và R_3 chúng là giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_1 và R_3 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm alkyl C_{1-8} , nhóm xycloalkyl C_{3-6} , hoặc nhóm xycloalkyl C_{3-6} được thể. Từ R_5 đến R_{14} là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R_5 đến R_{14} là được chọn từ hydro, nhóm alkyl C_{1-8} , và halogen. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các nhóm alkyl C_{1-8} thích hợp bao gồm các nhóm metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl, i-pentyl, neopentyl, t-pentyl, n-hexyl, và 2,4,4-trimethylpentan-2-yl. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các nhóm xycloalkyl C_{3-6} thích hợp bao gồm các nhóm xyclopentyl và xyclohexyl. Theo một phương án khác, ít nhất

một trong số từ R_5 đến R_{14} là nhóm alkyl C_{1-6} hoặc halogen.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 là nhóm methyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 và từ R_5 đến R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 và R_3 là nhóm isopropyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 và từ R_5 đến R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm mỗi một nhóm trong số các nhóm R_1 , R_5 , và R_{10} là nhóm methyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 , R_6 - R_9 và R_{11} - R_{14} là hydro.

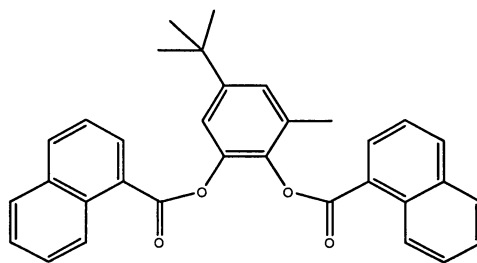
Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm mỗi một nhóm trong số các nhóm R_1 , R_7 , và R_{12} là nhóm methyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 là nhóm methyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_7 và R_{12} là nhóm etyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm mỗi một nhóm trong số các nhóm R_1 , R_5 , R_7 , R_9 , R_{10} , R_{12} , và R_{14} là nhóm methyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 , R_6 , R_8 , R_{11} , và R_{13} là hydro.

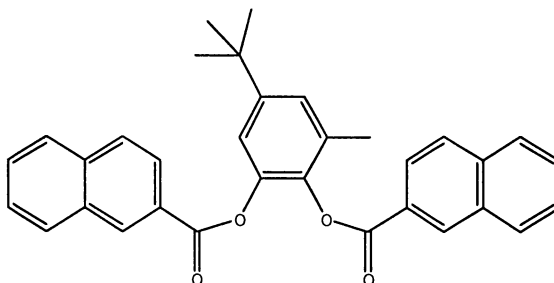
Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 là nhóm methyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_5 , R_7 , R_9 , R_{10} , R_{12} , và R_{14} là nhóm i-propyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 , R_6 , R_8 , R_{11} , và R_{13} là hydro.

Theo một phương án, phenylen dieste thơm được thể có cấu trúc (III) bao gồm R_1 là nhóm methyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 và R_4 là hydro. R_8 và R_9 là các thành phần của vòng có 6 cạnh để tạo ra nhóm 1-naphtoyl. R_{13} và R_{14} là các thành phần của vòng có 6 cạnh để tạo ra một nhóm 1-naphtoyl khác. Cấu trúc (III) được đề xuất ở dưới.



(III)

Theo một phương án, phenylen dieste thơm được thể có cấu trúc (IV) bao gồm R_1 là nhóm metyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 và R_4 là hydro. R_6 và R_7 là các thành phần của vòng có 6 cạnh để tạo ra nhóm 2-naphthoyl. R_{12} và R_{13} là các thành phần của vòng có 6 cạnh để tạo ra nhóm 2-naphthoyl. Cấu trúc (IV) được đề xuất ở dưới.



(IV)

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 là nhóm metyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_7 và R_{12} là nhóm etoxy. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 là nhóm metyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_7 và R_{12} là nguyên tử flo. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 là nhóm metyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_7 và R_{12} là nguyên tử clo. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{13} , và R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 là nhóm metyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_7 và R_{12} là nguyên tử brom. Mỗi một nhóm

trong số các nhóm R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₇ và R₁₂ là nguyên tử iot. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₆, R₇, R₁₁, và R₁₂ là nguyên tử clo. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₂, R₄, R₅, R₈, R₉, R₁₀, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₆, R₈, R₁₁, và R₁₃ là nguyên tử clo. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₂, R₄, R₅, R₇, R₉, R₁₀, R₁₂, và R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₂, R₄ và R₅-R₁₄ là nguyên tử flo.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₇ và R₁₂ là nhóm triflorometyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₇ và R₁₂ là nhóm etoxycarbonyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

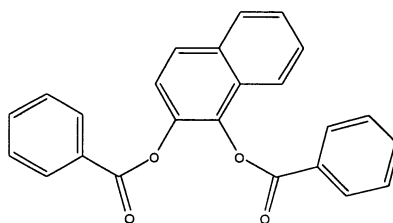
Theo một phương án, R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₇ và R₁₂ là nhóm etoxy. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₇ và R₁₂ là nhóm diethylamino. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm 2,4,4-trimethylpentan-2-yl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R₂, R₄ và từ R₅ đến R₁₄ là hydro.

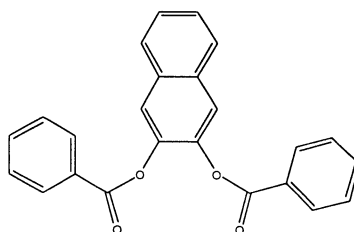
Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 và R_3 , mỗi trong số chúng là nhóm sec-butyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_4 và từ R_5 đến R_{14} là hydro.

Theo một phương án, phenylen dieste thơm được thể có cấu trúc (V) nhờ đó R_1 và R_2 là các thành phần của vòng có 6 cạnh để tạo ra nhóm 1,2-naphtalen. Mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R_5 đến R_{14} là hydro. Cấu trúc (V) được đề xuất ở dưới.



(V)

Theo một phương án, phenylen dieste thơm được thể có cấu trúc (VI) nhờ đó R_2 và R_3 là các thành phần của vòng có 6 cạnh để tạo ra nhóm 2,3-naphtalen. Mỗi một nhóm trong số các nhóm từ R_5 đến R_{14} là hydro. Cấu trúc (VI) được đề xuất ở dưới.



(VI)

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 và R_4 mỗi nhóm này là nhóm methyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_3 , từ R_5 đến R_9 và từ R_{10} đến R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 là nhóm methyl. R_4 là nhóm i-propyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , R_3 , từ R_5 đến R_9 và từ R_{10} đến R_{14} là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (II) bao gồm R_1 , R_3 , và R_4 , mỗi một nhóm trong số các nhóm của chúng là nhóm i-propyl. Mỗi một nhóm trong số các nhóm R_2 , từ R_5 đến R_9 và từ R_{10} đến R_{14} là hydro.

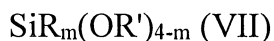
Chế phẩm chất xúc tác bao gồm chất đồng xúc tác. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “chất đồng xúc tác” chỉ chất có khả năng chuyển hóa tiền xúc tác thành chất xúc tác trùng hợp hoạt tính. Chất đồng xúc tác có thể bao gồm các hydrua, các alkyl, hoặc các aryl của nhôm, lithi, kẽm, thiếc, cadimi, berili, magie, và sự kết hợp của chúng. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất hydrocarbyl nhôm được đại diện bởi công thức R_nAlX_{3-n} trong đó $n = 1, 2$, hoặc 3 , R là alkyl, và X là halogenua hoặc alkoxit. Các ví dụ không nhằm giới hạn về chất đồng xúc tác thích hợp bao gồm from trimethylalumini, triethylalumini, triisobutylalumini, và tri-n-hexylalumini.

Theo một phương án, chất đồng xúc tác là triethylalumin. Tỷ lệ mol giữa nhôm và titan là nằm trong khoảng từ 5:1 đến 500:1, hoặc nằm trong khoảng từ 10:1 đến 200:1, hoặc nằm trong khoảng từ 15:1 đến 150:1, hoặc nằm trong khoảng từ 20:1 đến 100:1, hoặc nằm trong khoảng từ 30:1 đến 60:1. Theo một phương án khác, tỷ lệ mol giữa nhôm và titan là khoảng 35:1.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác theo sáng chế bao gồm chất cho điện tử. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “chất cho điện tử bên ngoài” (hoặc “EED”) chỉ hợp chất được bổ sung độc lập với sự tạo ra tiền xúc tác và chứa ít nhất một nhóm chức có khả năng trao một cặp điện tử cho nguyên tử kim loại. Thuật ngữ “chất cho điện tử bên ngoài chế phẩm” (hoặc “MEED”) chỉ chế phẩm của hai hoặc nhiều chất cho điện tử bên ngoài. Không nhằm gắn liền với lý thuyết cụ thể, song điều tin chắc là việc đưa một hoặc nhiều chất cho điện tử bên ngoài trong chế phẩm chất xúc tác có ảnh hưởng đến các đặc tính sau đây của polyme hợp thành: mức độ thô ráp (tức là, chất liệu tan trong xylen), trọng lượng phân tử (tức là, lưu lượng dòng nóng chảy), sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD), điểm nóng chảy, và/hoặc hàm lượng oligome.

Theo một phương án, chất cho điện tử bên ngoài có thể được chọn từ một hoặc nhiều hợp chất bao gồm: hợp chất silic, hợp chất hai răng, amin, ete, cacboxylat, keton, amit, cacbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, sulfoxit, và sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, EED là hợp chất silic có công thức chung (VII):



trong đó R độc lập trong mỗi lần xuất hiện là hydro hoặc nhóm hydrocarbyl hoặc amino, tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phân tử thay thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17. R chứa đến 20 nguyên tử không là hydro và halogen. R' là nhóm C₁₋₂₀alkyl, và m bằng 0, 1, hoặc 2. Theo một phương án, R là nhóm C₆₋₁₂aryl, alkylaryl hoặc aralkyl, C₃₋₁₂cyclo alkyl, C₁₋₂₀alkyl hoặc alkenyl mạch thẳng, C₃₋₁₂alkyl mạch nhánh có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc C₃₋₁₂amino vòng, R' là nhóm C₁₋₄alkyl, và m bằng 1 hoặc 2.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về các hợp chất silic thích hợp cho EED bao gồm các dialkoxysilan, các trialkoxysilan, và các tetraalkoxysilan như dicyclopentyl dimetoxysilan, diisopropyl dimetoxysilan, bis(perhydroisoquinolino) dimetoxysilan, methylcyclohexyl dimetoxysilan, tetraetoxysilan, n-propyltrimetoxysilan, n-propyltriethoxysilan, diethylaminotriethoxysilan, bis(trimethylsilylmethyl) dimetoxysilan, và sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác bao gồm tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA). Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “tác nhân giới hạn hoạt tính” (“ALA”) chỉ chất liệu mà nó làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao (tức là, nhiệt độ lớn hơn khoảng 85°C). ALA ức chế hoặc nếu không thì ngăn ngừa sự rối loạn trong thiết bị phản ứng trùng hợp và đảm bảo tính liên tục của quy trình trùng hợp. Thông thường, hoạt tính của chất xúc tác Ziegler-Natta tăng khi nhiệt độ của thiết bị phản ứng tăng. Các chất xúc tác Ziegler-Natta thường là vẫn duy trì hoạt tính cao ở gần sát nhiệt độ nóng chảy của polyme được tạo ra. Nhiệt sinh ra bởi phản ứng trùng hợp tỏa nhiệt có thể làm cho các hạt polyme kết tụ và có thể cuối cùng dẫn đến việc phá hủy tính liên tục cho quy trình trùng hợp. ALA làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, nhờ đó ngăn ngừa sự rối loạn trong thiết bị phản ứng, làm giảm (hoặc ngăn ngừa) sự kết tụ hạt, và đảm bảo tính liên tục của quy trình trùng hợp.

ALA có thể là hoặc có thể không phải là một thành phần của EED và/hoặc MEED. Tác nhân giới hạn hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), succinat, diol este, và sự kết hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là

este của axit mono-hoặc poly-carboxylic béo hoặc thơm. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các este của axit carboxylic thích hợp bao gồm các benzoat, các alkyl este C₁₋₄₀ của các axit mono-/di-carboxylic béo C₂₋₄₀, các dẫn xuất mono-/poly-carboxylat C₂₋₄₀ của (poly)glycol C₂₋₁₀₀, (poly)glycol ete C₂₋₁₀₀, và sự kết hợp bất kỳ của chúng. Các ví dụ không nhằm giới hạn tiếp theo về các este của axit carboxylic bao gồm các laurat, các myristat, các panmitat, các stearat, các oleat, các sebacat, và (poly)(alkylen)glycol, và chế phẩm của chúng. Theo một phương án khác, ALA là isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Chế phẩm chất xúc tác có thể bao gồm bất kỳ trong số các chất cho điện tử bên ngoài nêu trên kết hợp với bất kỳ trong số các tác nhân giới hạn hoạt tính nêu trên. Chất cho điện tử bên ngoài và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng một cách tách biệt. Theo cách khác, chất cho điện tử bên ngoài và tác nhân giới hạn hoạt tính có thể được trộn cùng với nhau trước và sau đó được bổ sung vào chế phẩm chất xúc tác và/hoặc vào thiết bị phản ứng dưới dạng chế phẩm.

Quy trình này bao gồm các bước cho propylen và etylen tiếp xúc với chế phẩm chất xúc tác chứa phenylen dieste thơm được thể, trong các điều kiện trùng hợp. Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “các điều kiện trùng hợp” chỉ các thông số nhiệt độ và áp suất bên trong thiết bị phản ứng trùng hợp thích hợp để xúc tiến quá trình trùng hợp giữa chế phẩm chất xúc tác và olefin để tạo ra ra polyme được mong muốn. Quy trình trùng hợp này có thể là quy trình trùng hợp pha khí, huyền phù hoặc khối, vận hành trong một hoặc nhiều thiết bị phản ứng.

Cần hiểu rằng việc cung cấp hydro trong thiết bị phản ứng là một thành phần của các điều kiện phản ứng. Trong quá trình trùng hợp, hydro là tác nhân chuyển mạch và có ảnh hưởng đến trọng lượng phân tử (và tương ứng với lưu lượng dòng nóng chảy) của polyme thu được. Quy trình trùng hợp này có thể bao gồm bước trùng hợp sơ bộ và/hoặc bước hoạt hóa sơ bộ.

Một hoặc nhiều comonome olefin có thể được đưa vào thiết bị phản ứng trùng hợp cùng với propylen để phản ứng với chất xúc tác và để tạo ra polyme, hoặc tăng sôi của các hạt polyme. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các monome olefin thích hợp

bao gồm etylen (đối với phần mô tả này, etylen được xem là α -olefin), các α -olefin C₄₋₂₀, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-dexen, 1-dodexen và tương tự. Theo một phương án, comonome olefin này là etylen.

Quy trình này bao gồm bước tạo ra copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên có giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0,83 đến 1,0 hoặc nằm trong khoảng từ 0,85 đến 1,0, hoặc nằm trong khoảng từ 0,89 đến 1,0. Copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên bao gồm dieste thơm chứa nhóm thế 1,2-phenylen. Người nộp đơn đã phát hiện ra điều đáng ngạc nhiên là việc đưa phenylen dieste thơm được thế vào trong chế phẩm chất xúc tác bất ngờ tạo ra copolyme propylen/etylen có giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0,83 đến 1,0. Thuật ngữ “giá trị B” chỉ số đo sự phân bố comonome trong mạch polyme. “Giá trị Koenig B” thể hiện cho sự phân bố của đơn vị etylen của copolyme của propylen và etylen, hoặc copolyme của propylen, etylen và ít nhất một comonome chưa no, trong mạch polyme. Các giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0 đến 2 với giá trị 1 thể hiện sự phân bố ngẫu nhiên tuyệt vời của các đơn vị comonome. Giá trị Koenig B càng cao, sự phân bố comonome trong copolyme biến đổi càng nhiều. Giá trị Koenig B càng thấp, sự phân bố comonome trong copolyme càng bị tập trung hoặc co cụm hơn.

Giá trị Koenig B được xác định theo phương pháp của J. L. Koenig (Spectroscopy of Polymers, 2nd Edition, Elsevier, 1999). B được xác định cho copolyme propylen/etylen theo công thức:

$$B = \frac{f(EP+PE)}{2 \cdot F_E \cdot F_P}$$

trong đó $f(EP+PE)$ = tổng của các phân đoạn cặp đôi EP và PE; FE và FP lần lượt là phần mol của etylen và propylen trong copolyme. Phân đoạn cặp đôi có thể thu được từ dữ liệu cặp ba theo công thức: $f(EP+PE)=[EPE]+[EPP+PPE]/2+[PEP]+[EEP+PEE]/2$. Các giá trị Koenig B có thể được tính toán cho các copolyme khác theo cách tương tự bằng cách quy đổi các cặp đôi copolyme tương ứng. Ví dụ, tính toán giá trị B cho copolyme propylen/1-octen bằng cách sử dụng công thức dưới đây

$$B = \frac{f(OP+PO)}{2 \cdot F_0 \cdot F_P}$$

Copolymer propylen/etylen này chứa phenylen dieste thơm được thể có giá trị Koenig B lớn hơn (tức là, có độ phân bố ngẫu nhiên lớn hơn) so với chế phẩm propylen/etylen được xúc tác bởi Ziegler-Natta tương tự, hoặc gần như tương tự chỉ khác là chế phẩm tiền xúc tác có chất cho điện tử bên trong khác. Ví dụ, giá trị Koenig B cho copolymer propylen/etylen (được làm từ phenylen dieste thơm được thể chất cho điện tử bên trong) là lớn hơn giá trị Koenig B cho copolymer propylen/etylen được xúc tác bởi tương tự hoặc tương đương được tạo ra từ chất cho điện tử bên trong trên cơ sở phtalat.

Quy trình theo sáng chế tạo ra chế phẩm. Theo một phương án, chế phẩm được đề xuất và bao gồm copolymer propylen/etylen ngẫu nhiên. Copolymer propylen/etylen ngẫu nhiên bao gồm phenylen dieste thơm được thể.

Theo một phương án, copolymer propylen/etylen ngẫu nhiên có giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0,83 đến 1,0 như đã nêu trên.

Theo một phương án, phenylen dieste thơm được thể của chế phẩm này là 3-metyl-5-tert butyl-1,2-phenylen dibenzoat.

Theo một phương án, copolymer propylen/etylen ngẫu nhiên chứa khoảng từ 0,1% khối lượng đến 10% khối lượng, hoặc khoảng từ 0,3% khối lượng đến 7% khối lượng, hoặc khoảng từ 1% khối lượng đến 5% khối lượng đơn vị có nguồn gốc từ etylen.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm việc duy trì tỷ lệ mol H₂/C₃ nằm trong khoảng từ 0,002 đến 0,02 trong quá trình trùng hợp. Nó cho phép tạo ra “copolymer propylen/etylen ngẫu nhiên có lưu lượng dòng nóng chảy thấp” có lưu lượng dòng nóng chảy (MFR) nằm trong khoảng từ 0,1g/10 phút đến 5g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1g/10 phút đến 1,0g/ 10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1g/10 phút đến 0,5g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1g/10 phút đến 0,2g/10 phút khi đo theo tiêu chuẩn ASTM D 1238 sử dụng khối lượng 2,16kg, và đo ở 230°C.

Copolymer propylen/etylen ngẫu nhiên có lưu lượng dòng nóng chảy thấp có PDI lớn hơn 4,0, hoặc lớn hơn 5,0; giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0,88 đến 0,94, hàm lượng các chất tan trong xylen dưới 9%, và các cặp ba EEE dưới 0,0075, hoặc dưới 0,005, hoặc dưới 0,004, hoặc nằm trong khoảng từ 0,003 đến dưới 0,0075. Các “cặp ba EEE” các chuỗi gồm ba phân tử có nguồn gốc từ etylen liên kết với nhau trong mạch polymer.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp này bao gồm việc duy trì tỷ lệ mol H_2/C_3 nằm trong khoảng từ 0,010 đến 0,25 và tạo ra “copolymer propylen/etylen ngẫu nhiên có lưu lượng dòng nóng chảy cao” có MFR nằm trong khoảng từ lớn hơn 5g/10 phút đến 800g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 60g/10 phút đến 700g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 100g/10 phút đến 600g/10 phút khi đo theo tiêu chuẩn ASTM D 1238 2,16, 230°C. Copolymer propylen/etylen có lưu lượng dòng nóng chảy cao có PDI dưới 5,0, hoặc nằm trong khoảng từ 4,0 đến dưới 5,0, giá trị Koenig B nằm trong khoảng từ 0,88 đến 0,94, hàm lượng các chất tan trong xylen dưới 9%, hoặc dưới 6%, và các cặp ba EEE 0,005 hoặc dưới 0,004, hoặc nằm trong khoảng từ 0,002 đến 0,005.

Theo một phương án, chế phẩm được đúc thành tấm. Tấm này có một hoặc nhiều trong số các đặc tính sau đây: giá trị độ đục dưới 15%, hoặc dưới 10%, hoặc dưới 9%, hoặc nằm trong khoảng từ 7% đến 15%; và/hoặc độ trong lớn hơn 97%, hoặc lớn hơn 98%.

Theo một phương án, copolymer propylen/etylen ngẫu nhiên có thể hoặc không được làm giảm nhớt. Thuật ngữ “giảm nhớt” (hoặc “đã làm giảm nhớt” hoặc “crackinh hoặc đã crackinh”) để chỉ quy trình trong đó polymer propylen bị phân cắt mạch. Quy trình làm giảm nhớt làm giảm trọng lượng phân tử và làm tăng lưu lượng dòng nóng chảy. Quy trình làm giảm nhớt cũng dẫn đến việc thu hẹp sự phân bố trọng lượng phân tử. Copolymer propylen/etylen ngẫu nhiên theo sáng chế có thể hoặc không được làm giảm nhớt hoặc crackinh.

Theo một phương án, chế phẩm này có thể bao gồm một hoặc nhiều trong số sau đây các chất phụ gia: các chất làm ổn định, các chất làm trơn, các chất tách khuôn, các chất độn, các tác nhân tạo nhân, các chất khử tĩnh điện, các chất dẻo hóa, các chất

tạo màu, chất màu, các chất kháng nấm, các chất kháng khuẩn, các chất tạo bọt cho màng, các chất làm chậm ngọn lửa, và sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên theo sáng chế không có phtalat.

Quy trình trùng hợp theo sáng chế và/hoặc chế phẩm theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được mô tả ở đây.

Chế phẩm này có thể được tạo thành vật phẩm. Theo một phương án, vật phẩm được đề xuất và bao gồm chế phẩm của copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên và phenylen dieste thơm được thể. Chế phẩm này bao gồm bất kỳ trong số các copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên nêu trên.

Theo một phương án, vật phẩm này các vật đúc. Các vật đúc này có thể là vật phẩm được ép đùn, vật phẩm được đúc áp lực, các vật phẩm được đúc thổi, các vật phẩm được đúc quay, và vật phẩm được tạo hình nhiệt. Thuật ngữ “đúc” chỉ quy trình mà nhờ nó polyme được làm nóng chảy và đưa vào khuôn đúc, nó khác hẳn với hình dạng được mong muốn, để tạo ra các phần của hình dạng và kích thước được mong muốn. Việc đúc có thể được trợ giúp bởi áp suất thấp hoặc áp suất cao.

Thuật ngữ “ép đùn” (bao gồm ép đùn tấm và ép đùn theo biên dạng) là quy trình mà nhờ nó polyme được ép một cách liên tục dọc theo trục vít qua các vùng nhiệt độ và áp suất cao ở đó nó được làm nóng chảy và được làm chặt, và cuối cùng được ép qua khuôn. Máy ép đùn có thể là máy ép đùn kiểu trục đơn, máy ép đùn đa trục, máy ép đùn kiểu đĩa hoặc máy ép đùn pittong. Khuôn ép có thể là khuôn tạo màng, khuôn tạo màng thổi, khuôn tạo tấm, khuôn tạo ống, khuôn kéo ống hoặc khuôn ép đùn theo biên dạng. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các vật phẩm được ép đùn bao gồm ống, màng, và/hoặc các sợi.

Thuật ngữ “đúc áp lực” chỉ quy trình mà nhờ nó polyme được làm nóng chảy và được phun ở áp suất cao vào trong khuôn đúc, nó khác hẳn với hình dạng được mong muốn, để tạo ra các phần của hình dạng và kích thước được mong muốn. Khuôn đúc có thể được làm từ kim loại, như thép và nhôm. Thuật ngữ “đúc quay” chỉ quy trình được

sử dụng để sản xuất các sản phẩm chất dẻo có lỗ rỗng. Việc đúc quay khác hẳn với các phương pháp gia công khác ở chỗ tất cả các công đoạn gia nhiệt, nóng chảy, tạo hình, và làm nguội thực hiện sau khi polyme đã được đưa vào trong khuôn đúc, do đó không cần cung cấp áp lực bên ngoài trong khi tạo ra.

Thuật ngữ “đúc thổi” chỉ quy trình để tạo ra các vật dụng bằng chất dẻo rỗng. Quá trình đúc thổi bao gồm các bước đặt polyme đã chảy mềm vào giữa khuôn đúc, thổi polyme phồng sát vào các thành của khuôn đúc bằng ống thổi, và hóa rắn sản phẩm này bằng cách làm nguội. Có ba kiểu đúc thổi chính: đúc thổi kiểu ép đùn, đúc thổi áp lực, và đúc thổi kéo. Đúc thổi áp lực có thể được sử dụng để gia công các polyme mà chúng không thể ép đùn được. Đúc thổi kéo có thể được sử dụng cho các polyme khó thổi thành dạng thủy tinh và các polyme có thể kết tinh được như polypropylen.

Người nộp đơn đã phát hiện ra điều đáng ngạc nhiên là việc đưa dieste thiom chứa nhóm thế 1,2-phenylen vào trong chế phẩm tiền xúc tác làm tăng một cách có lợi trọng lượng phân tử, trong khi sự phân bố của polyme hợp thành là tương đương với các polyme có cùng hoặc về cơ bản là tương đương về hàm lượng monome/comonome, và tương đương, hoặc về cơ bản là tương đương về lưu lượng dòng nóng chảy. Ngoài ra, dieste thiom chứa nhóm thế 1,2-phenylen làm tăng một cách bất ngờ về độ ngẫu nhiên của sự phân bố comonome trong copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên theo sáng chế. Điều này dẫn đến cải thiện về độ cứng và/hoặc cải thiện về các đặc tính quang học trong copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên theo sáng chế.

Nhiều công đoạn gia công đòi hỏi polyme phải có độ bền nóng chảy thích hợp. Cụ thể, nhiều công đoạn gia công đòi hỏi polyme hoặc là phải lưu giữ hình dạng của nó hoặc không bị vỡ trong khi polyme ở pha lỏng. Ví dụ, trong quy trình đúc thổi thổi tạo hình trước được ép đùn, và thổi này phải có độ bền thỏa đáng để không bị vỡ hoặc sụt trước khi nó được đúc thổi. Hoặc, như trong trường hợp tạo ống, ví dụ, được mong muốn đối với ống giữ nguyên hình dạng tròn của nó khi ống được làm nguội và rắn lại.

Theo một phương án, copolyme propylen/etylen có lưu lượng dòng nóng chảy thấp có độ bền nóng chảy lớn hơn 40cN, hoặc lớn hơn 44cN, hoặc nằm trong khoảng

từ lớn hơn 40cN đến 50cN. Không nhằm gắn liền với lý thuyết cụ thể, song điều tin chắc là việc đưa dieste thơm chứa nhóm 1,2-phenylen được thể vào trong quá trình trùng hợp làm tăng sự phân bố trọng lượng phân tử (làm tăng PDI) của polyme hợp thành tương ứng với việc làm tăng độ bền nóng chảy ở một lưu lượng dòng nóng chảy nhất định.

Theo một phương án, các vật phẩm được đúc làm từ copolyme propylen/etylen có lưu lượng dòng nóng chảy thấp là ống, như ống được ép đùn. Trong quá trình sản xuất ống và các vật phẩm được ép đùn khác, độ bền nóng chảy là cần thiết cho ống để giữ nguyên hình dạng tròn của nó. Ngoài ra, được mong muốn nếu quy trình sản xuất thực hiện một cách nhanh chóng. Sự phân bố trọng lượng phân tử cao trong copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên theo sáng chế cải thiện khả năng cắt mỏng các vật phẩm được ép đùn nhờ đó cho phép vật phẩm được ép đùn được ép đùn nhanh hơn. Ngoài ra, copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên theo sáng chế có khả năng cắt mỏng được cải thiện đòi hỏi ít năng lượng hơn cho quy trình ép đùn. Copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên theo sáng chế có sự phân bố ngẫu nhiên cao của comonome có thể độ bền cháy thủy tĩnh cho ống được cải thiện. Hơn thế nữa, với độ ngẫu nhiên cao, có thể sử dụng ít etylen hơn trong việc tạo ra ống, tạo ra sản phẩm cứng.

Độ ngẫu nhiên cao của sự phân bố comonome trong copolyme propylen/etylen có lưu lượng dòng nóng chảy cao cải thiện một cách bất ngờ các đặc tính quang cho các vật đúc được làm từ chúng. Theo một phương án, vật phẩm được đúc áp lực bao gồm copolyme propylen/etylen có lưu lượng dòng nóng chảy cao có giá trị độ đục dưới 15%, hoặc dưới 10%, hoặc dưới 9%, hoặc nằm trong khoảng từ 7% đến dưới 15% khi đo theo tiêu chuẩn ASTM D 1003; và/hoặc độ trong lớn hơn 97%, hoặc lớn hơn 98%, hoặc lớn hơn 99% (khi đo theo tiêu chuẩn ASTM D 1746); và/hoặc giá trị độ bóng lớn hơn 90 khi đo theo tiêu chuẩn ASTM D 523 (45°).

Theo một phương án, chế phẩm tiền xúc tác, chế phẩm polyme được sản xuất từ nó, và/hoặc các vật phẩm bao gồm chế phẩm polyme được tạo ra từ chế phẩm tiền xúc tác không chứa phtalat, hoặc không có mặt hoặc không chứa phtalat và/hoặc các dẫn xuất phtalat.

Vật phẩm theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án được mô tả ở đây.

Các định nghĩa

Toàn bộ các viện dẫn đến bảng hệ thống tuần hoàn của các nguyên tố là đều để chỉ Bảng tuần hoàn của các nguyên tố đã được công bố và đăng ký bởi CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các viện dẫn bất kỳ đến nhóm hoặc các nhóm để chỉ nhóm hoặc các nhóm được nêu trong bảng tuần hoàn của các nguyên tố sử dụng hệ thống IUPAC để đánh số cho các nhóm. Trừ khi được đưa ra cách cụ thể trong này, các phần và các phần trăm đều được đưa ra trên cơ sở khối lượng.

Thuật ngữ “bao gồm” và các từ phát sinh của nó, không được dự định để loại trừ sự có mặt của thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ, giống hoặc không giống như được mô tả đây. Để tránh nghi ngờ, toàn bộ các chế phẩm chất được yêu cầu bảo hộ thông qua việc sử dụng thuật ngữ “bao gồm” có thể chứa chất phụ gia bổ sung, chất bổ trợ, hoặc hợp chất bất kỳ có thể là hoặc không phải là polyme, trừ khi được chỉ ra một cách cụ thể. Trái lại, thuật ngữ, “cơ bản chỉ chứa” loại trừ ra khỏi phạm vi của phần định nghĩa tiếp sau thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ, không kể các thành phần không đóng vai trò chủ yếu đến khả năng vận hành. Thuật ngữ “chỉ chứa” loại trừ thành phần, bước hoặc phương pháp bổ sung bất kỳ không được lưu ý hoặc liệt kê một cách cụ thể. Thuật ngữ “hoặc”, trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra một cách cụ thể, dùng để chỉ cho các thành phần riêng biệt được liệt kê cũng như sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Khoảng trị số bất kỳ được nêu trong bản mô tả này, bao gồm tất cả các trị số từ trị số thấp đến trị số cao, theo số gia của một đơn vị, với điều kiện có sự phân cách ít nhất hai đơn vị giữa trị số thấp bất kỳ và trị số cao bất kỳ. Ví dụ, nếu tuyên bố rằng hàm lượng của thành phần, hoặc giá trị của đặc tính thành phần hoặc đặc tính vật lý như, ví dụ, lượng chế phẩm trộn, nhiệt độ chảy mềm, chỉ số nóng chảy, v.v., nằm trong khoảng từ 1 đến 100, có nghĩa là tất cả các trị số riêng biệt, như 1, 2, 3, v.v. và khoảng con, như từ 1 đến 20, 55 đến 70, 97 đến 100, v.v., được liệt kê trong bản mô tả sáng chế. Đối với khoảng chứa trị số nhỏ hơn một, một đơn vị được xem xét là 0,0001,

0,001, 0,01 hoặc 0,1, là thích hợp. Đây chỉ là ví dụ về các giá trị cụ thể nhằm đến và tất cả các trị số có thể của các trị số nằm trong khoảng giữa trị số thấp nhất và trị số cao nhất được liệt kê, được bao hàm trong sáng chế. Khoảng trị số đã được nêu, như đã bàn luận trong bản mô tả này, liên quan đến chỉ số nóng chảy, lưu lượng dòng nóng chảy, và các đặc tính khác.

Các thuật ngữ “chế phẩm trộn” hoặc “chế phẩm trộn polyme” như được sử dụng trong tài liệu này, để chỉ một chế phẩm trộn của hai hoặc nhiều polyme. Một chế phẩm trộn như vậy có thể hoặc không thể trộn lẫn được (không tách pha ở mức phân tử). Chế phẩm trộn như vậy có thể hoặc không thể tách pha. Một chế phẩm trộn như vậy có thể hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình vùng, khi được xác định từ các phương pháp quang phổ điện tử truyền, phân tán 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 tài liệu này, chỉ hỗn hợp của các chất chứa chế phẩm này, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân hủy được tạo thành từ các chất của chế phẩm.

Thuật ngữ “polyme” chỉ hợp chất đại phân tử được điều chế bằng cách trùng hợp các monome cùng loại hoặc khác loại. Thuật ngữ “polyme” bao gồm các homopolyme, các copolyme, các terpolyme, interpolyme (liên polyme), v.v.. Thuật ngữ “interpolyme” chỉ polyme được điều chế bằng cách trùng hợp ít nhất là hai loại monome hoặc comonome. Thuật ngữ này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các copolyme (thường dùng để chỉ các polyme được điều chế từ hai loại khác nhau của các monome hoặc các comonome, các terpolyme (nó thường dùng để chỉ các polyme được điều chế từ ba loại khác nhau của các monome hoặc các comonome), tetra polyme (thường dùng để chỉ các polyme được điều chế từ bốn loại khác nhau của các monome hoặc các comonome), và tương tự.

Thuật ngữ “polyme nền olefin” để chỉ polyme chứa, ở dạng đã trùng hợp, chiếm phần trăm khối lượng chủ yếu là một olefin, ví dụ, etylen hoặc propylen, tính theo tổng khối lượng polyme. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các polyme nền olefin bao gồm các polyme nền etylen và các polyme nền propylen.

Thuật ngữ, “polyme nền propylen,” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ polyme bao gồm phần trăm khối lượng chiếm chủ yếu là monome propylen đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và tùy ý là có thể chứa ít nhất một comonome đã được trùng hợp.

Thuật ngữ “alkyl” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ nhóm hydrocacbon không vòng mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc không no. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các nhóm alkyl thích hợp bao gồm, ví dụ, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, 2-propenyl (hoặc alyl), vinyl, n-butyl, t-butyl, i-butyl (hoặc 2-metylpropyl), v.v.. Các alkyl này có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ “alkyl được thế” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ alkyl như vừa mô tả trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro liên kết với cacbon bất kỳ của alkyl được thay thế bằng một nhóm khác như halogen, aryl, aryl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, halogen, haloalkyl, hydroxy, amino, phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, và các sự kết hợp của chúng. Các alkyl được thế thích hợp bao gồm, ví dụ, benzyl, triflorometyl và tương tự.

Thuật ngữ “aryl” như được sử dụng trong tài liệu này, chỉ phần tử thay thế thơm mà nó có thể là vòng thơm đơn vòng hoặc vòng thơm đa vòng đã được ngưng tụ với nhau, được liên kết cộng hóa trị, hoặc được liên kết với một nhóm thông thường như nhóm metylen hoặc etylen. (Các) vòng thơm có thể bao gồm phenyl, naphtyl, antraxenyl, và biphenyl, không kể những nhóm khác. Các aryl này có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Các phương pháp thử nghiệm

Quá trình mô tả đặc tính $^{13}\text{CNMR}$ (hàm lượng etylen, giá trị Koenig B, sự phân bố cặp ba, phương thức cặp ba, độ dài trình tự trung bình số đối với etylen và propylen (lần lượt là *le* và *lp*) được thực hiện là như sau:

Điều chế mẫu

Các mẫu được điều bằng cách bổ sung khoảng 2,7g của hỗn hợp 50/50 của tetrachloroetan- d_2 /orthodichlorobenzen chứa 0,025M $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ vào 0,20g mẫu trong

ống NMR Norell 1001-7 10mm. Các mẫu được hòa tan và được làm đồng nhất bằng cách gia nhiệt ống và các chất trong nó lên 150°C nhờ sử dụng khối gia nhiệt và súng gia nhiệt. Từng mẫu được kiểm tra bằng mắt thường để đảm bảo tính đồng nhất.

Thu thập dữ liệu

Dữ liệu được thu thập bằng cách sử dụng quang phổ kế Bruker 400MHz được lắp cùng với đầu dò nhiệt độ cao Bruker Dual DUL CryoProbe. Dữ liệu được thu thập bằng cách áp dụng 1280 lần chuyển tiếp cho mỗi file dữ liệu, độ trễ lặp lại xung 6 giây, các góc lệch 90 độ, và tách tạo cổng đảo chiều với nhiệt độ mẫu 120°C. Tất cả các phép đo được thực hiện trên các mẫu không được kéo sợi ở chế độ khóa. Các mẫu được để cân bằng nhiệt trong 7 phút trước khi thu thập dữ liệu.

Phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) được sử dụng để xác định điểm nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_c) và nhiệt dung hợp (ΔH_f). Theo phương pháp này, mẫu được gia nhiệt nhanh và sau đó được giữ ở 220°C trong khoảng thời gian 5 phút để đảm bảo tất cả các mầm tinh thể đã được làm nóng chảy. Sau đó, mẫu được làm nguội với tốc độ 10°C/phút từ 220°C xuống 0°C, và giữ ở 0°C trong 5 phút. Sau đó, mẫu được gia nhiệt lại với tốc độ 10°C/phút từ 0°C lên 220°C.

Hệ số uốn (1% SFM) được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D790-00 Method I, sử dụng mẫu được đúc áp lực theo tiêu chuẩn ASTM D 638 Type 1 được thử nghiệm ở mức 1,3mm/phút.

Phương pháp phân tích bằng sắc ký thẩm gel (GPC) đối với polypropylen. Các polyme được phân tích trong thiết bị sắc ký thẩm gel nhiệt độ cao hàng loạt PL-220 (GPC) được lắp cùng với bộ dò khúc xạ và bốn cột PLgel Mixed-A (20 μ m) cột (Polymer Laboratory Inc.). Nhiệt độ tủ sấy được đặt ở 150°C và nhiệt độ của các vùng ấm và nóng của bộ tự lấy mẫu lần lượt được đặt ở 135°C và 130°C. Dung môi là 1,2,4-triclorobenzen (TCB) chứa 200ppm 2,6-di-t-butyl-4-metylphenol (BHT) được sục bằng nitơ. Lưu lượng 1,0mL/phút và thể tích tiêm là 200 μ l. Nồng độ mẫu 2mg/mL được điều chế bằng cách hòa tan mẫu trong TCB (chứa 200ppm BHT) đã được gia nhiệt trước và được sục N₂ trong 2,5 giờ ở 160°C cùng với khuấy nhẹ.

Độ bóng (45°) được đo theo tiêu chuẩn ASTM D2457, sử dụng các tấm đục áp lực 1mm.

Thông số cột GPC được hiệu chuẩn bằng cách chạy 20 mẫu chuẩn polystyren có sự phân bố trọng lượng phân tử hẹp. Trọng lượng phân tử (MW) của các mẫu chuẩn nằm trong khoảng từ 580 đến 8400000g/mol, và các mẫu chuẩn được để trong 6 hỗn hợp “cocktail”. Mỗi hỗn hợp chuẩn có ít nhất là bộ mười tách biệt nằm giữa các trọng lượng phân tử riêng rẽ. Các mẫu chuẩn polystyren được điều chế ở mức 0,005g trong 20mL dung môi cho các trọng lượng phân tử bằng hoặc lớn hơn 1000000g/mol và 0,001g trong 20mL dung môi cho các trọng lượng phân tử dưới 1000000g/mol. Các mẫu chuẩn polystyren được hòa tan ở 150°C trong 30 phút cùng với khuấy. Các hỗn hợp mẫu chuẩn hẹp được chạy đầu tiên và theo thứ tự giảm dần thành phần trọng lượng phân tử cao nhất xuống đến tác dụng thoái biến tối thiểu. Sự hiệu chuẩn trọng lượng phân tử theo hệ số logarit được tạo ra bằng cách sử dụng sự ăn khớp đa thức tăng lên như một hàm số của thể tích rửa giải. Các trọng lượng phân tử polypropylen tương đương được tính toán bằng cách sử dụng công thức dưới đây cùng với các hệ số Mark-Houwink hiệu chỉnh đã được công bố cho polypropylen (Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, và A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984)) và polystyren (E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 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 trọng lượng phân tử tương đương PP, M_{PS} là trọng lượng phân tử tương đương PS, $\log K$ và các giá trị α của hệ số Mark-Houwink cho PP và PS được liệt kê dưới đây.

Polyme	α	$\log K$
Polypropylen	0,725	-3,721
Polystyren	0,702	-3,900

Độ đục và độ trong được đo theo tiêu chuẩn ASTM D1003 trên các tấm đúc áp lực 1mm. Các mẫu được hóa hợp bằng cách ép đùn ở 235°C. Các tấm có đặc tính quang học được đúc áp lực ở 200°C.

Độ bền va đập Izod được đo theo tiêu chuẩn ASTM D256.

Lưu lượng dòng nóng chảy (MFR) được đo theo phương pháp tiêu chuẩn ASTM D 1238-01 ở 230° với khối lượng 2,16kg cho các polyme nền propylen.

Các trọng lượng phân tử (M_n , M_w và M_z) và các MWD (M_w/M_n và M_z/M_w) được đo bằng GPC. Các mẫu chuẩn polystyren được sử dụng cho việc hiệu chuẩn.

Hàm lượng oligome được đo bằng phương pháp sắc ký khí chiết các mẫu trọng lượng phân tử thấp bằng clorofom, và xác định các oligome có đơn vị cacbon nằm trong khoảng từ 12 đến 21. Hexadecan được dùng làm chất chuẩn.

Chỉ số đa phân tán (PDI) được đo bằng cách sử dụng lưu biến kế kiểu đĩa và nón Rheometrics 800 của hãng TA Instruments, vận hành ở 180°C, sử dụng phương pháp của Ziechner và Patel, (1981) “A Comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology” Proc. Of the 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada. Theo phương pháp này, mô đun cắt ngang được xác định, và PDI được xác định là 100000/mô đun cắt ngang (tính theo Pascal).

Sự hòa tan trong xylen (XS) được đo theo phương pháp sau đây. 0,4g polyme được hòa tan trong 20mL xylen cùng với khuấy ở 130°C trong 30 phút. Sau đó, dung dịch này được làm nguội xuống 25°C và sau 30 phút, phần polyme không tan được lọc ra. Phần dịch lọc thu được được phân tích bằng phép phân tích polyme đúc thổi nhờ sử dụng cột Viscotek ViscoGEL H-100-3078 với pha động THF chảy ở 1,0mL/phút. Cột được nối ghép với Viscotek Model 302 Triple Detector Array, cùng với sự tán xạ ánh sáng, máy đo độ nhớt và các bộ dò khúc xạ chạy ở 45°C. Sự hiệu chuẩn thiết bị được duy trì bằng các mẫu chuẩn polystyren Viscotek PolyCALTM.

Độ bền nóng chảy được đo ở 190°C sử dụng Guettfert Rheotens 71.97

(Guettfert Inc.; Rock Hill, SC), khối nóng chảy được cấp cùng với lưu biến kế mao quản Guettfert Rheotester 2000 được lắp cùng với góc cửa vào phẳng (180 độ) có độ dài 30mm và đường kính 2mm. Các hạt được cấp vào thùng (L=300mm, đường kính=12 mm), được ép và để nóng chảy trong 10 phút trước khi được ép đùn với tốc độ pit tông không đổi 0,265mm/giây, nó tương ứng với tốc độ trượt dọc thành 38,2 giây⁻¹ ở đường kính khuôn nhất định. Sản phẩm ép đùn được cho đi qua các bánh của Rheotens đặt thấp hơn cửa ra khuôn ép 100mm và được kéo bởi các bánh quay xuống với gia tốc 2,4mm/giây². Lực (tính theo cN) sinh ra trên các bánh quay được ghi chép dưới dạng hàm số của tốc độ của các bánh quay (tính theo mm/giây). Độ bền nóng chảy được xem là pic lực bình ổn (cN) trước khi đứt dải.

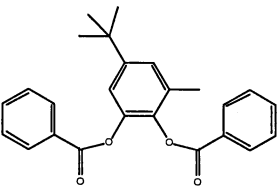
Bằng cách ví dụ và không nhằm giới hạn, các ví dụ theo sáng chế được đưa ra ở dưới.

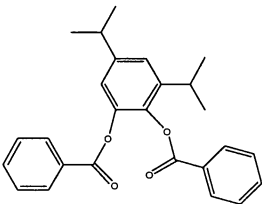
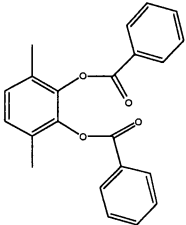
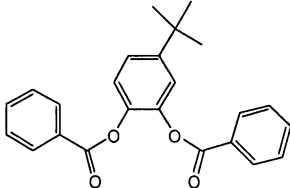
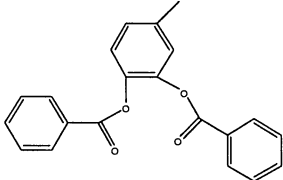
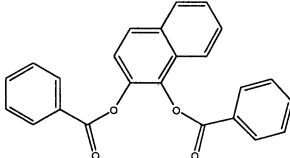
Ví dụ thực hiện sáng chế

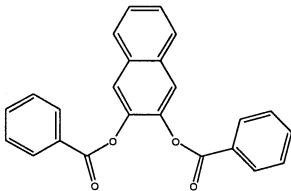
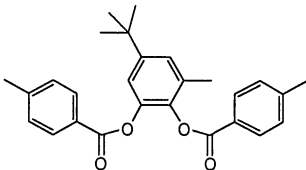
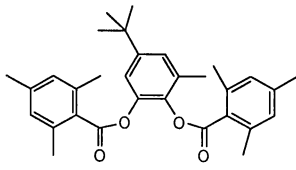
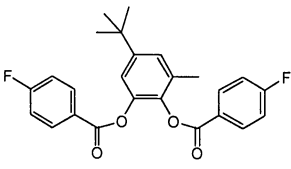
1. Phenylene dieste thơm được thế.

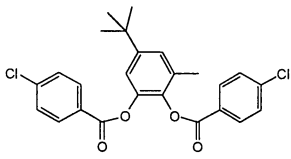
Phenylene dieste thơm được thế có thể được tổng hợp theo đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế Mỹ số 61/141,959 nộp ngày 31/12/2008. Các ví dụ không nhằm giới hạn về phenylene dieste thơm được thế thích hợp được đưa ra trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Hợp chất	Cấu trúc	¹ H NMR (500mHz, CDCl ₃ ,ppm)
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen dibenzoat		δ 8,08 (dd, 2H), 8,03 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,50 (tt, 1H), 7,38 (t, 2H), 7,34 (t, 2H), 7,21 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 2,28 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).

Hợp chất	Cấu trúc	^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm)
3,5-diisopropyl-1,2-phenylen dibenzoat		δ 8,08 (dd, 2H), 7,00 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,48 (tt, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,11 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 3,11 (heptat, 1H), 2,96 (heptat, 1H), 1,30 (d, 6H), 1,26 (d, 6H).
3,6-dimetyl-1,2-phenylen dibenzoat		δ 8,08 (d, 2H), 7,51 (t, 1H), 7,34 (d, 2H), 7,11 (s, 2H), 2,23 (s, 6H).
4-t-butyl-1,2-phenylen dibenzoat		δ 8,07 (dd, 4H), 7,54 (m, 2H), 7,30-7,40 (m, 7H), 1,37 (s, 9H).
4-methyl 1,2-phenylen dibenzoat		δ (ppm) 8,07 (d, 4H), 7,54 (t, 2H), 7,37 (t, 4H), 7,27 (d, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,15 (d, 1H), 2,42 (s, 3H).
1,2-naphtalen dibenzoat		δ 8,21-8,24 (m, 2H), 8,08-8,12 (m, 2H), 7,90-7,96 (m, 2H), 7,86 (d, 1H), 7,60 (m,

Hợp chất	Cấu trúc	^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm)
		1H), 7,50-7,55 (m, 4H), 7,46 (t, 2H), 7,37 (t, 2H).
2,3-naphtalen dibenzoat		δ 8,08-8,12 (m, 4H), 7,86-7,90 (m, 4H), 7,51-7,58 (m, 4H), 7,38 (t, 4H)
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đib(4-metylbenzoat)		δ (ppm) 7,98 (d, 2H), 7,93 (d, 2H), 7,18 (d, 4H), 7,15 (d, 2H), 2,38 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 2,26 (s, 3H), 1,35 (s, 9H).
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đib(2,4,6-trimetylbenzoat)		δ (ppm) 7,25 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 6,81 (d, 4H), 2,36 (s, 3H), 2,30 (d, 6H), 2,25 (s, 6H), 2,23 (s, 6H), 1,36 (s, 9H).
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đib(4-florobenzoat)		δ 7,98 (dd, 4H), 7,36 (dd, 4H), 7,21 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 2,26 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).

Hợp chất	Cấu trúc	¹ H NMR (500MHz, CDCl ₃ ,ppm)
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đi(4-clorobenzoat)		Δ 7,98 (dd, 4H), 7,36 (dd, 4H), 7,21 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 2,26 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).

2. Các chế phẩm tiền xúc tác

Ở nhiệt độ môi trường, 351g magie/titan halogenua alcoholat hỗn hợp được khuấy trong hỗn hợp của 1,69 kg clorobenzen và 4,88 kg titan(IV) clorua. Sau 10 phút, 750mL dung dịch clorobenzen chứa 164,5g 5-tert-butyl-3-metyl-1,2-phenylen dibenzoat được bổ sung, tiếp đó là 0,46kg clorobenzen nữa. Hỗn hợp này được khuấy ở 100°C trong 60 phút, để lắng, tiếp đó được lọc ở 100°C. Các chất rắn này được khuấy trong 3,16kg clorobenzen ở 70°C trong 15 phút, để lắng, tiếp đó được lọc ở 70°C. Các chất rắn được khuấy trong hỗn hợp của 2,36kg clorobenzen và 4,84kg titan(IV) clorua, và sau 10 phút, dung dịch của 109,7g 5-tert-butyl-3-metyl-1,2-phenylen dibenzoat trong 416g clorobenzen được bổ sung, tiếp đó là 0,20kg clorobenzen nữa. Hỗn hợp này được khuấy ở 105-110°C trong 30 phút, để lắng, tiếp đó được lọc ở 105-110°C. Các chất rắn được khuấy trong hỗn hợp của 3,10 kg clorobenzen và 4,84kg titan(IV) clorua ở 105-110°C trong 30 phút, để lắng, tiếp đó được lọc ở 105-110°C. Sau khi làm nguội, các chất rắn được rửa hai lần bằng 3,47kg hexan ở 45°C, tiếp đó là rửa lần cuối bằng 3,47kg 2-metylbutan ở nhiệt độ môi trường. Các chất rắn được tiến hành hút chân không để loại bỏ các chất dễ bay hơi tồn dư, tiếp đó kết hợp với 683g khoáng chất để tạo ra huyền phù đặc.

Mẫu so sánh 1 (CS1) là copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên của hãng Hyosung Corporation, Korea.

Mẫu so sánh 2 (CS2) là copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên làm từ SHACTM 205, chất xúc tác chứa magie (MagMo) cùng với di-isobutyl phtalat làm chất cho điện

tử bên trong, có bán từ hãng Dow Chemical Company.

3. Trùng hợp

Quá trình trùng hợp được thực hiện trong thiết bị phản ứng trùng hợp kiểu tầng sôi pha khí (đường kính thiết bị phản ứng 14-inch (35,56cm)). Chất đồng xúc tác là triethylaluminium, chất cho điện tử bên ngoài là dixyclopentyl dimetoxysilan (DCPDMS), n-propyltrimetoxysilan (NPTMS), hoặc n-propyltriethoxysilan (PTES), và tác nhân giới hạn hoạt tính là isopropyl myristat (IPM). Các điều kiện đặc thù trong thiết bị phản ứng, các đặc tính polyme thu được được đưa ra trong Bảng 3 dưới đây.

Bảng 3

Copolymer propylene/ethylene ngẫu nhiên

Ví dụ	1	2	CS1	3	CS 2
Chất xúc tác	1	1	Mẫu thương phẩm Hyosung R200P	1	SHAC 205
MFR (g/10 phút)	0,2	0,19	0,25	127	101
% trọng lượng Et (NMR)	3,74	3,81	4,42	3,83	3,74
XS (% trọng lượng)	8,6	8,2	9,5	8,7	7,8
Độ bền nóng chảy cN, 190 °C	44	40,4	36,9		
1% SFM (Mpa)	875,6	834,3	806,7	1137,6	1014,2
RT Izod (N/mm)	0,56	0,63	1,75		
PDI (nón & đĩa)	5,09	5,01	3,82	4,54*	4,03*
T _m (°C)				144,5	145,4
T _{m2} (°C)				133,9	135,6
T _c (°C)				118,3	116,8

ÄHf (J/g)				91,6	90,8
Độ trong (%)				98,04	98,1
Độ đục (%)				8,3	9,5
Độ bóng (45)				92,8	81,6
Mn	95,120	100,900	143,000		
Mw	871,000	820,000	723,300		
Mz	4,482,000	3,748,000	2,909,000		
Mw/Mn	9,16	8,13	5,06		
Mz/Mw	5,15	4,57	4,02		
Sự phân bố cặp ba					
EEE	0,0034	0,0034	0,0076	0,0025	0,0037
EEP	0,0047	0,0048	0,0076	0,0042	0,0050
PPE	0,0426	0,0437	0,0421	0,0445	0,0404
PEP	0,0423	0,0432	0,0421	0,0455	0,0414
PPP	0,8553	0,8521	0,8433	0,8493	0,8581
PEE	0,0047	0,0048	0,0076	0,0042	0,0050
EPP	0,0426	0,0437	0,0421	0,0445	0,0404
EPE	0,0044	0,0043	0,0076	0,0052	0,0060
<i>le</i>				1,13	1,19
<i>lp</i>				18,97	20,37
Giá trị Koenig B	0,9	0,92	0,82	0,93	0,89
Phương thức cặp ba polypropylen					
mm %	96,66	97,2	95,8	98,36	97,24

mr %	0,75	0,48	1,24	0,59	1,52
rr %	2,59	2,3	2,93	1,04	1,24
C ₁₂				115	120
C ₁₅				177	285
C ₁₈				206	172
C ₂₁				235	388
tổng cộng (ppm)				733	965

*PDI được xác định bởi ModSep

Mỗi CS2 và Ví dụ 3 chứa gói phụ gia được thể hiện trong Bảng 4.

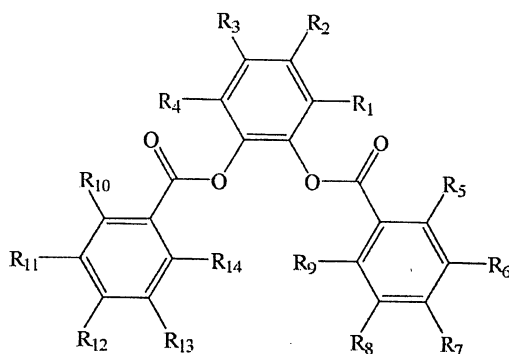
Bảng 4

Các chất phụ gia (ppm)		
Irganox 1010	500	500
Irgafos 168	1000	1000
CaSt	500	500
DHT-4A	150	150
Uvitex OB	10	10
Millad 3988i	2000	2000
GMS 90	1000	1000

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình trùng hợp bao gồm các bước:

cho propylen và etylen tiếp xúc với chế phẩm chất xúc tác chứa dieste thơm chứa nhóm 1,2-phenylen được thể có cấu trúc (II) dưới đây, trong các điều kiện trùng hợp:

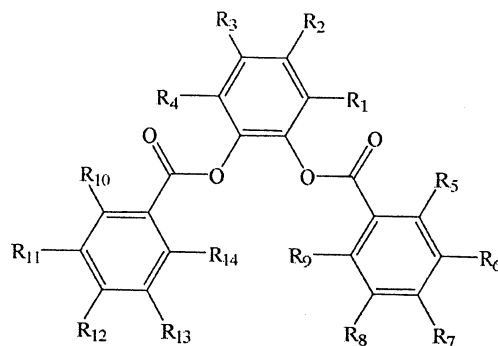


trong đó mỗi nhóm R_1 đến R_{14} được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, các nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng, và ít nhất một trong số các nhóm R_1 đến R_{14} không phải là hydro; và

tạo ra copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên có giá trị B Koenig nằm trong khoảng từ 0,83 đến 1,0.

2. Chế phẩm copolyme propylen ngẫu nhiên bao gồm:

copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên chứa dieste thơm chứa nhóm 1,2-phenylen được thể có cấu trúc (II) dưới đây:



trong đó mỗi nhóm R_1 đến R_{14} được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, các nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng, và ít nhất một trong số các nhóm R_1 đến R_{14} không phải là hydro.

3. Chế phẩm theo điểm 2, trong đó chế phẩm này có giá trị B Koenig nằm trong khoảng từ 0,83 đến 1,0.

4. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm 2 và 3, trong đó chế phẩm này chứa 3-metyl-5-tert butyl-1,2 phenylen dibenzoat.

5. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 4, trong đó copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên chứa nhóm bộ ba EEE nhỏ hơn 0,37.

6. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 5, trong đó copolyme propylen/etylen ngẫu nhiên chứa các đơn vị có nguồn gốc từ etylen với lượng từ 1 đến 10% khối lượng.

7. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 6, trong đó chế phẩm này là tấm bản có giá trị độ đục nhỏ hơn 15% khi được đo bằng ASTM D 1003.

8. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 7, trong đó chế phẩm này không chứa phtalat.

9. Vật phẩm bao gồm:

chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 8.

10. Vật phẩm theo điểm 9, trong đó vật phẩm này là vật phẩm đúc được chọn từ nhóm bao gồm vật phẩm được đúc ép đùn, vật phẩm được đúc áp lực, vật phẩm được đúc thổi, vật phẩm được đúc quay, và vật phẩm được tạo hình nóng.

11. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất là một trong số các nhóm R_1 đến R_{14} được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng.

12. Chế phẩm theo điểm 2, trong đó ít nhất là một trong số các nhóm R_1 đến R_{14} được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng.

13. Chế phẩm theo điểm 2, trong đó R_1 là nhóm metyl, R_3 là nhóm t-butyl và mỗi một nhóm R_2 , R_4 và R_5 đến R_{14} là hydro.

14. Quy trình theo điểm 1, trong đó chế phẩm chất xúc tác bao gồm chất hạn chế hoạt động được chọn từ nhóm chỉ bao gồm este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), suxinat, diol este, và tổ hợp của chúng.

15. Quy trình theo điểm 14, trong đó chất hạn chế hoạt động là este của axit carboxylic.