



(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)



1-0026748

(51)⁷ C08F 4/651; C07C 69/96; C08F 4/646; (13) B
C07C 68/02; C08F 110/06

-
- (21) 1-2012-01675 (22) 30/11/2010
(86) PCT/US2010/058273 30/11/2010 (87) WO2011/068775 09/06/2011
(30) 61/265,934 02/12/2009 US
(45) 25/12/2020 393 (43) 27/08/2012 293A
(73) W. R. GRACE & CO.-CONN. (US)
7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 U.S.A.
(72) COALTER III Joseph N. (US); LEUNG Tak W. (US); TAO Tao (CN); GAO
Kuanqiang (CN).
(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)
-

(54) THÀNH PHẦN XÚC TÁC ĐỂ TRÙNG HỢP OLEFIN CHỨA CHẤT CHO ĐIỆN
TỬ BÊN TRONG, PHƯƠNG PHÁP TRÙNG HỢP OLEFIN VÀ HỢP CHẤT LÀM
CHẤT CHO ĐIỆN TỬ BÊN TRONG

(57) Sáng chế đề cập đến thành phần xúc tác, không tan được trong hydrocacbon, dạng rắn hữu ích để trùng hợp các olefin, thành phần xúc tác này chứa magie, titan, và halogen, và còn chứa chất cho điện tử bên trong có cấu trúc: $[R_1-O-C(O)-O-]_xR_2$ trong đó R_1 độc lập mỗi khi có mặt, là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon; x nằm trong khoảng từ 2 đến 4; và R_2 là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, với điều kiện có 3 đến 4 nguyên tử trong mạch ngắn nhất nối giữa nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ nhất và nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ hai.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thành phần hữu ích trong chất xúc tác trùng hợp propylen, và cụ thể là đề cập đến thành phần cho điện tử được sử dụng kết hợp với thành phần xúc tác chứa titan được mang trên chất mang chứa magie.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sử dụng thành phần xúc tác trùng hợp olefin, trên cơ sở kim loại chuyển tiếp, dạng rắn là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này bao gồm thành phần như vậy được mang trên oxit, halogenua hoặc muối kim loại khác như thành phần xúc tác trên cơ sở titan halogenua chứa magie, đã được mô tả rộng rãi. Các thành phần xúc tác như vậy thường được gọi là “được mang”. Mặc dù có nhiều hệ chất xúc tác và quy trình đồng trùng hợp và trùng hợp đã được đề xuất để trùng hợp hoặc đồng trùng hợp các alpha-olefin, xong vẫn có lợi nếu phát triển quy trình và hệ chất xúc tác để tạo ra tập hợp đặc tính đặc thù của sản phẩm copolyme hoặc polyme thu được. Ví dụ, trong các ứng dụng nhất định, tổ hợp của hoạt tính cao có thể chấp nhận được, hình thái học tốt, sự phân bố kích cỡ hạt được mong muốn, mật độ biểu kiến có thể chấp nhận được, cùng với các đặc tính polyme như tính đặc hiệu lập thể và sự phân bố trọng lượng phân tử.

Thông thường, các thành phần xúc tác được mang hữu ích để trùng hợp propylen và các alpha-olefin cao hơn, cũng như để trùng hợp propylen và olefin cao hơn cùng với các hàm lượng nhỏ của etylen và các alpha-olefin khác có chứa một thành phần cho điện tử bên trong. Chất cho điện tử bên trong như vậy là một phần tích hợp của thành phần xúc tác được mang rắn và khác biệt với thành phần cho điện tử bên ngoài, nó cùng với thành phần nhôm alkyl, thường chứa hệ chất xúc tác. Trong khi chất cho điện tử bên trong là một phần tích hợp của thành phần được mang rắn, thì chất cho điện tử bên ngoài có thể được kết hợp với thành phần được mang rắn này ngay trước khi tổ hợp này được cho tiếp xúc với monome olefin hoặc với sự có mặt của monome olefin. Chất cho điện tử bên ngoài thường được gọi là chất không chế độ chọn lọc (“SCA”: *Selectivity Control Agent*), và thành phần xúc tác được mang thường

được gọi là chất siêu xúc tác (*procatalyst*).

Việc lựa chọn chất cho điện tử bên trong có thể ảnh hưởng tới tính năng xúc tác và polyme thu được được tạo ra từ hệ chất xúc tác. Nói chung, các chất cho điện tử hữu cơ đã được mô tả là hữu ích trong việc điều chế các thành phần xúc tác được mang đặc thù về mặt lập thể bao gồm các hợp chất hữu cơ chứa oxy, nitơ, lưu huỳnh, và/hoặc phospho. Các hợp chất như vậy bao gồm axit hữu cơ, anhydrit axit hữu cơ, este của axit hữu cơ, rượu, ete, aldehyt, keton, amin, amin oxit, amit, thiol, este của axit phospho khác nhau và amit. Các hỗn hợp của các chất cho điện tử hữu cơ đã được mô tả là hữu ích khi được đưa vào các thành phần xúc tác được mang. Các ví dụ về các chất cho điện tử hữu cơ bao gồm các dicarboxy este như các este alkyl phtalat và suxinat.

Trong thực tế hiện nay, các este alkyl phtalat thường được sử dụng làm các chất cho điện tử bên trong trong các hệ chất xúc tác trùng hợp propylen thương mại. Tuy nhiên, một vài vấn đề về môi trường đã nảy sinh khi tiếp tục sử dụng các dẫn xuất phtalat trong các ứng dụng mà sự tiếp xúc với người là được tiên liệu.

Việc sử dụng cụ thể các polyme propylen phụ thuộc vào các đặc tính vật lý của polyme, như trọng lượng phân tử, độ nhớt, độ cứng mô đun uốn, và chỉ số đa phân tán (sự phân bố trọng lượng phân tử (M_w/M_n)). Ngoài ra, hình thái học polyme hoặc copolyme thường là quan trọng và thường phụ thuộc vào hình thái học chất xúc tác. Hình thái học polyme tốt nói chung bao gồm tính đồng đều về cỡ hạt và hình dạng, độ bền chịu mài mòn và mật độ biểu kiến cao có thể chấp nhận được. Việc làm giảm thiểu các hạt rất nhỏ (mịn) thường là đặc biệt quan trọng trong quá trình trùng hợp hoặc đồng trùng hợp trong pha khí nhằm tránh sự bít kín các dòng vận chuyển hoặc tuần hoàn.

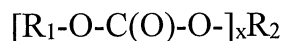
Lĩnh vực kỹ thuật này hiện thời ghi nhận một tập hợp giới hạn của các hợp chất thích hợp để sử dụng làm các chất cho điện tử bên trong trong các thành phần xúc tác được mang. Cùng với sự đa dạng hóa và tinh vi vi hóa liên tục các ứng dụng cho các polyme trên cơ sở olefin, lĩnh vực kỹ thuật này thừa nhận nhu cầu về các polyme trên cơ sở olefin có các đặc tính khác nhau và được cải thiện. Có thể được mong muốn nếu có các chất cho điện tử bên trong trong các thành phần xúc tác được mang góp phần nâng cao hoạt tính xúc tác và khả năng đáp ứng hydro cao trong quá trình trùng hợp.

được mong muốn hơn là các chất cho điện tử bên trong trong các thành phần xúc tác được mang tạo ra các polyme trên cơ sở propylen có độ đẳng cấu cao, thường được biểu hiện dưới dạng phân đoạn hòa tan được trong các xylen (XS: *Xylens Soluble*) và/hoặc nóng chảy nhiệt độ cuối (TMF: *Final Melting Temperature*).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến tác nhân cải biến bên trong (chất cho điện tử bên trong) để sử dụng trong thành phần xúc tác trùng hợp propylen, nó chứa ít nhất là hai nhóm chức cacbonat.

Do đó, theo một phương án của sáng chế là đề xuất thành phần xúc tác, tan được trong hydrocacbon, dạng rắn hữu ích để trùng hợp các olefin, thành phần xúc tác này chứa magie, titan, và halogen, và còn chứa chất cho điện tử bên trong bao gồm hợp chất có cấu trúc:



trong đó R_1 mỗi khi có mặt, độc lập là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; x nằm trong khoảng từ 2 đến 4; và R_2 là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, với điều kiện có từ 3 đến 4 nguyên tử trong mạch ngắn nhất nối giữa nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ và nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ hai.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các định nghĩa

Tất cả các trích dẫn tới Bảng hệ thống tuần hoàn của các nguyên tố được nêu ra trong phần mô tả là nhằm nói tới Bảng hệ thống tuần hoàn của các nguyên tố, được công bố và giữ bản quyền bởi CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các trích dẫn bất kỳ tới nhóm hoặc các nhóm sẽ để chỉ cho một nhóm hoặc các nhóm nằm trong Bảng hệ thống tuần hoàn của các nguyên tố này sử dụng hệ thống IUPAC để đánh số cho các nhóm. Trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra cụ thể, sự ngầm định từ Phần mô tả, hoặc theo thông lệ trong lĩnh vực kỹ thuật này, tất cả các phần và phần trăm đều được đưa ra trên cơ sở khối lượng. Nhằm mục đích thực hiện các patent ở Hoa Kỳ, nội dung của các patent, các đơn yêu cầu cấp patent, hoặc các công bố được trích dẫn trong phần mô tả được kết hợp bằng cách trích dẫn tới toàn bộ nội dung của chúng (tài liệu tương

đương của nó ở Hoa Kỳ cũng được kết hợp bằng cách viện dẫn), đặc biệt là đối với phần mô tả các kỹ thuật tổng hợp, các định nghĩa (tới mức độ không trái ngược với các định nghĩa bất kỳ được đưa ra trong phần mô tả) và hiểu biết chung trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Thuật ngữ “bao gồm” và các dẫn xuất của chúng, không được dự liệu để loại trừ sự có mặt của thành phần, bước hoặc quy trình bổ sung bất kỳ, giống như hoặc không giống như được mô tả trong phần mô tả. Để tránh sự nghi ngờ bất kỳ, tất cả các hỗn hợp chất được mô tả trong phần mô tả thông qua việc sử dụng thuật ngữ “bao gồm” có thể chứa chất phụ gia, chất hỗ trợ, hoặc hợp chất bất kỳ hoặc là polyme hoặc loại khác, trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra cụ thể. Trái lại, thuật ngữ, “chứa chủ yếu” là loại trừ ra khỏi phạm vi của phần mô tả tiếp sau thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ, trừ các thành phần, bước hoặc quy trình không đóng vai trò chủ yếu tới khả năng vận hành. Thuật ngữ “gồm” loại trừ thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ không được phác họa hoặc liệt kê một cách đặc thù. Thuật ngữ “hoặc”, trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra cụ thể, dùng để chỉ một cách riêng rẽ cho các thành viên được liệt kê cũng như sự kết hợp của chúng.

Khoảng số bất kỳ được trích dẫn trong phần mô tả, bao gồm tất cả các giá trị số nằm trong khoảng từ giá trị dưới đến giá trị trên, với các số gia là một đơn vị, với điều kiện có sự tách biệt của ít nhất là 2 đơn vị nằm giữa giá trị dưới bất kỳ và giá trị cao hơn bất kỳ. Ví dụ, nếu có tuyên bố là hàm lượng của một thành phần, hoặc giá trị của một đặc tính vật lý hoặc đặc tính thành phần, ví dụ, như hàm lượng của thành phần trộn, nhiệt độ chảy mềm, hệ số nóng chảy, là nằm trong khoảng từ 1 đến 100, thì điều được hiểu là tất cả các giá trị riêng rẽ, như, 1, 2, 3, v.v., và tất cả các khoảng phụ, như, từ 1 đến 20, từ 55 đến 70, từ 197 đến 100, v.v., được liệt kê một cách chính xác trong Phần mô tả này. Đối với các giá trị mà chúng dưới 1, thì một đơn vị được xem là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, khi thích hợp.

Thuật ngữ “hỗn hợp chất” khi được sử dụng ở đây, bao gồm hỗn hợp của các chất liệu chứa hỗn hợp chất này, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân hủy được tạo ra từ các chất liệu của hỗn hợp chất này.

Các thuật ngữ “hỗn hợp trộn” hoặc “hỗn hợp trộn polyme” khi được sử dụng ở đây, để chỉ hỗn hợp trộn của hai hoặc nhiều polyme. Một hỗn hợp trộn như vậy có thể

hoặc không thể trộn lẫn được (không tách pha ở mức độ phân tử). Một hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc không thể tách pha được. Một hỗn hợp trộn như vậy có thể có hoặc không có các cấu hình vùng, khi được xác định bằng quang phổ electron 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 "polyme" để 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 trime, các interpolyme, và v.v.. Thuật ngữ "interpolyme" để chỉ polyme được điều chế bằng cách trùng hợp ít nhất hai loại monome hoặc comonome. Nó bao gồm các copolyme (nó thường được dùng để chỉ các polyme được điều chế từ hai loại khác nhau của các monome hoặc các comonome, các trime (nó thường được dùng để chỉ các polyme được điều chế từ ba loại monome hoặc comonome khác nhau) và các tetra polyme (nó thường được dùng để chỉ các polyme được điều chế từ bốn loại monome hoặc comonome khác nhau).

Thuật ngữ "interpolyme" khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ các polyme được điều chế bằng cách trùng hợp ít nhất là hai loại comonome khác nhau. Thuật ngữ chung interpolyme do vậy bao gồm các copolyme, thường được sử dụng để chỉ cho các polyme được điều chế từ hai monome khác nhau, và các polyme được điều chế từ trên hai loại khác nhau của các monome.

Thuật ngữ "polyme trên cơ sở olefin" để chỉ polyme chứa, ở dạng đã trùng hợp, phần trăm khối lượng chủ yếu của olefin, ví dụ etylen hoặc propylen, tính theo tổng khối lượng polyme. Các ví dụ về các polyme trên cơ sở olefin bao gồm các polyme trên cơ sở etylen và các polyme trên cơ sở propylen.

Thuật ngữ "polyme trên cơ sở etylen" khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ polyme chứa phần trăm khối lượng chủ yếu của monome etylen đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng monome có thể trùng hợp được), và tùy ý có thể chứa ít nhất một comonome đã trùng hợp.

Thuật ngữ, "polyme trên cơ sở propylen" khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ polyme chứa phần trăm khối lượng chủ yếu của monome propylen đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và tùy ý có thể chứa ít nhất một comonome đã trùng hợp.

Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ "hydrocarbyl" và "hydrocacbon" để chỉ các phần tử thay thế chỉ chứa các nguyên tử hydro và cacbon, bao gồm các nhóm mạch nhánh hoặc mạch thẳng, no hoặc không no, vòng, đa vòng, đã ngưng tụ, hoặc không vòng, và các sự kết hợp của chúng.

Các ví dụ về các nhóm hydrocarbyl bao gồm các nhóm alkyl-, xycloalkyl-, alkenyl-, alkadienyl-, xycloalkenyl-, xycloalkadienyl-, aryl-, aralkyl, alkylaryl, và alkynyl-.

Khi được sử dụng ở đây, các thuật ngữ "hydrocarbyl đã được thế" và "hydrocacbon đã được thế" chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế khác hydrocarbyl. Ví dụ về nhóm thế khác hydrocarbyl là một nguyên tử khác loại. Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ "nguyên tử khác loại" dùng để chỉ nguyên tử khác với cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại này có thể là nguyên tử không phải là cacbon thuộc các Nhóm IV, V, VI, và VII của bảng Hệ thống tuần hoàn. Các ví dụ về các nguyên tử khác loại bao gồm: các halogen (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S, và Si. Nhóm hydrocarbyl đã được thế cũng bao gồm nhóm halohydrocarbyl và nhóm hydrocarbyl chứa silic. Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ nhóm "halohydrocarbyl" dùng để chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen.

Thuật ngữ "alkyl" khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ gốc hydrocacbon không vòng mạch thẳng hoặc mạch nhánh, no hoặc không no. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các gốc 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). Các alkyl này có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ "alkyl đã được thế" khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ alkyl như vừa được mô tả trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro liên kết với cacbon bất kỳ của alkyl này được thay thế bằng một nhóm khác như halogen, aryl, aryl đã được thế, xycloalkyl, xycloalkyl đã được thế, heteoxycloalkyl, heteoxycloalkyl đã được thế, halogen, haloalkyl, hydroxy, amino, phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, các nhóm chứa nguyên tử khác loại khác, và các sự kết hợp của chúng. Các alkyl đã được thế thích hợp bao gồm, ví dụ, benzyl, triflorometyl và tương tự.

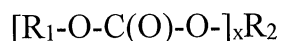
Thuật ngữ "aryl" khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ phần tử thay thế thơm mà nó có thể có một nhân thơm đơn hoặc đa nhân thơm được ngưng tụ với nhau, được

liên kết cộng hóa trị, hoặc được liên kết với một nhóm thông thường như nhóm metylen hoặc etylen. (Các) nhân thơm này có thể bao gồm phenyl, naphtyl, antraxenyl, và biphenyl, không kể những loại khác. Các aryl này có từ 6 đến 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ "cacbonat" khi được sử dụng ở đây, dùng để chỉ một nhóm chức nằm trong một phần tử lớn hơn chứa một nguyên tử cacbon được liên kết với ba nguyên tử oxy, một trong số này được liên kết đôi. Các hợp chất như vậy còn được gọi là các cacbonat hữu cơ hoặc các cacbonat este.

Các thành phần xúc tác được mang theo sáng chế chứa ít nhất một chất cho điện tử bên trong chứa các phần tử thay thế cho điện tử bao gồm đicacbonat.

Các đicacbonat được xác định là các hợp chất tương ứng với cấu trúc dưới đây:



trong đó R_1 mỗi khi có mặt, độc lập là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; x nằm trong khoảng từ 2 đến 4; và R_2 là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, với điều kiện có từ 3 đến 4 nguyên tử trong mạch ngắn nhất nối giữa nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ nhất và nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ hai.

Tốt hơn là, nếu x bằng 2, và do đó, với nghĩa rộng nhất của sáng chế, thuật ngữ "đicacbonat" được sử dụng để mô tả chung cho các hợp chất này mặc dù các hợp chất có 3 hoặc thậm chí là 4 nhóm cacbonat cũng được dự liệu.

Đối với nhiều ứng dụng, sẽ tốt hơn, nếu nhóm R_1 là nhóm hydrocacbon béo. Cũng tốt hơn nếu nhóm béo như vậy có độ dài tương đối ngắn, ví dụ có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, với 2, 3, hoặc 4 nguyên tử cacbon là được ưu tiên nhất.

Theo một phương án ưu tiên, mỗi R_1 là hydrocacbon béo, tốt hơn nữa là R_1 là propyl, butyl hoặc isobutyl.

Theo một phương án ưu tiên, mỗi R_1 là hydrocacbon thơm.

Các nhóm R_2 trong các đicacbonat hữu ích theo sáng chế là để sao cho có từ 3 đến 4 nguyên tử nằm trong mạch ngắn nhất nằm giữa 2 nhóm cacbonat. Tốt hơn là, các nguyên tử liên kết này là các nguyên tử cacbon nhưng các nguyên tử khác loại như oxy, nitơ, silic, hoặc phospho cũng có thể được áp dụng. Điều sẽ phải hiểu là thuật ngữ

"từ 3 đến 4" nguyên tử liên kết nhằm chỉ tới các nguyên tử nằm trong mạch ngắn nhất nằm giữa các nhóm cacbonat và các nhóm R_2 thường là lớn hơn nhiều, do chúng chứa các nguyên tử không liên kết trực tiếp với các nhóm cacbonat. Các nhóm R_2 được ưu tiên bao gồm các biphenyl trong đó nguyên tử liên kết bao gồm liên kết cầu nằm giữa các nhân phenyl, và các naphtalen, trong đó nguyên tử liên kết gồm ít nhất là một trong số các nguyên tử cacbon góp chung (liên kết cộng hóa trị) của các nhân được ngưng tụ. Có thể có lợi, nếu các biphenyl hoặc naphtalen như vậy chứa các nhóm alkyl hoặc các phần tử thay thế khác.

Theo một phương án ưu tiên, R_2 là gốc naphtylen có hai nhóm thế ở vị trí 1,8.

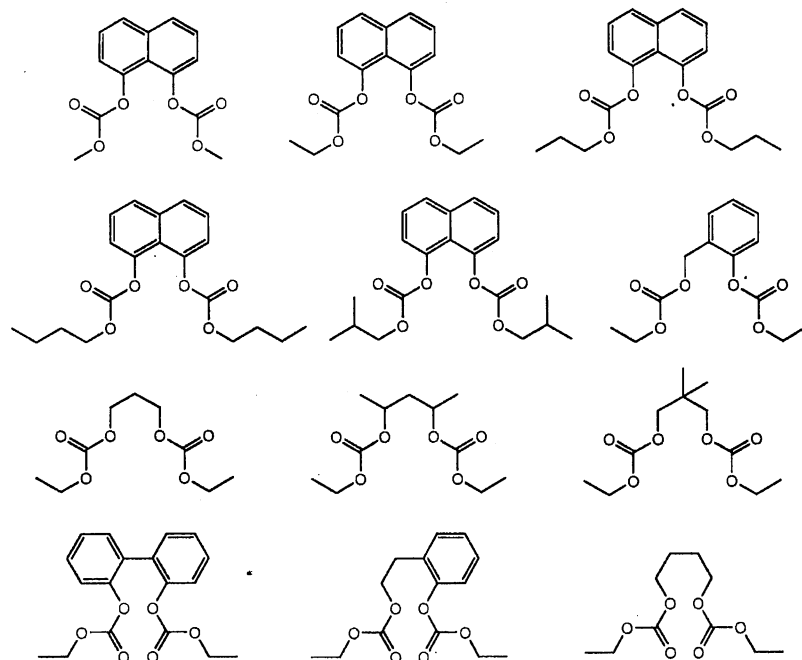
Theo một phương án ưu tiên, R_2 là gốc biphenyl có hai nhóm thế ở vị trí 2,2'.

Theo một phương án ưu tiên, R_2 là gốc alkyl mạch thẳng hoặc nhánh, mà có từ 3 đến 4 nguyên tử trong mạch ngắn nhất liên kết với nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ nhất và nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ hai.

Các hydrocacbon hữu ích theo sáng chế có thể được thế bằng các nguyên tử khác với cacbon hoặc hydro. Ví dụ, các nhóm alkyl được sử dụng theo sáng chế có thể được thế bằng các nhóm tương thích chứa các nguyên tử khác loại bao gồm nitơ, oxy, phospho, silic, và các halogen. Do vậy, nhóm hydrocacbon được sử dụng theo sáng chế có thể được thế bằng một nhóm ete, amin, amit, clo, brom, hoặc silyl chẳng hạn.

Tương tự, các cấu trúc vòng có thể được đưa vào trong các hợp chất cho này như là một phần của nhóm R_1 hoặc của nhóm R_2 có thể chứa các nguyên tử khác loại, như nitơ, oxy, silic, và phospho.

Các ví dụ không nhằm giới hạn về một số đicacbonat đặc thù để sử dụng theo sáng chế bao gồm các nhóm dưới đây, và các dẫn xuất đã được thế của chúng:



Đicacbonat thích hợp để sử dụng làm các chất cho điện tử bên trong theo sáng chế có thể được tạo ra theo các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Một phương pháp thích hợp để tạo ra đicacbonat chuẩn (tức là, trong đó x bằng 2) bao gồm phản ứng của diol với ít nhất là hai đương lượng mol của cloroformat đã được thế. Do vậy, phản ứng này có thể được mô tả dưới dạng:



trong đó R_1 và R_2 là như được mô tả ở trên. Một bazơ thích hợp có thể có mặt để chelat hóa axit clohydric đã giải phóng trong phản ứng này. Một biến thể thích hợp của phương pháp này đầu tiên là phản ứng của diol với một bazơ thích hợp để thực hiện việc khử proton không hoàn toàn hoặc hoàn toàn, tiếp đó là xử lý bằng ít nhất là 2 đương lượng mol của cloroformat đã được thế.

Các đicacbonat theo sáng chế là hữu ích làm các chất cho điện tử bên trong trong các chất xúc tác Ziegler-Natta chứa titan được mang có hoạt tính cao thường được sử dụng trong quá trình sản xuất polypropylen.

Các thành phần chứa titan được mang hữu ích theo sáng chế nói chung được mang trên các hợp chất chứa magie, không tan trong hydrocacbon kết hợp với hợp chất cho điện tử. Thành phần xúc tác trùng hợp olefin chứa titan được mang như vậy thông thường được tạo ra bởi phản ứng của titan (IV) halogenua, hợp chất cho điện tử hữu cơ và hợp chất chứa magie. Tùy ý, sản phẩm của phản ứng chứa titan được mang

như vậy có thể được xử lý hoặc cải biến tiếp bởi việc xử lý hóa học tiếp bằng chất cho điện tử bổ sung hoặc các loại axit Lewis. Các thành phần chứa titan được mang thu được này còn được gọi là "các thành phần xúc tác được mang" hoặc "các chất siêu xúc tác".

Các hợp chất chứa magie thích hợp bao gồm các magie halogenua; sản phẩm phản ứng của magie halogenua như magie clorua hoặc magie bromua với một hợp chất hữu cơ, như rượu hoặc este của axit hữu cơ, hoặc với hợp chất cơ kim của kim loại thuộc các Nhóm I-III; các magie alcolat; hỗn hợp halogenua alcolat magie/titan; hoặc các magie alkyl.

Các ví dụ về các thành phần xúc tác được mang được điều chế bởi phản ứng của magie clorua, alkoxy magie clorua hoặc aryloxy magie clorua, hoặc hỗn hợp halogenua alcolat magie/titan với titan halogenua, như titan tetraclorua, và tiếp theo là việc kết hợp hợp chất cho điện tử. Theo quy trình điều chế được ưu tiên, hợp chất chứa magie được hòa tan, hoặc là ở dạng huyền phù đặc, trong môi trường lỏng tương thích, như hydrocacbon hoặc là hydrocacbon đã halogen hóa để tạo ra các hạt thành phần xúc tác thích hợp.

Các thành phần xúc tác được mang có thể có đã liệt kê ở trên chỉ nhằm minh họa cho nhiều thành phần xúc tác không tan trong hydrocacbon, trên cơ sở titan halogenua, chứa magie, dạng rắn có thể có hữu ích theo sáng chế và đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Sáng chế không chỉ giới hạn ở một thành phần xúc tác được mang cụ thể.

Các thành phần xúc tác được mang đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể được sử dụng cùng các chất cho điện tử bên trong được mô tả theo sáng chế. Thông thường, chất liệu cho điện tử bên trong theo sáng chế được đưa vào thành phần xúc tác được mang, dạng rắn trong quá trình tạo ra thành phần này. Thông thường, chất liệu cho điện tử như vậy được bổ sung cùng với, hoặc trong một bước tách biệt, trong quá trình xử lý chất liệu chứa magie rắn bằng nguồn cấp titan thích hợp, như hợp chất titan (IV). Chất liệu chứa magie như vậy thường là ở dạng các hạt rời rạc và có thể chứa các chất liệu khác như các kim loại chuyển tiếp và các hợp chất hữu cơ. Ngoài ra, hỗn hợp của magie clorua, titan tetraclorua và chất cho điện tử bên trong có thể được tạo thành thành phần xúc tác được mang bằng cách nghiền bi.

Nguồn cấp magie

Tốt hơn, nếu nguồn cấp magie là ở dạng tiền chất thành phần xúc tác được mang được điều chế theo quy trình bất kỳ trong số các quy trình đã được mô tả trong, ví dụ, các patent Hoa Kỳ số 4,540,679; 4,612,299; 4,866,022; 4,946,816; 5,034,361; 5,066,737; 5,082,907; 5,106,806; 5,146,028; 5,151,399; 5,229,342 và 7,491,781. Nguồn cấp magie cũng có thể là magie halogenua, alkyl, aryl, alkaryl, alkoxit, alkaryloxit hoặc aryloxit, các sản phẩm cộng alcolat của chúng, các dẫn xuất đã cacbonat hóa của chúng, hoặc các dẫn xuất đã sulfonat hóa của chúng, nhưng tốt hơn là sản phẩm cộng alcolat của magie halogenua, magie dialkoxit, magie dialkoxit đã cacbonat hóa, magie diaryloxit đã cacbonat hóa, hoặc hỗn hợp halogenua alcolat magie/titan. Các hợp chất magie chứa một nhóm alkoxit và một nhóm aryloxit cũng có thể được sử dụng, cũng như các hợp chất magie chứa halogen ngoài một nhóm alkoxit, alkaryloxit, hoặc aryloxit. Các nhóm alkoxit, khi có mặt, thích hợp nhất là có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon. Các nhóm aryloxit, khi có mặt, thích hợp nhất là có từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon. Khi halogen có mặt, thì tốt hơn nếu nó là clo.

Nằm trong số các magie dialkoxit và các diaryloxit có thể sử dụng được là các hợp chất có công thức $Mg(OC(O)OR^3)_a(OR^4)_{2-a}$ trong đó R^3 và R^4 là các nhóm alkyl, alkaryl, hoặc aryl, và a nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2. Hợp chất magie được ưu tiên nhất chứa nhóm cacbonat là magie dietoxit đã cacbonat hóa (CMEO: *Carbonated Magnesium Diethoxide*), $Mg(OC(O)OEt)_2$. Tùy ý, hợp chất magie này có thể được halogen hoá bằng chất halogen hóa bổ sung, ví dụ, thionyl clorua hoặc các alkylclosilan, trước khi tiếp xúc với nguồn cấp titan có hóa trị bốn.

Một loại hơi khác một chút của nguồn cấp magie được mô tả bằng công thức chung $Mg_4(OR^5)_6(R^6OH)_{10}A$ trong đó mỗi R^5 hoặc R^6 là alkyl thấp có tới 4 nguyên tử cacbon và A là một hoặc nhiều anion có tổng điện tích bằng -2. Việc sản xuất nguồn cấp magie này đã được mô tả trong patent Hoa Kỳ số 4,710,482 của tác giả Job.

Một nguồn cấp magie được ưu tiên cụ thể khác là nguồn cấp chứa các nhóm magie và titan và chắc chắn là Các nhóm của ít nhất một vài trong số halogenua, alkoxit, và các hợp chất phenol. Các tiền chất siêu xúc tác phức hợp như vậy được tạo ra bởi việc cho tiếp xúc magie alkoxit, titan alkoxit, titan halogenua, hợp chất phenol,

và alkanol. Xem patent Hoa Kỳ số 5,077,357 của tác giả Job.

Một nguồn cấp magie hữu ích khác là hỗn hợp các hợp chất magie/titan ("MagTi"). "Tiền chất MagTi" có công thức $Mg_bTi(OR^7)_cX^1_d$ trong đó R^7 là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có 1 đến 14 nguyên tử cacbon hoặc COR^8 trong đó R^8 là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có 1 đến 14 nguyên tử cacbon; mỗi nhóm OR^7 là giống nhau hoặc khác nhau; X^1 độc lập là clo, brom hoặc iot, tốt hơn là clo; b nằm trong khoảng từ 0,5 đến 56, hoặc nằm trong khoảng từ 2 đến 4; c nằm trong khoảng từ 2 đến 116 hoặc từ 5 đến 15; và d nằm trong khoảng từ 0,5 đến 116, hoặc từ 1 đến 3. Các tiền chất này được điều chế bằng cách kết tủa có kiểm soát thông qua việc loại bỏ rượu ra khỏi hỗn hợp phản ứng được sử dụng trong quá trình điều chế chúng. Cụ thể là, môi trường phản ứng bao gồm hỗn hợp của chất lỏng thơm, đặc biệt là hợp chất thơm đã clo hóa, đặc biệt nhất là clorobenzen, cùng với một alkanol, đặc biệt là etanol. Các chất halogen hóa thích hợp bao gồm titan tetrabromua, titan tetraclorea hoặc titan triclorea, đặc biệt là titan tetraclorea. Việc loại bỏ alkanol ra khỏi dung dịch được sử dụng trong quá trình halogen hoá, dẫn đến sự kết tủa của tiền chất dạng rắn, có hình thái học và diện tích bề mặt được mong muốn đặc biệt. Ngoài ra, các tiền chất thu được là đặc biệt đồng nhất về cỡ hạt.

Một nguồn cấp magie hữu ích bổ sung là chất liệu magie clorua chứa benzoat ("BenMag"). Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ "magie clorua chứa benzoat" ("BenMag") có thể là thành phần xúc tác được mang (tức là, tiền chất thành phần xúc tác được mang đã halogen hóa) chứa chất cho điện tử bên trong benzoat. Chất liệu BenMag cũng có thể chứa 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 thành phần xúc tác được mang và/hoặc chất xúc tác. Các ví dụ về các nhóm benzoat thích hợp bao gồm etyl benzoat, metyl benzoat, etyl p-metoxibenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, etyl p-clorobenzoat. Một nhóm benzoat được ưu tiên là etyl benzoat. Các ví dụ về tiền chất siêu xúc tác BenMag thích hợp bao gồm các chất xúc tác thương phẩm SHACTM 103 và SHACTM 310 của hãng The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Tiền chất thành phần xúc tác được mang BenMag có thể là sản phẩm của quá trình halogen hoá tiền chất thành phần xúc tác được mang (ví dụ, magie đialkoxit, magie đialkoxit đã cacbonat hóa, hoặc tiền chất MagTi) với sự có mặt của hợp chất benzoat.

Nguồn cấp titan

Tốt hơn, nếu nguồn cấp titan cho thành phần xúc tác được mang là titan có hóa trị bốn chứa ít nhất là hai nguyên tử halogen, và tốt hơn là chứa bốn nguyên tử halogen, ví dụ, $\text{Ti}(\text{OR}^9)_e\text{X}^{2-4-e}$, trong đó R^9 là hydrocacbon, và X^2 là halogenua và e nằm trong khoảng từ 0 đến 2. Tốt nhất là các nguyên tử halogen này là các nguyên tử clo. Các hợp chất titan chứa tới hai nhóm alkoxy, alkaryloxy hoặc aryloxy có thể được sử dụng. Các nhóm alkoxy, khi có mặt, thích hợp nhất là có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon. Các nhóm aryloxy hoặc alkaryloxy, khi có mặt, thích hợp nhất là có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về các alkoxy-titan và aryloxy-titan halogenua thích hợp bao gồm dietoxy titan dibromua, isopropoxy titan triiodua, dihexoxy titan điclorua, và phenoxy titan triclorua. Nguồn cấp titan được ưu tiên nhất là TiCl_4 .

Sản xuất thành phần xúc tác được mang

Tốt hơn, nếu hợp chất magie được cho phản ứng (tức là, được halogen hoá) với titan halogenua có hóa trị bốn với sự có mặt của chất cho điện tử bên trong và tùy ý là halohydrocacbon. Tùy ý, dung môi hoặc chất pha loãng hydrocacbon trơ cũng có thể có mặt. Các phương pháp khác nhau để điều chế các thành phần xúc tác được mang là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Một số phương pháp trong số các phương pháp này đã được mô tả trong, ví dụ, các patent Hoa Kỳ số 4,442,276; 4,460,701; 4,547,476; 4,816,433; 4,829,037; 4,927,797; 4,990,479; 5,066,738; 5,028,671; 5,153,158; 5,247,031 và 5,247,032. Không phụ thuộc vào phương pháp tạo ra, các thành phần xúc tác được mang theo sáng chế đều chứa chất liệu cho điện tử bên trong được mô tả theo sáng chế.

Khi được sử dụng một cách tùy ý, halohydrocacbon được sử dụng có thể là thơm, béo, hoặc vòng béo. Tốt nhất là, halogen của halohydrocacbon là clo. Các halohydrocacbon thơm là được ưu tiên, đặc biệt là các halohydrocacbon có từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon. Tốt hơn là, các halohydrocacbon như vậy chứa 1 hoặc 2 nguyên tử halogen, mặc dù số nguyên tử nhiều hơn cũng có thể có mặt, nếu muốn. Các halohydrocacbon thơm thích hợp bao gồm clorobenzen, bromobenzen, điclorobenzen, điclorodibromobenzen, clorotoluen, điclorotoluen, và cloronaphtalen. Các halohydrocacbon béo có từ 1 đến 12 nguyên tử

cacbon, tốt hơn là từ 1 đến 9 nguyên tử cacbon và ít nhất là 2 nguyên tử halogen. Các halohydrocacbon béo thích hợp bao gồm đibromometan, trichlorometan, 1,2-đicloroetan, trichloroetan, điclorofloroetan, hexacloroetan, trichloropropan, clorobutan, điclorobutan, cloropentan, trichloroflorooctan, tetrachloroisooctan, đibromodiflorodecan, cacbon tetrachlorua, và trichloroetan. Các halohydrocacbon vòng béo có thể sử dụng được có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon, và tốt hơn là từ 3 đến 9 nguyên tử cacbon, và ít nhất là 2 nguyên tử halogen. Các halohydrocacbon vòng béo thích hợp bao gồm đibromoxyclobutan, và trichloroxyclohexan.

Chất pha loãng hydrocacbon trợ tùy ý có thể là béo, thơm hoặc vòng béo. Một số chất pha loãng điển hình là isopentan, n-octan, isooctan, xylen, hoặc toluen.

Quá trình halogen hóa hợp chất magie hợp chất bằng titan halogenua có hóa trị bốn đã được halogen hóa được thực hiện bằng cách sử dụng lượng lượng của titan halogenua. ít nhất là 2mol titan halogenua sẽ được sử dụng cho cần được được sử dụng cho một mol hợp chất magie. Tốt hơn là khoảng titan halogenua với lượng nằm trong khoảng từ 4mol đến 100mol được sử dụng cho một mol hợp chất magie, và tốt nhất là titan halogenua với lượng nằm trong khoảng từ 4mol đến 20mol được sử dụng cho một mol hợp chất magie.

Khi được sử dụng một cách tùy ý, halohydrocacbon được sử dụng với lượng đủ to hoà tan titan halogenua và chất cho điện tử bên trong, và phân tán một cách thỏa đáng hợp chất magie. Thường là thể phân tán chứa hợp chất magie dạng rắn với lượng nằm trong khoảng từ 0,005 đến 2,0mol trên một mol halohydrocacbon, tốt hơn là hợp chất magie dạng rắn với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0mol trên một mol halohydrocacbon. Chất cho điện tử bên trong được sử dụng với lượng đủ để tạo ra tỷ lệ mol giữa hợp chất nêu trên và titan halogenua là nằm trong khoảng từ 0,0005:1 đến 2,0:1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001:1 đến 0,1:1. Tỷ lệ giữa halohydrocacbon và chất pha loãng tùy chọn nằm trong khoảng từ 1:100 đến 100:1 tính theo thể tích có thể được sử dụng.

Quá trình halogen hóa có thể được thực hiện ở nhiệt độ lên tới khoảng 150°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80°C đến 140°C. Thường là, phản ứng này được để xảy ra trong khoảng thời gian từ 0,1 đến 6 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 3,5 giờ. Để thuận tiện, quá trình halogen hóa thường được thực hiện ở áp suất khí

quyển, mặc dù khoảng áp suất có thể được sử dụng, ví dụ, từ 50,700 Pa (0,5atm) đến 507,000 Pa (5atm). Sản phẩm đã halogen hóa, có thể là hợp chất magie ban đầu, là một chất liệu rắn có thể tách ra được từ môi trường phản ứng lỏng bằng cách làm khô, lọc, lắng gạn, bốc hơi, chưng cất hoặc phương pháp thích hợp bất kỳ.

Sau khi tách, sản phẩm đã halogen hóa (còn được gọi là thành phần xúc tác được mang sau khi halogen hoá) có thể được xử lý một hoặc nhiều lần bằng titan halogenua có hóa trị bốn bổ sung để loại bỏ các nhóm alkoxy và/hoặc aryloxy tồn dư và tối ưu hóa hoạt tính xúc tác hoặc các đặc tính được mong muốn khác. Tốt hơn là, sản phẩm đã halogen hóa được xử lý ít nhất là hai lần bằng các phần riêng biệt của titan halogenua có hóa trị bốn. Nói chung, các điều kiện phản ứng được sử dụng để xử lý sản phẩm đã halogen hóa bằng titan halogenua là giống như hoặc tương tự như các điều kiện được sử dụng trong quá trình halogen hóa ban đầu hợp chất magie, và chất cho điện tử bên trong có thể có mặt hoặc không có mặt trong (các) quá trình xử lý. Khi được sử dụng một cách tùy ý, halohydrocacbon thường được sử dụng để hoà tan titan halogenua và phân tán sản phẩm đã halogen hóa, dạng rắn. Nếu muốn, sản phẩm đã halogen hóa có thể được xử lý bằng axit halogenua trước hoặc sau khi nó được xử lý bằng hợp chất titan lần thứ hai. Nói chung, axit halogenua với lượng nằm trong khoảng từ 5mmol đến 200mmol được sử dụng cho một mol magie trong sản phẩm đã halogen hóa (tức là, thành phần xúc tác được mang). Các axit halogenua thích hợp bao gồm benzoyl clorua, phtaloyl điclорua, axit 2,3-naphtalendicarboxylic điclорua, axit endo-5-norbornen-2,3-dicarboxylic điclорua, axit maleic điclорua và axit xitraconic điclорua. Một quy trình hữu ích để xử lý sản phẩm đã halogen hóa bằng các axit halogenua đã được mô tả trong patent Hoa Kỳ số 6,825,146.

Sau khi thành phần xúc tác được mang đã được xử lý một hoặc nhiều lần bằng titan halogenua có hóa trị bốn bổ sung, nó được tách ra khỏi môi trường phản ứng lỏng, và tốt hơn là được rửa bằng hydrocacbon trơ như isopentan, isooctan, isohexan, hexan, pentan, heptan, hoặc octan để loại bỏ các hợp chất titan chưa phản ứng hoặc các tạp chất khác. Thành phần xúc tác được mang sau đó có thể được làm khô, hoặc nó có thể được tạo huyền phù trong hydrocacbon, đặc biệt là hydrocacbon tương đối nặng như dầu khoáng để cất giữ tiếp hoặc sử dụng. Nếu được làm khô, quy trình làm khô có thể được thực hiện bằng cách lọc, bốc hơi, gia nhiệt hoặc các phương pháp khác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Mặc dù không muốn gắn liền với lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều tin chắc là (1) quá trình halogen hóa tiếp bằng cách cho tiếp xúc thành phần xúc tác được mang đã tạo ra trước đó với hợp chất titan halogenua, đặc biệt là dung dịch của nó trong chất pha loãng halohydrocacbon, và/hoặc (2) rửa tiếp thành phần xúc tác được mang đã tạo ra trước đó bằng halohydrocacbon ở nhiệt độ cao (100°C đến 150°C), tạo ra sự cải biến được mong muốn của thành phần xúc tác được mang, có thể là bằng cách loại bỏ các hợp chất kim loại không có hoạt tính nhất định tan trong chất pha loãng nêu trên. Do đó, thành phần xúc tác được mang có thể được cho tiếp xúc với chất halogen hóa, như hỗn hợp của titan halogenua và chất pha loãng halohydrocacbon, như TiCl_4 và clorobenzen, một hoặc nhiều lần trước khi tách hoặc thu hồi. Một cách tương ứng, thành phần xúc tác được mang có thể được rửa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 150°C bằng halohydrocacbon như clorobenzen hoặc o-clorotoluen một hoặc nhiều lần trước khi tách hoặc thu hồi.

Thích hợp, nếu sản phẩm thành phần xúc tác được mang cuối có hàm lượng titan nằm trong khoảng từ 0,5 phần trăm khối lượng đến 6,0 phần trăm khối lượng, hoặc từ 1,0 phần trăm khối lượng đến 5,0 phần trăm khối lượng. Thích hợp, nếu tỷ lệ khối lượng giữa titan và magie trong thành phần xúc tác được mang dạng rắn là nằm trong khoảng từ 1:3 đến 1:160, hoặc từ 1:4 đến 1:50, hoặc từ 1:6 đến 1:30. Chất cho điện tử bên trong có mặt trong thành phần xúc tác được mang với tỷ lệ mol giữa chất cho điện tử bên trong và magie là nằm trong khoảng từ 0,001:1 đến 10,0: 1, hoặc từ 0,01:1 đến 0,4:1. Phần trăm khối lượng là được tính theo tổng khối lượng hỗn hợp chất xúc tác được mang.

Chất liệu cho điện tử bên trong hữu ích theo sáng chế có thể được kết hợp cùng với các chất cho điện tử bên trong bổ sung như các ete, các este, các amin, các imin, các nitril, các phosphin, các stibin, các arsin, các polyhydrocarbyl phosphonat, các phosphinat, các dialkylphtalat, các phosphat hoặc các phosphin oxit, hoặc các alkyl aralkylphtalat, trong đó nhóm alkyl có từ 1 đến 10, tốt hơn là từ 2 đến 6, nguyên tử cacbon và nhóm aralkyl có từ 7 đến 10, tốt hơn là từ 7 đến 8, nguyên tử cacbon, hoặc alkyl este của axit monocarboxylic thơm trong đó nhóm axit monocarboxylic có từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon và nhóm alkyl có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon. Sự hợp nhất hoặc kết hợp như vậy của các chất cho điện tử bên trong bổ sung có thể xảy ra ở bước bất kỳ trong số các bước sử dụng hợp chất titan.

Quá trình tiền trùng hợp hoặc bao nang chất xúc tác hoặc thành phần xúc tác được mang theo sáng chế cũng có thể được tiến hành trước khi được sử dụng trong quá trình trùng hợp hoặc đồng trùng hợp các alpha olefin. Một quy trình tiền trùng hợp hữu ích cụ thể đã được mô tả trong patent Hoa Kỳ số 4,579,836.

Chất xúc tác

Chất xúc tác trùng hợp olefin (hoặc “hỗn hợp chất xúc tác”) chứa thành phần chất xúc tác được mang đã mô tả ở trên, chất đồng xúc tác và tùy ý là chất không chế độ chọn lọc (còn được gọi là "SCA", "chất cho bên ngoài", hoặc "chất cho điện tử bên ngoài"), và tùy ý là chất giới hạn hoạt tính (hoặc được viết tắt là “ALA”).

Chất đồng xúc tác

Chất đồng xúc tác có thể được chọn từ bất kỳ trong số các chất hoạt hóa đã biết của hệ xúc tác trùng hợp olefin, nhưng các hợp chất nhôm hữu cơ là được ưu tiên. Các chất đồng xúc tác như vậy có thể được sử dụng một cách riêng rẽ ở dạng kết hợp của chúng. Các chất đồng xúc tác nhôm hữu cơ thích hợp có công thức $Al(R^{10})_fX^3_gH_h$ trong đó: X^3 là F, Cl, Br, I, hoặc OR^{10} , và R^{10} là các gốc hydrocacbon no có 1 đến 14 nguyên tử cacbon, các gốc này có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và, nếu muốn, được thế bằng phân tử thay thế bất kỳ tro dưới các điều kiện phản ứng được sử dụng trong quá trình trùng hợp, f nằm trong khoảng từ 1 đến 3, g nằm trong khoảng từ 0 đến 2, h bằng 0 hoặc 1, và $f+g+h=3$. Các hợp chất trialkylalumin là được ưu tiên cụ thể là, đặc biệt là các hợp chất trong đó mỗi nhóm trong số các nhóm alkyl có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, ví dụ $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i-C_4H_9)_3$, và $Al(C_6H_{13})_3$.

SCA

Mặc dù không muốn gắn liền với lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều tin chắc là sự có mặt của một hoặc nhiều SCA (chất không chế độ chọn lọc) trong hỗn hợp chất xúc tác có thể ảnh hưởng tới các đặc tính sau đây của polyme hình thành: mức độ đồng phân lập thể (tức là, chất liệu tan trong xylen), trọng lượng phân tử (tức là, lưu lượng nóng chảy), sự phân bố trọng lượng phân tử (MWD), điểm nóng chảy, và/hoặc mức độ oligome. SCA, còn được gọi là chất cho bên ngoài hoặc chất cho điện tử bên ngoài, được sử dụng theo sáng chế thường là một trong số các chất trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các SCA đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này bao gồm các hợp chất silic, các este

của axit carboxylic, (đặc biệt là các dieste), các monoete, các diete (ví dụ, 1,3-dimetoxy propan hoặc 2,2-diisobutyl-1,3-dimetoxy propan), và các amin (ví dụ, tetrametylpiperdin).

Tốt hơn là, các hợp chất silic được sử dụng làm các SCA chứa ít nhất một liên kết silic-oxy-cacbon. Các hợp chất silic thích hợp bao gồm các hợp chất có công thức $R^{11}_iSiY_jX^4_k$ trong đó: R^{11} là gốc hydrocacbon có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, Y là -OR¹² hoặc -OCOR¹² trong đó R¹² là gốc hydrocacbon có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, X⁴ là hydro hoặc halogen, i là một số nguyên có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 3, j là một số nguyên có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 4, k là một số nguyên có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1, và tốt hơn là bằng 0, và $i+j+k=4$. Tốt hơn là, R¹¹ và R¹² là các phối tử alkyl, aryl hoặc alkaryl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon. Mỗi R¹¹ và R¹² có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và, nếu muốn, được thế bằng phần tử thay thế bất kỳ trở dưới các điều kiện phản ứng được sử dụng trong quá trình trùng hợp. Tốt hơn là, R¹² có 1 đến 10 nguyên tử cacbon khi nó là béo và có thể được gây cản trở về mặt không gian hoặc là vòng béo, và có 6 đến 10 nguyên tử cacbon khi nó là thơm.

Các ví dụ về R¹¹ bao gồm xyclopentyl, t-butyl, isopropyl, xyclohexyl hoặc methyl xyclohexyl. Các ví dụ về R¹² bao gồm methyl, etyl, butyl, isopropyl, phenyl, benzyl và t-butyl. Các ví dụ về X⁴ gồm Cl và H. Các SCA silic được ưu tiên gồm các alkylalkoxysilan như dietyldiethoxysilan, diphenyl dimetoxy silan, diisobutyldimethoxysilan, xyclohexylmetyldimethoxysilan, n-propyltrimethoxysilan, hoặc đixyclopentylđimethoxysilan.

Các hợp chất silic trong đó hai hoặc nhiều nguyên tử silic được liên kết với nhau bởi một nguyên tử oxy, tức là các siloxan hoặc các polysiloxan, cũng có thể được sử dụng, với điều kiện liên kết silic-oxy-cacbon cần thiết cũng có mặt. Các SCA được ưu tiên khác gồm các este của các axit monocarboxylic hoặc dicarboxylic thơm, đặc biệt là các alkyl este, như PEEB, DIBP, và methyl paratoluat.

SCA được cung cấp với lượng đủ để tạo ra với lượng nằm trong khoảng từ 0,01mol đến 100mol trên một mol titan trong chất siêu xúc tác. Sẽ tốt hơn, nếu SCA được cung cấp với lượng đủ để tạo ra với lượng nằm trong khoảng từ 0,5mol đến 70mol trên một mol titan trong chất siêu xúc tác, với khoảng từ 8mol đến 50mol là được ưu tiên hơn.

Các ví dụ về các hợp chất silic thích hợp cho SCA bao gồm các chất đã đề cập trong US7,491,670, WO2009/029486, hoặc WO2009/029487 và sự kết hợp bất kỳ của chúng.

The SCA có thể là hỗn hợp của ít nhất là 2 hợp chất silic (tức là, hỗn hợp các SCA, hoặc hỗn hợp các chất cho điện tử bên ngoài, hoặc "MEED"). MEED có thể chứa hai hoặc nhiều hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất SCA nêu trên. Một hỗn hợp được ưu tiên có thể gồm đixyclopentylđimetoxyxilic và metylxyclohexylđimetoxyxilic, đixyclopentylđimetoxyxilic và tetraetoxyxilic, hoặc đixyclopentylđimetoxyxilic và n-propyltrietoxyxilic.

Theo một phương án ưu tiên, chế phẩm xúc tác có thể tùy chọn kết hợp với thành phần đơn SCA, thành phần hỗn hợp SCA, hoặc chất hạn chế hoạt tính. Tốt hơn là thành phần hỗn hợp chứa chất hạn chế hoạt tính hoặc este hữu cơ như là một thành phần.

ALA

Hỗn hợp chất xúc tác cũng có thể chứa chất giới hạn hoạt tính (ALA: *Activity Limiting Agent*). Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ "chất giới hạn hoạt tính" ("ALA") là chất liệu khử hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao (tức là, nhiệt độ lớn hơn khoảng 85°C). ALA ức chế hoặc nếu không thì tránh cho thiết bị phản ứng trùng hợp bị rối loạn và đảm bảo tính liên tục của quy trình trùng hợp. Thông thường, hoạt tính của các chất xúc tác Ziegler-Natta tăng khi nhiệt độ phản ứng tăng. Các chất xúc tác Ziegler-Natta cũng thường là duy trì hoạt tính cao khi sát với nhiệt độ nóng chảy của polyme được sản xuất. Nhiệt sinh ra bởi phản ứng trùng hợp tỏa nhiệt có thể làm cho các hạt polyme tạo ra các khối kết tụ và có thể cuối cùng là dẫn đến làm phá vỡ tính liên tục của quy trình sản xuất polyme. ALA khử hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, nhờ đó tránh việc thiết bị phản ứng bị rối loạn, 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 không là một thành phần của SCA và/hoặc MEED. Chất giới hạn hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), diol este, và các sự kết hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là béo hoặc thơm, este của axit mono-carboxylic hoặc poly-carboxylic. Các ví dụ về các este của axit monocarboxylic thích hợp bao gồm etyl và metyl benzoat, etyl p-metoxybenzoat,

metyl p-etoxybenzoat, etyl p-etoxybenzoat, etyl acrylat, metyl metacrylat, etyl axetat, etyl p-clorobenzoat, hexyl p-aminobenzoat, isopropyl naphtenat, n-amyl toluat, etyl xyclohexanoat và propyl pivalat.

Các ví dụ về ALA thích hợp bao gồm các chất đã đề cập trong WO2009085649, WO2009029487, WO2009029447, hoặc WO2005030815, và các sự kết hợp của chúng.

SCA và/hoặc ALA có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng một cách tách biệt. Theo cách khác, SCA và ALA có thể được trộn cùng với nhau trước và sau đó được bổ sung vào hỗn hợp chất xúc tác và/hoặc vào thiết bị phản ứng ở dạng hỗn hợp. Trong hỗn hợp này, nhiều hơn một SCA hoặc nhiều hơn một ALA có thể được sử dụng. Hỗn hợp được ưu tiên gồm đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimetoxyasilan và poly(etylen glycol) laurat, đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat và poly(etylen glycol) dioleat, metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat, dimetylđimetoxyasilan và metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat, và đixyclopentylđimetoxyasilan và tetraethoxyasilan và isopropyl myristat, và các sự kết hợp của chúng.

Hỗn hợp chất xúc tác có thể chứa bất kỳ trong số các SCA hoặc các MEED nêu trên kết hợp với bất kỳ trong số các chất giới hạn hoạt tính (hoặc các ALA) nêu trên.

Điều chế chất xúc tác hoặc hỗn hợp chất xúc tác

Các thành phần của chất xúc tác trùng hợp olefin có thể được tiếp xúc bằng cách trộn trong một thiết bị phản ứng thích hợp nằm bên ngoài hệ thống mà trong đó olefin được trùng hợp và chất xúc tác đã được tạo ra như vậy sau đó được đưa vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Các thành phần đã được trộn trước có thể được làm khô sau khi tiếp xúc hoặc để trong dung môi tiếp xúc. Tuy nhiên, theo cách khác, các thành phần xúc tác có thể được đưa một cách riêng biệt vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Theo cách khác, hai hoặc nhiều thành phần có thể được trộn một phần hoặc hoàn toàn với nhau (ví dụ, trộn trước SCA và chất đồng xúc tác, hoặc trộn trước SCA và ALA) trước khi được đưa vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Một cách khác là cho tiếp xúc thành phần xúc tác được mang với hợp chất nhôm hữu cơ trước khi phản ứng với các

thành phần xúc tác khác. Một cách khác là trùng hợp trước một lượng nhỏ của olefin với các thành phần xúc tác hoặc đưa vào bất kỳ trong số các thành phần trên chất mang (ví dụ, silic oxit hoặc polyme không có hoạt tính phản ứng).

Trùng hợp

Một hoặc nhiều monome olefin có thể được đưa vào thiết bị phản ứng trùng hợp để phản ứng với chất xúc tác và để tạo ra polyme, hoặc tầng sôi của các hạt polyme. Các ví dụ về các monome olefin thích hợp bao gồm etylen, propylen, các C₄₋₂₀α-olefin, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-dexen và 1-dodexen; các C₄₋₂₀điolefin, như 1,3-butadien, 1,3-pentadien, norborandiin, 5-etylidin-2-norbornen (ENB), và đixyclopentadien; các hợp chất C₈₋₄₀vinyl thơm bao gồm styren, o-, m-, và p-metylstyren, divinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaptalen; và các hợp chất C₈₋₄₀vinyl thơm đã được thế bằng halogen như clorostyren và florostyren.

Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ "các điều kiện trùng hợp" gồm các thông số nhiệt độ và áp suất trong thiết bị phản ứng trùng hợp thích hợp để xúc tiến quá trình trùng hợp giữa hỗn hợp chất xúc tác và olefin để tạo ra polyme được mong muốn. Quy trình trùng hợp này có thể là quy trình trùng hợp pha khí, huyền phù, hoặc khối, thực hiện trong một hoặc nhiều thiết bị phản ứng trùng hợp. Do đó, thiết bị phản ứng trùng hợp có thể là thiết bị phản ứng trùng hợp pha khí, thiết bị phản ứng trùng hợp pha lỏng, hoặc sự kết hợp của chúng.

Cần hiểu rằng việc cung cấp hydro trong thiết bị phản ứng trùng hợp là một thành phần của các điều kiện trùng hợp. Trong quá trình trùng hợp, hydro là một tác nhân chuyển mạch và ảnh hưởng tới trọng lượng phân tử (và tương ứng với lưu lượng nóng chảy) của polyme thu được.

Quá trình trùng hợp có thể xảy ra bằng cách trùng hợp pha khí. Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ "trùng hợp pha khí" để chỉ sự chuyển qua của môi trường tầng sôi đi lên, môi trường tầng sôi này chứa một hoặc nhiều monome, với sự có mặt của chất xúc tác qua tầng sôi của các hạt polyme được duy trì ở trạng thái tầng sôi bởi môi trường tầng sôi này. Thuật ngữ "tạo tầng sôi" "được tạo tầng sôi" hoặc "tầng sôi" để chỉ quy trình tiếp xúc khí-rắn trong đó tầng của các hạt polyme mịn được đẩy lên và được khuấy bởi dòng khí đi lên. Quá trình tầng sôi xảy ra trong tầng của các hạt khi dòng chất lưu đi lên qua các khe hở của tầng của các hạt tạo ra sự chênh áp và số giá

lực cản ma sát vượt quá trọng lượng hạt. Do vậy, "tầng sôi" gồm nhiều hạt polyme được treo lửng ở trạng thái tầng sôi bởi dòng môi trường tạo tầng sôi. "Môi trường tạo tầng sôi" là một hoặc nhiều khí olefin, tùy ý là khí mang (như H_2 hoặc N_2) và tùy ý là chất lỏng (như hydrocacbon) đi lên qua thiết bị phản ứng pha khí.

Một thiết bị phản ứng trùng hợp pha khí tiêu biểu (hoặc thiết bị phản ứng pha khí) bao gồm bình (tức là, thiết bị phản ứng), tầng sôi, đĩa phân phối, ống dẫn vào và ra, máy nén, bộ làm lạnh khí kiểu chu trình hoặc bộ trao đổi đổi nhiệt, và hệ thống tháo sản phẩm. Bình này bao gồm vùng phản ứng và vùng giảm tốc, mỗi vùng này nằm trên đĩa phân phối. Tầng sôi nằm trong vùng phản ứng. Theo một phương án, môi trường tầng sôi này bao gồm khí propylen và ít nhất một khí khác như olefin và/hoặc khí mang như hydro hoặc nitơ.

Việc tiếp xúc giữa chất xúc tác và olefin xảy ra bằng cách cấp hỗn hợp chất xúc tác vào thiết bị phản ứng trùng hợp và đưa olefin vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Chất đồng xúc tác có thể được trộn với thành phần xúc tác được mang (trộn trước) trước khi đưa thành phần xúc tác được mang vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Chất đồng xúc tác cũng có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng trùng hợp độc lập với thành phần xúc tác được mang. Việc đưa một cách độc lập chất đồng xúc tác vào thiết bị phản ứng trùng hợp có thể xảy ra đồng thời, hoặc về cơ bản là đồng thời, với việc cấp thành phần xúc tác được mang.

Quy trình trùng hợp có thể bao gồm bước tiền trùng hợp. Bước tiền trùng hợp bao gồm việc tiếp xúc một lượng nhỏ của olefin với hỗn hợp chất siêu xúc tác sau khi thành phần xúc tác được mang đã được tiếp xúc với chất đồng xúc tác và SCA và/hoặc chất giới hạn hoạt tính. Sau đó, dòng chất xúc tác đã hoạt hóa trước được đưa vào vùng phản ứng trùng hợp và được tiếp xúc với phần còn lại của monome olefin cần được trùng hợp, và tùy ý là một hoặc nhiều thành phần SCA và/hoặc thành phần giới hạn hoạt tính. Quá trình tiền trùng hợp tạo ra thành phần xúc tác được mang kết hợp với chất đồng xúc tác và SCA và/hoặc chất giới hạn hoạt tính, hỗn hợp này được phân tán trong nền polyme tạo thành. Tùy ý, các lượng bổ sung của SCA và/hoặc chất giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung.

Quy trình trùng hợp có thể bao gồm bước hoạt hóa trước. Bước hoạt hóa trước bao gồm việc tiếp xúc thành phần xúc tác được mang với chất đồng xúc tác và SCA

và/hoặc chất giới hạn hoạt tính. Dòng chất xúc tác đã hoạt hóa trước tiếp đó được đưa vào vùng phản ứng trùng hợp và được tiếp xúc với monome olefin cần được trùng hợp, và tùy ý là một hoặc nhiều thành phần SCA. Quá trình hoạt hóa trước tạo ra thành phần xúc tác được mang kết hợp với chất đồng xúc tác và SCA và/hoặc chất giới hạn hoạt tính. Tùy ý, các lượng bổ sung của SCA và/hoặc chất giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung.

Quy trình này có thể bao gồm việc trộn SCA (và tùy ý là chất giới hạn hoạt tính) với thành phần xúc tác được mang. SCA có thể được tạp phức chất với chất đồng xúc tác và được trộn với thành phần xúc tác được mang (trộn trước) trước khi tiếp xúc giữa hỗn hợp chất xúc tác và olefin. SCA và/hoặc chất giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung một cách độc lập vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Các SCA được ưu tiên bao gồm đixyclopentyldimetoxyasilan hoặc n-propyltrimetoxyasilan.

Hỗn hợp chất xúc tác được ưu tiên bao gồm SCA như đixyclopentyldimetoxyasilan và/hoặc n-propyltrimetoxyasilan và/hoặc metylxyclohexyldimetoxyasilan, và chất giới hạn hoạt tính như isopropyl myristat.

Olefin có thể là propylen trong đó quy trình này bao gồm việc tạo ra polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng nóng chảy (MFR) nằm trong khoảng từ 0,01g/10 phút đến 800g/10 phút, hoặc từ 0,1g/10 phút đến 200g/10 phút, hoặc từ 0,5g/10 phút đến 150g/10phút. Ngoài ra, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme polypropylen.

Olefin có thể là propylen trong đó quy trình này bao gồm việc tạo ra polyme trên cơ sở propylen có hàm lượng tan trong xylen nằm trong khoảng từ 0,5% đến 10%, hoặc từ 1% đến 8%, hoặc từ 1% đến 4%. Ngoài ra, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme polypropylen.

Sáng chế đề xuất một quy trình khác để sản xuất polyme trên cơ sở olefin. Olefin có thể là propylen và hỗn hợp của ít nhất một comonome olefin thích hợp khác trong đó quy trình này bao gồm việc tạo ra interpolyme trên cơ sở propylen. Comonome được ưu tiên là etylen và/hoặc 1-buten và interpolyme tạo thành có lưu lượng nóng chảy (MFR) nằm trong khoảng từ 0,01g/10 phút đến 200g/10 phút, hoặc từ 0,1g/10 phút đến 100g/10 phút, hoặc từ 0,5g/10 phút đến 70g/10phút. Ngoài ra, interpolyme trên cơ sở propylen được ưu tiên là một copolyme ngẫu nhiên.

Olefin có thể là propylen và hỗn hợp của ít nhất một comonome olefin thích hợp khác trong đó quy trình này bao gồm việc tạo ra interpolyme trên cơ sở propylen. Comonome được ưu tiên là etylen và/hoặc 1-buten và interpolyme tạo thành có hàm lượng tan trong xylen nằm trong khoảng từ 0,5% đến 40%, hoặc từ 1% đến 30%, hoặc từ 1% đến 20%. Ngoài ra, interpolyme trên cơ sở propylen được ưu tiên là một copolyme ngẫu nhiên.

Olefin có thể là propylen và hỗn hợp của ít nhất một comonome olefin thích hợp khác trong đó quy trình này bao gồm việc tạo ra interpolyme trên cơ sở propylen. Comonome được ưu tiên là etylen và/hoặc 1-buten và interpolyme tạo thành có hàm lượng phần trăm khối lượng comonome tính theo propylen là nằm trong khoảng từ 0,001% đến 20%, hoặc từ 0,01% đến 15%, hoặc từ 0,1% đến 10%. Ngoài ra, interpolyme trên cơ sở propylen được ưu tiên là một copolyme ngẫu nhiên.

Sáng chế đề xuất một quy trình khác để sản xuất polyme trên cơ sở olefin. Quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin được đề xuất bao gồm bước tiếp xúc propylen với hỗn hợp chất xúc tác chứa đicacbonat để tạo ra polyme trên cơ sở propylen. Việc tiếp xúc giữa propylen và hỗn hợp chất xúc tác xảy ra trong phản ứng trùng hợp thứ nhất dưới các điều kiện trùng hợp. Quy trình này còn bao gồm bước tiếp xúc etylen và tùy ý là ít nhất một olefin khác với sự có mặt của polyme trên cơ sở propylen. Việc tiếp xúc giữa etylen, (các) olefin, và polyme trên cơ sở propylen xảy ra trong thiết bị phản ứng trùng hợp thứ hai dưới các điều kiện trùng hợp và tạo ra copolyme nén chặt propylen.

Thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai có thể vận hành theo kiểu nối tiếp nhau nhờ đó dòng tháo của thiết bị phản ứng thứ nhất (tức là, polyme trên cơ sở propylen) được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai.

Monome olefin bổ sung được bổ sung vào thiết bị phản ứng trùng hợp thứ hai để tiếp tục quá trình trùng hợp. Hợp chất xúc tác bổ sung (và/hoặc sự kết hợp bất kỳ của các thành phần xúc tác riêng biệt, tức là thành phần xúc tác được mang, chất đồng xúc tác EED hoặc MEED, ALA) có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng trùng hợp thứ hai. Hỗn hợp chất xúc tác bổ sung/các thành phần được bổ sung vào thiết bị phản ứng thứ hai có thể là giống như hoặc khác với hỗn hợp chất xúc tác/các thành phần được đưa vào thiết bị phản ứng thứ nhất.

Polyme trên cơ sở propylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất là homopolyme propylen. Homopolyme propylen được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai ở đó etylen và propylen được tiếp xúc với nhau với sự có mặt của homopolyme propylen. Quá trình này tạo ra copolyme nén chặt propylen có pha (nền) liên tục homopolyme propylen và pha gián đoạn (hoặc pha cao su) được chọn trong số copolyme trên cơ sở propylen (tức là, copolyme propylen/etylen) hoặc copolyme etylen (tức là, copolyme etylen/propylen). Pha gián đoạn được phân tán trong pha liên tục.

Copolyme nén chặt propylen có thể có giá trị Fc nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 50% khối lượng, hoặc từ 10% khối lượng đến 40% khối lượng, hoặc từ 20% khối lượng đến 30% khối lượng. Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ “copolyme phân mảnh” ("Fc") chỉ phần trăm khối lượng của pha gián đoạn có mặt trong copolyme dị pha. Giá trị Fc tính theo tổng khối lượng copolyme nén chặt propylen.

Copolyme nén chặt propylen có thể có giá trị Ec nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 100% khối lượng, hoặc từ 20% khối lượng đến 90% khối lượng, hoặc từ 30% khối lượng đến 80% khối lượng, hoặc từ 40% khối lượng đến 60% khối lượng. Khi được sử dụng ở đây, “hàm lượng etylen” ("Ec") chỉ phần trăm khối lượng của etylen có mặt trong pha gián đoạn của copolyme nén chặt propylen. Giá trị Ec tính theo tổng khối lượng pha gián đoạn (hoặc cao su).

Các phương pháp thử nghiệm

Chỉ số đa phân tán (PDI) được đo bằng lưu biến kế AR-G2 là một quang phổ kế động học kiểm soát ứng suất (*Stress Control Dynamic Spectrometer*) của hãng TA Instruments sản xuất nhờ sử dụng phương pháp theo ấn phẩm: Zeichner G.R., Patel P.D. (1981) "A comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology" Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada. Tủ sấy ETC được sử dụng để kiểm soát nhiệt độ ở $180^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Nito được sục vào trong tủ để giữ cho mẫu không bị thoái biến bởi oxy và hơi ẩm. Cặp vòng kẹp mẫu dạng tấm và côn với đường kính 25mm được sử dụng. Các mẫu được đúc ép thành tấm 50mm x 100mm x 2mm. Các mẫu được cắt thành hình vuông với cạnh 19mm và đặt vào chính giữa của tấm đáy. Dạng hình học của côn trên là (1) Góc côn: 5:42:20 (độ:phút:giây); (2) đường kính: 25mm; (3) Khe hở đầu cắt: 149 μm . Dạng hình học của tấm đáy là hình trụ 25mm.

Phương pháp thử nghiệm:

(i) Vòng kẹp mẫu dạng tấm và côn được gia nhiệt trong tủ ETC ở 180°C trong 2 giờ. Sau đó khe hở được chỉnh về không dưới môi trường khí nitơ.

(ii) Miệng côn được tăng lên 2,5mm và mẫu ấn sát vào đỉnh của tấm đáy.

(iii) Bắt đầu bấm giờ trong 2 phút.

(iv) Côn trên được hạ ngay xuống để hơi tỳ lên đỉnh của mẫu bằng cách quan sát lực pháp tuyến.

(v) Sau hai phút mẫu bị ép xuống tới khe hở 165 μm bởi sự hạ thấp côn trên.

(vi) Lực pháp tuyến được quan sát khi lực pháp tuyến này giảm xuống <0,05 N mẫu dư được cắt bỏ ra khỏi mép của vòng kẹp mẫu dạng tấm và côn bằng dao cắt.

(vii) Côn trên được hạ một lần nữa xuống khe hở đầu cụt có kích thước 149 μm .

(viii) Thử nghiệm quét dải tần dao động (*Oscillatory Frequency Sweep*) được thực hiện dưới các điều kiện:

- Thử nghiệm được giữ ở 180°C trong 5 phút.
- Các tần số: từ 628,3r/s đến 0,1r/s.
- Tốc độ thu nhận dữ liệu: 5 điểm/thập phân.
- Độ biên dạng: 10%

(ix) Khi thử nghiệm hoàn tất, mô đun giao cắt (Gc) được phát hiện bởi Chương trình phân tích dữ liệu tích lũy lưu biến (Rheology Advantage Data Analysis) của hãng TA Instruments.

(x) $\text{PDI} = 100000 \div \text{Gc}$ (tính theo đơn vị Pa).

Lưu lượng nóng chảy (MFR) hoặc “dòng nóng chảy” được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238-01 ở 230°C với 2,16kg khối lượng của các polyme trên cơ sở propylen.

Hàm lượng tan trong xylen (XS: *Xylene Solubles*) được đo theo phương pháp sau đây. Tổng cộng 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, phân đoạn polyme không tan được lọc ra. Phần dịch lọc thu được được phân tích

bằng phép phân tích polyme phun dòng (*Flow Injection Polymer Analysis*) sử dụng cột Viscotek ViscoGEL H-100-3078 với pha động THF chảy với lưu lượng 1,0ml/phút. Cột này được lắp cùng với Viscotek Model 302 Triple Detector Array, có sự tán xạ ánh sáng, máy đo độ nhớt và các bộ dò khúc xạ kế chạy ở 45°C. Sự hiệu chỉnh dụng cụ được duy trì cùng với các chuẩn Viscotek PolyCAL™ polystyren.

Điểm nóng chảy cuối, T_{MF} hoặc ("T_{MF}"), là nhiệt độ làm nóng chảy gần như hoàn toàn tinh thể trong mẫu và được xem là số đo về tính đẳng cấu và khả năng kết tinh polyme nội tại. Thử nghiệm được tiến hành bằng cách sử dụng nhiệt lượng kết quét vi sai TA Q100. Mẫu được gia nhiệt từ 0°C lên 240°C với tốc độ 80°C/phút, được làm lạnh với cùng tốc độ này xuống 0°C, tiếp đó được gia nhiệt một lần nữa với cùng tốc độ lên 150°C, giữ ở 150°C trong 5 phút và gia nhiệt từ 150°C lên 180°C với tốc độ 1,25°C/phút. T_{MF} được xác định từ chu trình cuối này bằng cách tính toán đường nền ở đầu cuối của đường cong gia nhiệt. Phương pháp thử nghiệm cho T_{MF}:

- (1) Định chuẩn dụng cụ bằng indi có độ tinh khiết cao làm mẫu chuẩn.
- (2) Sục đầu/khoang chứa mẫu của dụng cụ bằng dòng nitơ không đổi với lưu lượng 50ml/phút.
- (3) Chuẩn bị mẫu: đúc ép 1,5g bột mẫu nhờ sử dụng máy đúc ép 30-G302H-18-CX Wabash (30.482 kg): (a) nung hỗn hợp ở 230°C trong 2 phút khi tiếp xúc; (b) ép mẫu ở nhiệt độ này với lực ép 20.321 kg trong 1 phút; (c) làm nguội mẫu xuống 7,2°C và giữ trong 2 phút với lực ép 20.321 kg; (d) cắt tấm mẫu thành 4 mảnh có cùng kích thước, chồng chúng lên nhau, và lặp lại các bước (a)-(c) để làm đồng nhất mẫu.
- (4) Cân mảnh mẫu (tốt hơn là với khối lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 8mg) từ tấm mẫu và đặt nó lên đĩa mẫu bằng nhôm tiêu chuẩn. Đặt đĩa đã đặt chứa mẫu vào trong phía đựng mẫu của đầu/khoang chứa mẫu của dụng cụ và đặt đĩa đã đặt trống vào bên đối chứng. Nếu sử dụng bộ tự lấy mẫu, cân vài mảnh mẫu khác nhau và điều chỉnh máy liên tiếp.
- (5) Quá trình đo:
 - (i) Lưu giữ liệu: tắt
 - (ii) Ram nhiệt 80,00°C/phút lên 240,00°C
 - (iii) Đẳng nhiệt trong 1,00 phút

(iv) Ram nhiệt 80,00°C/phút xuống 0,00°C

(v) Đẳng nhiệt trong 1,00 phút

(vi) Ram nhiệt 80,00°C/phút lên 150,00°C

(vii) Đẳng nhiệt trong 5,00 phút

(viii) Lưu giữ liệu: bật

(ix) Ram nhiệt 1,25°C/phút lên 180,00°C

(x) Kết thúc quá trình đo

(6) Tính toán: T_{MF} được xác định bởi sự cắt nhau của hai đường. Vẽ một đường từ đường nền có nhiệt độ cao. Vẽ một đường khác từ điểm uốn của đường cong sát với đầu đường cong ở phía nhiệt độ cao.

Các ví dụ dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp chung để điều chế dimetyl naphtalen-1,8-diyl dicacbonat (ID-1), dietyl naphtalen-1,8-diyl dicacbonat (ID-2), dipropyl naphtalen-1,8-diyl dicacbonat (ID-3), và dibutyl naphtalen-1,8-diyl dicacbonat (ID-4): Bình cầu đáy tròn được nạp naphtalen-1,8-diyl (4,0g, 25mmol), pyridin (4,0g, 50mmol), và metylen clorua khan (50ml). Bình cầu được ngâm trong bể nước-đá, và clorofomat thích hợp (50mmol) được bổ sung từng giọt. Hỗn hợp này được nâng lên nhiệt độ trong phòng và được khuấy qua đêm. Hỗn hợp này được pha loãng bằng metylen clorua bổ sung và sau khi lọc, các lớp hữu cơ đã kết hợp được rửa lần lượt bằng dung dịch nước NH_4Cl bão hòa hoặc dung dịch HCl 1N (nước), nước, natri bicacbonat đã bão hòa (nước), và nước muối, và sau đó được làm khô trên magie sulfat. Sau khi lọc, phần dịch lọc được cô, và phần cặn được tinh chế bằng cách tái kết tinh từ metanol hoặc etanol, hoặc bằng cách sắc ký nhanh trên cột trên silicagel.

Dimetyl naphtalen-1,8-diyl dicacbonat (ID-1): Được điều chế nhờ sử dụng metyl clorofomat; được tinh chế bằng cách tái kết tinh từ metanol để tạo ra sản phẩm là tinh thể màu nâu (58,0%). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm) δ 7,80 (dd, 2H, $J = 1,2, 8,4$ Hz), 7,48 (dd, 2H, $J = 7,6, 8,4$ Hz), 7,26 (d, 2H, $J = 1,2, 7,6$ Hz), 3,95 (s, 6H).

Dietyl naphtalen-1,8-diyl dicacbonat (ID-2): Được điều chế nhờ sử dụng etyl

clorofomat; được tinh chế bằng cách tái kết tinh từ etanol để tạo ra sản phẩm là chất rắn màu đỏ nhạt (60,5%). ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm) δ 7,79 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 7,47 (dd, 2H, $J = 7,5, 8,0$ Hz), 7,26 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz), 4,36 (q, 4H, $J = 7,5$ Hz), 1,43 (t, 6H, $J = 7,5$ Hz).

Đipropyl naphtalen-1,8-diyl đicacbonat (ID-3): Được điều chế nhờ sử dụng propyl clorofomat; được tinh chế bằng sắc ký nhanh trên cột trên silicagel để tạo ra sản phẩm là chất rắn màu trắng (90%); ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 7,80 (dd, $J = 0,5, 8,0$ Hz, 2H), 7,48 (dd, $J = 7,5, 8,0$ Hz, 2H), 7,27 (dd, $J = 0,5, 7,5$, 2H), 4,26 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H), 1,82 (hex, $J = 7,3$ Hz, 4H), 1,04 (t, $J = 7,5$ Hz, 6H).

Dibutyl naphtalen-1,8-diyl đicacbonat (ID-4): Được điều chế nhờ sử dụng butyl clorofomat; được tinh chế bằng sắc ký nhanh trên cột trên silicagel để tạo ra sản phẩm là chất rắn màu trắng (85%); ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 7,80 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,48 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,27 (d, $J = 7,5$, 2H), 4,31 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H), 1,82 (pent, $J = 5,8$ Hz, 4H), 1,82 (hex, $J = 7,5$ Hz, 4H), 1,04 (t, $J = 7,5$ Hz, 6H).

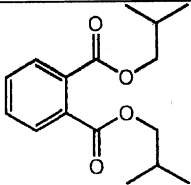
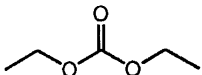
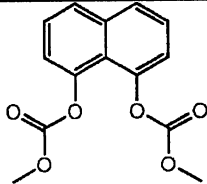
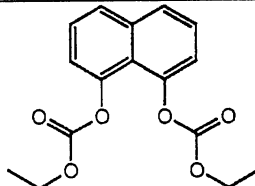
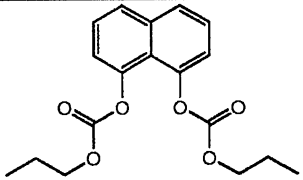
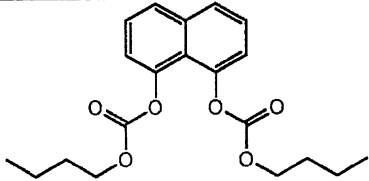
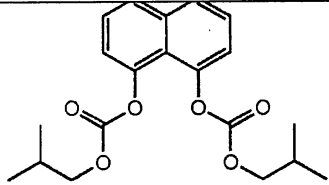
Điều chế diisobutyl naphtalen-1,8-diyl đicacbonat (ID-5): Bình cầu đáy tròn được nạp naphtalen-1,8-diyl (4,0g, 25mmol), và DMF khan (50ml). Bình cầu này được ngâm trong bể nước-đá, và dung dịch natri hydrua 60% trong dầu khoáng (2,4g, 60mmol) được bổ sung thành nhiều phần. Hỗn hợp này được khuấy trong một giờ. Isobutyl clorofomat (8,2g, 60mmol) được bổ sung từng giọt. Sau khi làm ấm từ từ lên nhiệt độ trong phòng, hỗn hợp này được khuấy qua đêm. Hỗn hợp này được rót vào đá-nước và được chiết bằng ete ba lần. Các phần chiết ete đã kết hợp được rửa bằng nước, tiếp đó bằng nước muối, và sau đó được làm khô trên magie sulfat. Sau khi lọc, phần dịch lọc được cô, và phần cặn được tinh chế bằng sắc ký nhanh trên cột trên silicagel để tạo ra 2,8g (31%) sản phẩm là chất rắn màu xám nhạt. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm) δ 7,79 (dd, 2H, $J = 1,2, 8,0$ Hz), 7,47 (dd, 2H, $J = 7,6, 8,0$ Hz), 7,26 (dd, 2H, $J = 1,2, 7,6$ Hz), 4,07 (d, 4H, $J = 6,8$ Hz), 2,07 (m, 2H), 1,00 (d, 12 H, $J = 6,8$ Hz).

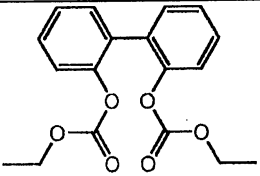
Điều chế biphenyl-2,2'-diyl dietyl đicacbonat (ID-6): Bình cầu đáy tròn được nạp biphenyl-2,2'-diyl (7,45g, 40mmol) và pyridin (50ml). Bình cầu này được ngâm trong bể nước-đá và etyl clorofomat (9,48ml, 100mmol) được bổ sung từng giọt. Sau khi làm ấm từ từ lên nhiệt độ trong phòng, hỗn hợp này được khuấy qua đêm. Các chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không, và phần cặn được tạo huyền phù trong

100ml etyl axetat. Sau khi lọc, phần dịch lọc được cô và được tinh chế bằng sắc ký nhanh. Sản phẩm được tạo ra ở dạng dầu không màu. Hiệu suất: 5,0g; ^1H NMR (500mHz, CDCl_3 , ppm) δ 7,23-7,44 (m, 8H), 4,13 (q, 4H), 1,19 (t, 6H).

Cấu trúc của các chất cho điện tử bên trong ở dạng thương phẩm (điisobutyl phtalat và dietyl cacbonat), hoặc được điều chế như được mô tả ở đây, được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1 - Cấu trúc của các chất cho điện tử bên trong được sử dụng trong các ví dụ

Tên hóa học	Nhận diện chất cho	Cấu trúc
điisobutyl phtalat (CAS # 84-69-5)	DIBP (so sánh)	
dietyl cacbonat (CAS # 105-58-8)	DEC (so sánh)	
đimetyl naphtalen-1,8-điyl đicacbonat	ID-1	
dietyl naphtalen-1,8-điyl đicacbonat	ID-2	
đipropyl naphtalen-1,8-điyl đicacbonat	ID-3	
đibutyl naphtalen-1,8-điyl đicacbonat	ID-4	
điisobutyl naphtalen-1,8-điyl đicacbonat	ID-5	

biphenyl-2,2'-diyl diethyl dicacbonat	ID-6	
---------------------------------------	------	---

Điều chế các thành phần xúc tác được mang

Dưới nitơ, 3,0g MagTi (hỗn hợp halogenua alcolat magie/titan; CAS # 173994-66-6, xem patent Hoa Kỳ số 5,077,357), hàm lượng chất cho điện tử bên trong được chỉ ra trong Bảng 2 ở dưới, và 60ml hỗn hợp 50/50 (thể tích/thể tích) của titan tetraclorua và clorobenzen được nạp vào bình được lắp cùng với bộ lọc tích hợp. Sau khi gia nhiệt lên 115°C trong 60 phút cùng với khuấy, hỗn hợp này được lọc. Các chất rắn được xử lý bằng 60ml bổ sung của hỗn hợp 50/50 (thể tích/thể tích) mới của titan tetraclorua/clorobenzen, và tùy ý (như được chỉ ra trong Bảng 2 dưới đây), mẻ thứ hai của chất cho điện tử bên trong, ở 115°C trong 30 phút cùng với khuấy. Hỗn hợp này được lọc. Các chất rắn được xử lý một lần nữa bằng 60ml hỗn hợp 50/50 (thể tích/thể tích) mới của titan tetraclorua/clorobenzen ở 115°C trong 30 phút cùng với khuấy. Hỗn hợp này được lọc. ở nhiệt độ môi trường, các chất rắn được rửa ba lần bằng 70ml isooctan, tiếp đó được làm khô dưới dòng nitơ. Các thành phần xúc tác dạng rắn được thu gom dưới dạng bột và một phần được trộn với dầu khoáng để tạo ra huyền phù đặc 5,4% khối lượng. Việc nhận diện chất cho điện tử bên trong được sử dụng, các hàm lượng của chúng, và thời điểm bổ sung được mô tả chi tiết trong Bảng 2.

Bảng 2 - Hàm lượng của các chất cho điện tử bên trong được sử dụng cho các thành phần xúc tác được mang

Ký hiệu chất xúc tác dạng rắn	Chất cho điện tử bên trong	mmol chất cho (bổ sung nóng lần thứ nhất)	mmol chất cho (bổ sung nóng lần thứ hai)
Comp 1a	DIBP	2,42	0,0
Comp 1b	DIBP	2,42	0,0
Comp 2	DEC	2,42	0,0
Cat 1	ID-1	2,42	0,0
Cat 2-1	ID-2	2,42	0,0

Cat 2-2	ID-2	1,57	1,57
Cat 3	ID-3	2,42	0,0
Cat 4	ID-4	2,42	0,0
Cat 5	ID-5	2,42	0,0
Cat 6	ID-6	2,42	0,0

Tạo chất xúc tác trùng hợp hoạt tính

Trong khoang chứa môi trường trơ, hỗn hợp chất xúc tác hoạt tính được điều chế bằng cách trộn trước các lượng được chỉ ra trong các Bảng 3-5 của chất cho bên ngoài (nếu có mặt), triethylalumin (ở dạng dung dịch 0,28M), thành phần xúc tác được mang (ở dạng huyền phù đặc trong dầu khoáng 5,4%), và 5-10ml chất pha loãng isooctan (tùy ý) trong 20 phút. Sau khi điều chế, và không tiếp xúc với không khí, hỗn hợp chất xúc tác hoạt tính được phun vào trong thiết bị phản ứng trùng hợp như được mô tả ở dưới.

Trùng hợp propylen trong thiết bị phản ứng kiểu từng mẻ (Homopolyme)

Các quá trình trùng hợp được tiến hành trong nồi hấp bằng thép không rỉ loại 3,8L. Việc khống chế nhiệt độ được duy trì bằng cách gia nhiệt hoặc làm lạnh áo bọc thiết bị phản ứng được tích hợp sử dụng nước tuần hoàn. Miệng của thiết bị phản ứng được mở ra sau mỗi chu trình để sao cho các chất trong nồi có thể được lấy ra hết sau khi tháo ra các chất dễ bay hơi. Tất cả các hóa chất được sử dụng cho quá trình trùng hợp hoặc điều chế chất xúc tác được cho chạy qua các cột tinh chế để loại bỏ các tạp chất. Propylen và các dung môi được cho đi qua 2 cột, cột đầu tiên chứa nhôm oxit, cột thứ hai chứa chất phản ứng tinh chế (Q5™ của hãng Engelhard Corporation). Các khí nitơ và hydro được cho đi qua cột đơn chứa chất phản ứng Q5™.

Sau khi gắn phần đỉnh của thiết bị phản ứng vào thân, thiết bị phản ứng được sục nitơ trong khi được gia nhiệt lên 140°C và sau đó trong khi làm nguội xuống 30°C. Sau đó, thiết bị phản ứng được nạp dung dịch của diethylalumin clorua trong isooctan (1% khối lượng) và được khuấy trong 15 phút. Dung dịch chất tẩy này sau đó được xả vào thùng thu hồi và thiết bị phản ứng được nạp khoảng 1375g propylen. Lượng thích hợp của hydro được bổ sung sử dụng máy đo lưu lượng (xem các Bảng 3-5) và thiết bị phản ứng được nâng lên 62°C. Hỗn hợp chất xúc tác hoạt tính được phun ở dạng

huyền phù đặc trong dầu hoặc hydrocacbon nhẹ và đầu phun được rửa ba lần bằng isooctan để đảm bảo sự phân phối hoàn toàn. Sau khi phun chất xúc tác, nhiệt độ của thiết bị phản ứng được ram nhiệt lên 67°C trên 5 phút, hoặc được duy trì ở 67°C thông qua việc làm nguội trong trường hợp tỏa nhiệt nhiều. Sau khoảng thời gian chạy 1 giờ, thiết bị phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ môi trường, được thông khí, và các chất bên trong được tháo ra hết. Khối lượng polyme được cân sau khi làm khô qua đêm hoặc để tới khối lượng không đổi trong tủ hút thông khí.

Bảng 3 - Các kết quả trùng hợp với 0,14%mol (H_2/C_3)

Các điều kiện: 200mg huyền phù đặc chất xúc tác; 0,15mmol chất cho bên ngoài (nếu có mặt); 1,5mmol Al

Ví dụ #	Ký hiệu chất xúc tác dạng rắn	Chất cho bên trong	Chất cho bên ngoài	Hiệu suất PP (g)	Lưu lượng nóng chảy (g/10 phút)	XS	TMF (°C)	PDI	Eff (kg PP/g chất xúc tác)
1c	Comp 1a*	DIBP	NPTMS	272	5,6	2,6	170,2	3,86	25
2	Cat 2-1	ID-2	NPTMS	309	2,0	1,6	172,8	3,58	29
3	Cat 2-2	ID-2	NPTMS	228	3,2	1,5	172,7	3,58	21
4c	Comp 1a*	DIBP	DCPD MS	356	2,9	3,1	171,7	4,46	33
5	Cat 2-1	ID-2	DCPD MS	363	2,3	1,7	172,7	3,84	34
6	Cat 2-2	ID-2	DCPD MS	299	2,5	1,6	172,8	3,86	28
7	Cat 2-2	ID-2	không	329	4,1	3,1	172,0	4,19	31

*= so sánh; không là một ví dụ theo sáng chế

Phân tích các dữ liệu trong Bảng 3 cho các nhận xét dưới đây:

A. TMF của polyme từ các chất xúc tác sử dụng chất cho theo sáng chế (ID-2) là cao

hơn so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh.

B. Khi chất cho bên ngoài được sử dụng, XS của polyme từ các chất xúc tác sử dụng chất cho theo sáng chế (ID-2) là thấp hơn khi sử dụng chất xúc tác so sánh.

C. Ngay cả khi không có mặt của chất cho bên ngoài, XS của polyme từ chất xúc tác sử dụng chất cho theo sáng chế (ID-2) vẫn tương đương với polyme được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác so sánh kết hợp với chất cho bên ngoài.

D. PDI của polyme từ các chất xúc tác sử dụng chất cho theo sáng chế (ID-2) là hẹp hơn so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh, và hầu như không thay đổi khi thay đổi các chất cho bên ngoài được sử dụng.

E. Hiệu quả của các chất xúc tác theo sáng chế là mạnh (> 20 kg PP/g chất xúc tác).

Bảng 4 - Các kết quả trùng hợp với 0,41%mol (H_2/C_3)

Các điều kiện: 200mg huyền phù đặc chất xúc tác; 0,15mmol chất cho bên ngoài; 1,5mmol Al

Ví dụ #	Ký hiệu chất xúc tác dạng rắn	Chất cho bên trong	Chất cho bên ngoài	Hiệu suất PP (g)	Lưu lượng nóng chảy (g/10 phút)	XS	TMF (°C)	PDI	Eff(kg PP/g chất xúc tác)
8c	Comp 1b*	DIBP	NPTMS	261	28,1	2,8	169,9	4,11	24
9c	Comp 2*	DEC	NPTMS	180	48,9	10,9	—	—	17
10	Cat 1	ID-1	NPTMS	160	41,4	2,2	171,4	3,86	15
11	Cat 2-1	ID-2	NPTMS	338	13,0	1,7	172,2	3,64	32
12	Cat 2-2	ID-2	NPTMS	254	20,8	1,4	172,1	3,61	24
13	Cat 3	ID-3	NPTMS	267	12,9	1,4	171,8	3,56	25
14	Cat 4	ID-4	NPTMS	308	9,8	1,7	171,8	3,59	29
15	Cat 5	ID-5	NPTMS	181	23,0	2,5	171,0	4,23	17
16c	Comp 1b*	DIBP	DCPD MS	308	10,0	3,2	171,5	4,81	29
17c	Comp 2*	DEC	DCPD MS	367	35,0	11,4	—	—	34
18	Cat 1	ID-1	DCPD MS	193	37,4	2,0	171,4	4,23	18
19	Cat 2-1	ID-2	DCPD	398	10,4	1,6	172,4	3,99	37

			MS						
20	Cat 2-2	ID-2	DCPD MS	350	15,4	1,7	172,2	3,97	33
21	Cat 3	ID-3	DCPD MS	419	7,3	2,1	171,8	4,31	39
22	Cat 4	ID-4	DCPD MS	414	6,5	2,3	172,0	4,11	39
23	Cat 5	ID-5	DCPD MS	278	10,5	3,9	171,3	5,55	26
24	Cat 6	ID-6	DCPD MS	155	37,4	5,3	169,9	4,98	15

* = so sánh; không là một ví dụ theo sáng chế

"— " = không được xác định

Phân tích các dữ liệu trong Bảng 4 cho các nhận xét dưới đây:

A. XS của polyme từ các chất xúc tác sử dụng chất cho bất kỳ trong số các chất cho đicacbonat theo sáng chế là thấp hơn nhiều so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh monocacbonat (Comp 2).

B. TMF của polyme từ các chất xúc tác sử dụng các chất cho theo sáng chế (ID-2, ID-3, hoặc ID-4) là cao hơn so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh (Comp 1b).

C. XS của polyme từ các chất xúc tác sử dụng các chất cho theo sáng chế (ID-1, ID-2, ID-3, hoặc ID-4) là thấp hơn khi sử dụng chất xúc tác so sánh (Comp 1b hoặc Comp 2).

D. PDI của polyme từ các chất xúc tác sử dụng các chất cho theo sáng chế (ID-1, ID-2, ID-3, hoặc ID-4) là hẹp hơn so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh (Comp 1b), và hầu như không thay đổi khi thay đổi các chất cho bên ngoài được sử dụng.

E. PDI của polyme từ chất xúc tác sử dụng chất cho theo sáng chế (ID-5) là rộng hơn so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh (Comp 1b).

F. MF và PDI của polyme từ chất xúc tác sử dụng chất cho theo sáng chế (ID-6) là cao hơn so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh (Comp 1b hoặc Comp 2).

G. MF của các chất xúc tác theo sáng chế trong đó R₁ có nhiều hơn 2 nguyên tử cacbon mạch nhánh (ID-3, ID-4) là thấp hơn so với MF của các chất xúc tác ví dụ mà trong đó R₁ có ít hơn 3 nguyên tử cacbon (ID-1, ID-2).

H. Hiệu quả của các chất xúc tác theo sáng chế là mạnh (> 15kg PP/g chất xúc tác).

Bảng 5 - Các kết quả trùng hợp với 0,82%mol (H₂/C₃)

Các điều kiện: 200mg huyền phù đặc chất xúc tác; 0,15mmol chất cho bên ngoài (nếu có mặt); 1,5mmol Al

Ví dụ #	Ký hiệu chất xúc tác dạng rắn	Chất cho bên trong	Chất cho bên ngoài	Hiệu suất PP (g)	Lưu lượng nóng chảy (g/10 phút)	XS	TMF (°C)	PDI	Eff(kg PP/g chất xúc tác)
25c	Comp 1a*	DIBP	NPTM S	283	53,2	3,0	169,4	4,22	27
26	Cat 2a-1	ID-2	NPTM S	250	107,2	1,4	171,1	hmf	23
27	Cat 2-2	ID-2	NPTM S	215	94,8	1,2	171,3	hmf	20
28c	Comp 1a*	DIBP	DCPD MS	448	25,6	3,2	171,2	5,21	42
29	Cat 1	ID-1	DCPD MS	172	119,3	2,1	—	—	16
30	Cat 2-1	ID-2	DCPD MS	367	47,1	2,2	171,4	4,05	34
31	Cat 2-2	ID-2	DCPD MS	270	54,6	1,7	171,3	4,02	25
32	Cat 3	ID-3	DCPD MS	478	26,1	2,6	171,1	4,26	44
33	Cat 4	ID-4	DCPD MS	452	21,1	2,1	171,6	4,12	42
34	Cat 5	ID-5	DCPD MS	189	35,2	3,2	—	—	18
35	Cat 2-2	ID-2	không	403	98,9	3,3	170,6	hmf	38

* = so sánh; không là một ví dụ theo sáng chế

"— " = không được xác định

hmf = polyme là "lưu lượng nóng chảy cao" và có số đo PDI phải ngoại suy

Phân tích các dữ liệu trong Bảng 5 cho các nhận xét dưới đây:

A. TMF của polyme từ các chất xúc tác sử dụng chất cho theo sáng chế (ID-2) là cao hơn so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh.

B. XS của polyme từ các chất xúc tác sử dụng các chất cho theo sáng chế (ID-2, ID-3,

và ID-4) là thấp hơn khi sử dụng chất xúc tác so sánh.

C. PDI của polyme từ các chất xúc tác sử dụng các chất cho theo sáng chế (ID-2, ID-3, và ID-4) là hẹp hơn so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh.

D. MF của polyme từ các chất xúc tác sử dụng các chất cho theo sáng chế (ID-1, ID-2, ID-3, và ID-5) là cao hơn so với khi sử dụng chất xúc tác so sánh.

E. MF của các chất xúc tác theo sáng chế tác trong đó R_1 có nhiều hơn 2 nguyên tử cacbon (ID-3, ID-4, ID-5) là thấp hơn so với MF của các chất xúc tác ví dụ mà trong đó trong đó R_1 có dưới 3 nguyên tử cacbon (ID-1, ID-2).

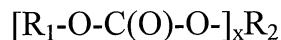
F. Hiệu quả của các chất xúc tác theo sáng chế tác trong đó R_1 có nhiều hơn 2 nguyên tử cacbon mạch nhánh (ID-3, ID-4) là cao hơn so với hiệu quả của các chất xúc tác ví dụ mà trong đó R_1 có ít hơn 3 nguyên tử cacbon (ID-1, ID-2).

G. Sự gia tăng MF của polyme từ các chất xúc tác sử dụng các chất cho theo sáng chế (ID-1 hoặc ID-2) là đáng kể so với khi chất xúc tác so sánh được sử dụng. Do đó, nhựa polyme có MF cao có thể được tạo ra mà không nứt gãy.

H. Hiệu quả của các chất xúc tác theo sáng chế là mạnh ($> 15\text{kg PP/g}$ chất xúc tác).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thành phần xúc tác, không tan được trong hydrocacbon, dạng rắn hữu ích để trùng hợp olefin, thành phần xúc tác này chứa magie, titan, và halogen, và còn chứa chất cho điện tử bên trong có cấu trúc:



trong đó R_1 độc lập mỗi khi có mặt, là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon; x nằm trong khoảng từ 2 đến 4; và R_2 là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, với điều kiện có 3 đến 4 nguyên tử trong mạch ngắn nhất nối giữa nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ nhất và nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ hai.

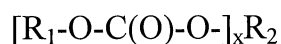
2. Thành phần xúc tác theo điểm 1, trong đó x bằng 2.
3. Thành phần xúc tác theo điểm 1, trong đó mỗi R_1 là hydrocacbon béo.
4. Thành phần xúc tác theo điểm 1, trong đó mỗi R_1 là hydrocacbon thơm.
5. Thành phần xúc tác theo điểm 1, trong đó R_2 là nhóm naphtylen được thế ở hai vị trí 1,8.
6. Thành phần xúc tác theo điểm 1, trong đó R_2 là nhóm biphenyl được thế ở hai vị trí 2,2'.
7. Thành phần xúc tác theo điểm 1, trong đó R_2 là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, với điều kiện có từ 3 đến 4 nguyên tử trong mạch ngắn nhất nối giữa nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ nhất và nhóm $R_1-O-C(O)-O-$ thứ hai.
8. Thành phần xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó mỗi R_1 là propyl, butyl, hoặc isobutyl.
9. Thành phần xúc tác theo điểm 1, trong đó chất cho điện tử bên trong chứa một trong số các hợp chất sau đây: đimetyl naphtalen-1,8-diyl đicacbonat; dietyl naphtalen-1,8-diyl đicacbonat; đipropyl naphtalen-1,8-diyl đicacbonat; dibutyl naphtalen-1,8-diyl đicacbonat; diisobutyl naphtalen-1,8-diyl đicacbonat; hoặc biphenyl-2,2'-diyl dietyl đicacbonat.
10. Thành phần xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó thành phần xúc tác được kết hợp với chất cho điện tử bên ngoài một thành phần (SCA), hỗn

hợp SCA nhiều thành phần, hoặc chất giới hạn hoạt tính.

11. Thành phần xúc tác theo điểm 10, trong đó thành phần hỗn hợp SCA chứa một thành phần là chất giới hạn hoạt tính hoặc este hữu cơ.

12. Thành phần xúc tác theo điểm 11, trong đó thành phần xúc tác được kết hợp với hợp chất hữu cơ - nhôm.

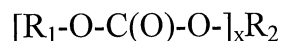
13. Phương pháp trùng hợp olefin bao gồm bước tiếp xúc olefin với thành phần xúc tác chứa magie, titan, và halogen, và còn chứa chất cho điện tử bên trong có cấu trúc:



trong đó R_1 độc lập mỗi khi có mặt, là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon; x nằm trong khoảng từ 2 đến 4; và R_2 là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, với điều kiện có 3 đến 4 nguyên tử trong mạch ngắn nhất nối giữa nhóm $R_1O-C(O)-O-$ thứ nhất và nhóm $R_1O-C(O)-O-$ thứ hai.

14. Phương pháp trùng hợp olefin bao gồm bước cho olefin tiếp xúc với thành phần xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 12.

15. Hợp chất thích hợp để sử dụng làm chất cho điện tử bên trong có cấu trúc:



trong đó R_1 độc lập mỗi khi có mặt, là hydrocacbon béo hoặc thơm, hoặc nhóm hydrocacbon đã được thế có 1 đến 20 nguyên tử cacbon; x nằm trong khoảng từ 2 đến 4; và R_2 là nhóm naphtylen được thế ở hai vị trí 1,8.