



(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)



1-0026961

(51)⁷ C08F 4/649; C08F 10/06

(13) B

(21) 1-2016-00815

(22) 20/08/2008

(62) 1-2010-00655

(86) PCT/US2008/073678 20/08/2008

(87) WO 2009/029447 05/03/2009

(30) 60/957,911 24/08/2007 US

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/05/2010 266A

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

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

(72) CHEN Linfeng (US); CAMPBELL Jr Richard E. (US).

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

(54) CHẾ PHẨM CHẤT XÚC TÁC KHÔNG CHỨA SILAN

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm chất xúc tác dùng cho phản ứng trùng hợp propylen. Chế phẩm chất xúc tác này chứa một hoặc nhiều chất tiền xúc tác Ziegler-Natta chứa một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong; một hoặc nhiều chất đồng xúc tác chứa nhôm; và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA). SCA là hỗn hợp gồm tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA) và tác nhân xác định tính chọn lọc (SDA) như hợp chất không chứa silan. Chế phẩm chất xúc tác này không chứa silan, có hoạt tính xúc tác cao và tính chọn lọc lập thể cao, và có khả năng tự dập.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm chất xúc tác chứa chất tiền xúc tác Ziegler-Natta có tính chọn lọc lập thể để dùng cho phản ứng trùng hợp, và cụ thể là phản ứng trùng hợp propylen.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết việc kết hợp thành phần silan như alkoxysilan vào hệ chất xúc tác Ziegler-Natta để cải thiện sự khống chế tính chọn lọc và tính đẳng cấu. Các tác nhân kiểm soát độ chọn lọc như vậy có thể còn bao gồm tác nhân giới hạn hoạt tính như este của axit carboxylic thơm để tạo ra hệ chất xúc tác có tính chất tự dập. Tuy nhiên, việc phát triển hệ chất xúc tác Ziegler-Natta tự dập có hoạt tính xúc tác được cải thiện và tính chọn lọc lập thể được cải thiện mà không chứa alkoxysilan là điều mong muốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao, tính chọn lọc lập thể cao, có khả năng tự dập (self-extinguishing) và không chứa silan. Chế phẩm chất xúc tác này còn được dùng cho phản ứng tạo ra polyme polypropylen đồng nhất có tính đẳng cấu cao hoặc polyme chứa propylen.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác chứa một hoặc nhiều chất tiền chất tiền xúc tác Ziegler-Natta (procatalyst) chứa một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong; một hoặc nhiều chất đồng xúc tác chứa nhôm; và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA: Selectivity Control Agent). SCA là hỗn hợp gồm tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA: Activity Limiting Agent) và tác nhân xác định tính chọn lọc (SDA: Selectivity Determining Agent). Theo một phương án, ALA là este của axit carboxylic và SDA là hợp chất không chứa silan. Chế phẩm chất xúc tác này có khả năng tự dập.

Theo một phương án, chất cho điện tử trong có thể có chứa hợp chất diete, hợp chất suxinat, diol este hoặc este của axit đicarboxylic thơm. Chất cho điện tử trong và hợp chất không chứa silan có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Este của axit carboxylic có thể là este của axit carboxylic thơm, este béo, hoặc este của axit béo. Theo một phương án, este của axit carboxylic là etyl p-etoxybenzoat. Hợp chất không chứa silan có thể là hợp chất diete, hợp chất suxinat, hoặc hợp chất piperidin. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các SCA thích hợp bao gồm hỗn hợp của etyl p-etoxy benzoat (ALA) và 2,2,6,6-tetrametylpiperidin (SDA); hỗn hợp của dietyl 2,3-diisopropylsuxinat (SDA) và este béo (ALA); và hỗn hợp của

2,2-đi-iso-butyl-1,3-đimethoxypropan (SDA) và este béo (ALA).

Sáng chế cũng đề xuất chế phẩm chất xúc tác khác. Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác này chứa một hoặc nhiều chất tiền xúc tác Ziegler-Natta chứa một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong; một hoặc nhiều chất đồng xúc tác chứa nhôm; và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA). SCA là hỗn hợp của hợp chất không chứa este (ALA) và hợp chất không chứa silan (SDA). Chế phẩm chất xúc tác này có khả năng tự dập.

Theo một phương án, hợp chất không chứa este có thành phần diete như 2,2-đi-iso-butyl-1,3-đimethoxypropan (ALA). Ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về SCA là hỗn hợp gồm 2,2,6,6-tetramethylpiperidin (SDA) và 2,2-đi-iso-butyl-1,3-đimethoxypropan (ALA).

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm chất xúc tác khác. Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác chứa một hoặc nhiều chất tiền xúc tác Ziegler-Natta chứa một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong; một hoặc nhiều chất đồng xúc tác chứa nhôm; và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA). SCA là hỗn hợp gồm hợp chất không chứa silan thứ nhất (SDA) và hợp chất không chứa silan thứ hai (SDA). Chế phẩm chất xúc tác này có khả năng tự dập.

Theo một phương án, hợp chất không chứa silan thứ nhất là 2,2,6,6-tetramethylpiperidin và hợp chất không chứa silan thứ hai là diethyl 2,3-diisopropylsuxinat hoặc 2,2-diisobutyl-1,3-đimethoxypropan. Theo một phương án khác, SCA có thể chứa tác nhân giới hạn hoạt tính. ALA có thể là giống nhau hoặc khác nhau về hợp chất không chứa silan thứ nhất và/hoặc hợp chất không chứa silan thứ hai.

Sáng chế cũng đề xuất chế phẩm chất xúc tác khác. Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác này chứa một hoặc nhiều chất tiền xúc tác Ziegler-Natta chứa một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong; một hoặc nhiều chất đồng xúc tác chứa nhôm; và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA). SCA là hỗn hợp gồm este của poly(alken glycol) và hợp chất không chứa silan. Chế phẩm chất xúc tác này có khả năng tự dập.

Theo một phương án, este của este của poly(alken glycol) là este của axit béo.

Theo một phương án, hợp chất không chứa silan gồm hợp chất diete, hợp chất suxinat và/hoặc thành phần piperidin. Theo một phương án khác, tỷ lệ mol giữa nhôm và tổng SCA nằm trong khoảng từ 100:1 tới 0,5:1.

Theo một phương án, bất kỳ trong số các chế phẩm chất xúc tác đã được nêu

trong phần mô tả có thể có tỷ lệ mol giữa nhôm và tổng SCA nằm trong khoảng từ 0,5:1 tới 4:1.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất chế phẩm chất xúc tác được cải tiến.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất chế phẩm chất xúc tác có tính chọn lọc lập thể được cải thiện.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất chế phẩm chất xúc tác có hiệu suất được cải thiện.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất chế phẩm chất xúc tác tự dập không chứa thành phần silic và/hoặc silan.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất quy trình trùng hợp ít gây đóng cặn trong thiết bị phản ứng thấp và có sự kết tụ polyme thấp.

Một ưu điểm của sáng chế này là đề xuất polyme chứa propylen có tính đẳng cấu cao và lượng xylen hòa tan nhỏ.

Một ưu điểm của sáng chế là đề xuất chế phẩm chất xúc tác mà tạo ra polyme trên cơ sở propylen ít mùi hoặc không mùi.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các khoảng trị số bất kỳ nêu trong phần mô tả, bao gồm tất cả các trị số giới hạn dưới và trị số giới hạn trên, với mức gia tăng là một đơn vị, với điều kiện có sự tách biệt của ít nhất hai đơn vị nằm giữa trị số dưới bất kỳ và trị số trên bất kỳ. Để làm ví dụ, nếu tuyên bố rằng một thành phần, tính chất vật lý hoặc tính chất khác, ví dụ như phân tử lượng, chỉ số nóng chảy, v.v., nằm trong khoảng từ 100 tới 1000, thì điều đó được dự định để chỉ tất cả các giá trị riêng rẽ, như 100, 101, 102, v.v., và các khoảng nhỏ trong đó, như từ 100 tới 144, từ 155 tới 170, từ 197 tới 200, v.v., được biểu hiện bằng số chính xác trong Phần mô tả này. Đối với các khoảng chứa các giá trị nhỏ hơn một, hoặc chứa các chỉ số thập phân lớn hơn một (ví dụ 1,1, 1,5, v.v.), thì một đơn vị được xem là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, khi thích hợp. Đối với các khoảng chứa duy nhất các chỉ số nhỏ hơn mười (ví dụ từ 1 tới 5), thì một đơn vị thường được xem là 0,1. Chỉ được xem là các ví dụ, mà được mong muốn một cách đặc biệt, và tất cả các sự kết hợp có thể có của các giá trị số nằm giữa giá trị thấp nhất và giá trị cao nhất đã liệt kê, được xem là chỉ để tuyên bố trong ứng dụng này. Các khoảng số được đề cập, khi được mô tả ở đây, liên quan tới tỷ trọng, phần trăm khối lượng thành phần, tan delta, trọng

lượng phân tử và các tính chất khác.

Thuật ngữ "hỗn hợp", khi được sử dụng trong phần mô tả, được dùng để chỉ hỗn hợp gồm các chất liệu cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân hủy được tạo ra từ các chất liệu này.

Thuật ngữ "polyme," khi được sử dụng trong phần mô tả, dùng để chỉ hợp chất polyme được điều chế bằng cách trùng hợp các monome, trong đó chúng có thể giống nhau hoặc khác nhau. Thuật ngữ chung "polyme" do vậy bao hàm thuật ngữ polyme đồng nhất, thường được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ duy nhất một loại monome, và thuật ngữ chất đồng trùng hợp như được xác định dưới đây.

Như được nêu trên, thuật ngữ "chất đồng trùng hợp," khi được sử dụng trong phần mô tả, dùng để chỉ các polyme được điều chế bằng cách trùng hợp ít nhất là hai loại monome khác nhau. Thuật ngữ chung "chất đồng trùng hợp" do vậy bao gồm các copolyme, thường được sử dụng để chỉ các polyme được điều chế từ hai loại monome khác nhau, và các polyme được điều chế từ trên hai loại monome khác nhau.

Các thuật ngữ "hỗn hợp" hoặc "hỗn hợp polyme", khi được sử dụng trong phần mô tả, để chỉ hỗn hợp chất gồm hai hoặc nhiều polyme. Hỗn hợp như vậy có thể hoặc không thể trộn lẫn được. Hỗn hợp như vậy có thể hoặc không thể tách riêng pha được. Hỗn hợp như vậy có thể hoặc không thể chứa một hoặc nhiều cấu hình miền, khi được xác định từ quang phổ truyền điện tử.

Chế phẩm chất xúc tác theo sáng chế chứa chất tiền xúc tác Ziegler-Natta, chất đồng xúc tác và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA), mỗi chất này có thể được mô tả một cách chi tiết dưới đây. Chất tiền xúc tác Ziegler-Natta thông thường bất kỳ có thể được sử dụng trong chế phẩm chất xúc tác này như đã biết phổ biến trong lĩnh vực kỹ thuật này. Theo một phương án, chất tiền xúc tác Ziegler-Natta chứa hợp chất kim loại chuyển tiếp và hợp chất kim loại thuộc nhóm 2. Hợp chất kim loại chuyển tiếp này có thể là một phức chất rắn được dẫn xuất từ hợp chất kim loại chuyển tiếp, ví dụ, các titan-, zirconi -, crom- hoặc vanadi-hydrocarbyloxit, hydrocarbyl, halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Hợp chất kim loại chuyển tiếp có công thức chung TrX_x trong đó Tr là kim loại chuyển tiếp, X là halogen hoặc nhóm C_{1-10} hydrocarboxyl hoặc hydrocarbyl, và x là số nhóm X như vậy trong hợp chất kết hợp với hợp chất kim loại thuộc nhóm 2. Tr có thể

là kim loại thuộc nhóm 4, 5 hoặc 6. Theo một phương án, Tr là kim loại thuộc nhóm 4, như titan. X có thể là clorua, bromua, C_{1-4} alkoxit hoặc phenoxit, hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một phương án, X là clorua.

Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các hợp chất kim loại chuyển tiếp thích hợp có thể được sử dụng để tạo ra chất tiền xúc tác Ziegler-Natta gồm $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $TiBr_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Zr(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_5)_2Cl_2$, $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$, và $Ti(OC_2H_5)Cl_3$. Các hỗn hợp của các hợp chất kim loại chuyển tiếp này cũng có thể được sử dụng. Không có giới hạn về số lượng hợp chất kim loại chuyển tiếp miễn là ít nhất một hợp chất kim loại chuyển tiếp có mặt. Theo một phương án, hợp chất kim loại chuyển tiếp là hợp chất titan.

Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các hợp chất kim loại thuộc nhóm 2 thích hợp bao gồm các magie halogenua, các dialkoxymagie, các alkoxymagie halogenua, các magie oxyhalogenua, các dialkylmagie, magie oxit, magie hydroxit, và các carboxylat của magie. Theo một phương án, hợp chất kim loại thuộc nhóm 2 là magie điclورua.

Theo một phương án tiếp theo, chất tiền xúc tác Ziegler-Natta là hỗn hợp của các nhóm titan được mang trên hoặc nếu không thì được dẫn xuất từ các hợp chất magie. Các hợp chất magie thích hợp bao gồm magie clorua khan, các sản phẩm cộng magie clorua, các magie dialkoxit hoặc các aryloxit, hoặc các magie dialkoxit hoặc aryloxit được carboxyl hoá. Theo một phương án, hợp chất magie là magie đi(C_{1-4})alkoxit, như dietoxymagie.

Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các nhóm titan thích hợp bao gồm các titan alkoxit, các titan aryloxit, và/hoặc các titan halogenua. Các hợp chất được sử dụng để điều chế chất tiền xúc tác Ziegler-Natta bao gồm một hoặc nhiều magie-đi(C_{1-4})alkoxit, magie dihalogenua, magie alkoxyhalogenua, hoặc hỗn hợp của chúng và một hoặc nhiều titan tetra(C_{1-4}) alkoxit, titan tetrahalogenua, titan(C_{1-4})alkoxyhalogenua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Thành phần tiền chất có thể được sử dụng để điều chế chất tiền xúc tác Ziegler-Natta là như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thành phần tiền chất này có thể được điều chế bằng cách clo hoá hỗn hợp hợp chất magie, hợp chất titan đã nêu trên, hoặc hỗn hợp của chúng, và có thể bao gồm việc sử dụng một hoặc nhiều hợp chất, được gọi

là "các tác nhân xén" (clipping agent), chúng hỗ trợ cho việc tạo ra hoặc hoà tan các thành phần đặc biệt thông qua việc hoán vị rắn/rắn. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các tác nhân xén thích hợp bao gồm các trialkylborat, đặc biệt là triethylborat, các hợp chất phenol, đặc biệt là crezol, và các silan.

Theo một phương án, thành phần tiền chất là hỗn hợp các hợp chất magie/titan có công thức $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ trong đó R_e là nhóm hydrocacbon béo hoặc thơm có 1 tới 14 nguyên tử cacbon hoặc COR' trong đó R' là nhóm hydrocacbon béo hoặc thơm có từ 1 tới 14 nguyên tử cacbon; các nhóm OR_e là giống nhau hoặc khác nhau; X độc lập là clo, brom hoặc iot; d nằm trong khoảng từ 0,5 tới 56, hoặc nằm trong khoảng 2-4; hoặc bằng 3; f nằm trong khoảng 2-116, hoặc nằm trong khoảng 5-15; và g nằm trong khoảng 0,5-116, hoặc nằm trong khoảng 1-3, hoặc bằng 2. Tiền chất này có thể được điều chế bằng cách kết tủa có khống chế thông qua việc loại bỏ rượu ra khỏi hỗn hợp phản ứng được sử dụng trong việc điều chế nó. Theo một phương án, môi trường phản ứng bao gồm hỗn hợp của dịch lỏng thơm, đặc biệt là hợp chất thơm đã clo hóa, như clobenzen, cùng với alkanol, đặc biệt là etanol, và chất clo hóa vô cơ. Các chất clo hoá vô cơ thích hợp bao gồm các dẫn xuất clo của silic, nhôm và titan, cụ thể như titan tetrachlorua hoặc titan trichlorua, và titan tetrachlorua. Việc loại bỏ alkanol ra khỏi dung dịch được sử dụng trong quá trình clo hoá, dẫn đến sự kết tủa của tiền chất rắn, có hình thái học và diện tích bề mặt được mong muốn. Hơn nữa, các tiền chất thu được là đặc biệt đồng đều về kích cỡ hạt và khả năng chống vỡ vụn cũng như chống thoái biến của chất tiền xúc tác thu được.

Tiền chất này tiếp đó được chuyển hóa thành chất xúc tác rắn bởi phản ứng tiếp theo (halogen hoá) với hợp chất halogenua vô cơ, tốt hơn là hợp chất titan halogenua, và sự kết hợp của chất cho điện tử trong. Nếu chưa được đưa vào tiền chất với lượng thoả đáng, thì chất cho điện tử này có thể được bổ sung riêng rẽ trước khi, trong khi hoặc sau khi halogen hoá. Phương pháp này có thể được lặp lại một hoặc nhiều lần, tùy ý là với sự có mặt của các chất phụ gia bổ sung hoặc các chất hỗ trợ, và sản phẩm rắn cuối cùng được rửa bằng dung môi béo. Phương pháp bất kỳ để tạo ra, thu hồi và lưu giữ xúc tác siêu chọn lọc rắn là thích hợp để sử dụng theo sáng chế.

Một phương pháp thích hợp để halogen hoá tiền chất này là bởi phản ứng của tiền chất ở nhiệt độ cao với titan halogenua hoá trị bốn, tùy ý với sự có mặt của chất

pha loãng hydrocacbon hoặc halohydrocacbon. Titan halogenua hoá trị bốn được ưu tiên là titan tetraclorua. Dung môi hydrocacbon hoặc halohydrocacbon tùy chọn được sử dụng để sản xuất chất tiền xúc tác quá trình trùng hợp olefin tốt hơn là chứa tới 12 nguyên tử cacbon kể cả đầu mút, hoặc tới 9 nguyên tử cacbon kể cả đầu mút. Các hydrocacbon được lấy làm ví dụ bao gồm pentan, octan, benzen, toluen, xylen, các alkylbenzen khác, và đêxahyđronaphtalen. Các halohydrocacbon béo được lấy làm ví dụ bao gồm metylen clorua, metylen bromua, clorofom, cacbon tetraclorua, 1,2-đibrometan, 1,1,2-tricloetan, tricloxyclohexan, đicloflometan và tetraclooctan. Các halohydrocacbon thơm được lấy làm ví dụ bao gồm clobenzen, brombenzen, các điclobenzen và các clotoluen. Halohydrocacbon béo này có thể là hợp chất chứa ít nhất hai phần tử thay thế clorua như cacbon tetraclorua hoặc 1,1,2-tricloetan. Halohydrocacbon thơm này có thể là clobenzen hoặc o-clotoluen.

Việc halogen hoá có thể được lặp lại một hoặc nhiều lần, tùy ý đi kèm với việc rửa bằng chất lỏng trơ như hydrocacbon hoặc halohydrocacbon béo hoặc thơm giữa các lần halogen hoá và sau quá trình halogen hoá. Cũng tùy ý là một hoặc nhiều quá trình chiết bao gồm việc cho tiếp xúc với chất pha loãng lỏng trơ, đặc biệt là hydrocacbon hoặc halohydrocacbon béo hoặc thơm, đặc biệt là ở nhiệt độ cao lớn hơn 100°C, hoặc lớn hơn 110°C, có thể được sử dụng để loại bỏ các chất không bền, đặc biệt là $TiCl_4$.

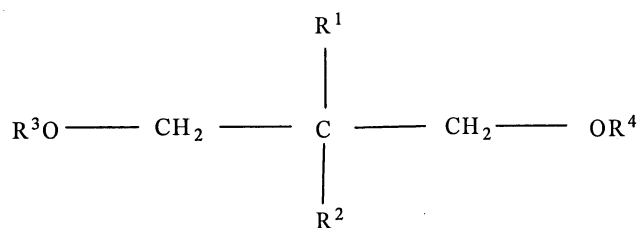
Theo một phương án, chất tiền xúc tác Ziegler-Natta bao gồm hợp phần chất xúc tác rắn được tạo ra bởi các bước (i) tạo huyền phù dialkoxymagie trong hydrocacbon hoặc halohydrocacbon thơm ở thể lỏng ở nhiệt độ thường, (ii) cho tiếp xúc dialkoxymagie với titan halogenua và tiếp theo là (iii) cho tiếp xúc thành phần thu được lần thứ hai với titan halogenua, và cho tiếp xúc dialkoxymagie với dieste của axit dicarboxylic thơm ở thời điểm nào đó trong khi xử lý bằng titan halogenua trong bước (ii).

Theo một phương án, chất tiền xúc tác Ziegler-Natta bao gồm hợp phần chất xúc tác rắn được tạo ra bởi các bước (i) tạo huyền phù hỗn hợp các hợp chất magie/titan có công thức $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ trong hydrocacbon hoặc halohydrocacbon thơm ở thể lỏng ở nhiệt độ thường, (ii) cho tiếp xúc dialkoxymagie với titan halogenua và tiếp theo là (iii) cho tiếp xúc thành phần thu được lần thứ hai với titan halogenua, và

cho tiếp xúc dialkoxymagie với dieste của axit dicarboxylic thơm ở thời điểm nào đó trong khi xử lý bằng titan halogenua ở bước (ii).

Chất tiền xúc tác Ziegler-Natta bao gồm chất cho điện tử trong. Chất cho điện tử trong tạo ra sự khống chế thô và định cỡ tinh thể chất xúc tác. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các chất cho điện tử trong thích hợp bao gồm các suxinat, các diete, các diol este, và các este của axit dicarboxylic thơm.

Theo một phương án, diete là hợp chất dialkyl di-ete và được thể hiện bằng công thức dưới đây,



trong đó từ R^1 tới R^4 độc lập với nhau là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có tới 20 nguyên tử cacbon, nó có thể tùy ý chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16 hoặc 17, và R^1 và R^2 có thể là nguyên tử hydro. Dialkylete này có thể là mạch thẳng hoặc có mạch nhánh, và có thể bao gồm một hoặc nhiều nhóm dưới đây: alkyl, xyclo béo, aryl, alkylaryl hoặc các nhóm arylalkyl có 1-18 nguyên tử cacbon, và hydro. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các hợp chất dialkyl diete thích hợp bao gồm đimetyl diete, dietyl diete, đibutyl diete, metyl etyl diete, metyl butyl diete, metyl xyclohexyl diete, 2,2-đimetyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-dietyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đi-n-butyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-điisobutyl-1,3-đimetoxypropan, 2-etyl-2-n-butyl-1,3-đimetoxypropan, 2-n-propyl-2-xyclopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đimetyl-1,3-đimetoxypropan và 2-n-propyl-2-xyclohexyl-1,3-đimetoxypropan, 2-(2-etylhexyl)-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-1,3-đimetoxypropan, 2-n-butyl-1,3-đimetoxypropan, 2-sec-butyl-1,3-đimetoxypropan, 2-xyclohexyl-1,3-đimetoxypropan, 2-phenyl-1,3-đimetoxypropan, 2-cumyl-1,3-đimetoxypropan, 2-(2-phenyletyl)-1,3-đimetoxypropan, 2-(2-xyclohexyletyl)-1,3-đimetoxypropan, 2-(p-clophenyl)-1,3-đimetoxypropan, 2-(diphenylmetyl)-1,3-đimetoxypropan, 2-(1-naphtyl)-1,3-đimetoxypropan, 2,2-flophenyl-1,3-đimetoxypropan, 2-(1-đexahydrônaphetyl)-1,3-đimetoxypropan, 2-(p-t-butylphenyl)-1,3-đimetoxypropan, 2,2-dixyclohexyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đi-n-propyl-1,3-đimetoxypropan, 2-metyl-2-n-propyl-1,3-đimetoxypropan, 2-metyl-2-

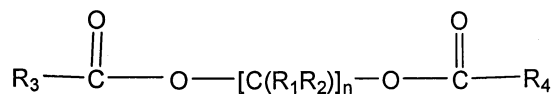
benzyl-1,3-đimetoxypropan, 2-metyl-2-etyl-1,3-đimetoxypropan, 2-metyl-2-n-propyl-1,3-đimetoxypropan, 2-metyl-2-phenyl-1,3-đimetoxypropan, 2-metyl-2-xyclohexyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-bis(p-clophenyl)-1,3-đimetoxypropan, 2,2-bis(2-xyclohexyletyl)-1,3-đimetoxypropan, 2-metyl-2-isobutyl-1,3-đimetoxypropan, 2-metyl-2-(2-etylhexyl)-1,3-đimetoxypropan, 2-metyl-2-isopropyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-điphenyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đibenzyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-bis(xyclohexylmetyl)-1,3-đimetoxypropan, 2,2-điisobutyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-điisobutyl-1,3-đibutoxypropan, 2-isobutyl-2-isopropyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đi-sec-butyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đi-tert-butyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đineopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2-phenyl-2-benzyl-1,3-đimetoxypropan, 2-xyclohexyl-2-xyclohexylmetyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-(3,7-đimetyl)octyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-điisopropyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-xyclohexylmetyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-điisopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-xyclohexyl-1,3-đimetoxypropan, 2-isopropyl-2-xyclopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2,2-đicylopentyl-1,3-đimetoxypropan, 2-n-heptyl-2-n-pentyl-1,3-đimetoxypropan, 9,9-bis(metoxymetyl)floren, và 1-etoxy-2-n-pentoxybenzen. Theo một phương án, chất cho điện tử trong là 1-etoxy-2-n-pentoxybenzen.

Theo một phương án, chất cho điện tử trong này là hợp chất suxinat. Hợp chất suxinat này có thể bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau đây: nhóm alkyl, alkenyl, xycloalkyl, aryl, arylalkyl hoặc alkylaryl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa các nguyên tử khác loại. Một hoặc nhiều cấu trúc vòng có thể được tạo thành qua một hoặc cả hai nguyên tử cacbon vị trí 2- và 3-. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các suxinat thích hợp bao gồm dietyl 2,3-bis(trimetylsilyl)suxinat, dietyl 2,2-sec-butyl-3-metylsuxinat, dietyl 2-(3,3,3-triflopropyl)-3-metylsuxinat, dietyl 2,3-bis(2-etylbutyl)suxinat, dietyl 2,3-đietyl-2-isopropylsuxinat, dietyl 2,3-điisopropyl-2-metylsuxinat, dietyl 2,3-đixyclohexyl-2-metylsuxinat, dietyl 2,3-đibenzylsuxinat, dietyl 2,3-điisopropylsuxinat, dietyl 2,3-bis(xyclohexylmetyl) suxinat, dietyl 2,3-đi-t-butylsuxinat, dietyl 2,3-điisobutylsuxinat, dietyl 2,3-đineopentylsuxinat, dietyl 2,3-điisopentylsuxinat, dietyl 2,3-đi(l-triflometyletyl) suxinat, dietyl 2,3-đi(9-fluorenyl)suxinat, dietyl 2-isopropyl-3-isobutylsuxinat, dietyl 2-t-butyl-3-

isopropylsuxinat, dietyl 2-isopropyl-3-xylohexylsuxinat, dietyl 2-isopentyl-3-xylohexylsuxinat, dietyl 2-xylohexyl-3-xylopentylsuxinat, dietyl 2,2,3,3-tetramethylsuxinat, dietyl 2,2,3,3-tetraethylsuxinat, dietyl 2,2,3,3-tetra-n-propylsuxinat, dietyl 2,3-dietyl-2,3-diisopropylsuxinat, diisobutyl 2,3-bis(trimethylsilyl)suxinat, diisobutyl 2-sec-butyl-3-methylsuxinat, diisobutyl 2-(3,3,3-triflopropyl)-3-methylsuxinat, diisobutyl 2,3-bis(2-etylbutyl)suxinat, diisobutyl 2,3-dietyl-2-isopropylsuxinat, diisobutyl 2,3-diisopropyl-2-methylsuxinat, diisobutyl 2,3-dixylohexyl-2-methylsuxinat, diisobutyl 2,3-dibenzylsuxinat, diisobutyl 2,3-diisopropylsuxinat, diisobutyl 2,3-bis(xylohexylmetyl)suxinat, diisobutyl 2,3-di-t-butylsuxinat, diisobutyl 2,3-diisobutylsuxinat, diisobutyl 2,3-dineopentylsuxinat, diisobutyl 2,3-diisopentylsuxinat, diisobutyl 2,3-di(1,1,1-triflo-2-propyl)suxinat, diisobutyl 2,3-n-propylsuxinat, diisobutyl 2,3-di(9-fluorenyl)suxinat, diisobutyl 2-isopropyl-3-isobutylsuxinat, diisobutyl 2-tert-butyl-3-isopropylsuxinat, diisobutyl 2-isopropyl-3-xylohexylsuxinat, diisobutyl 2-isopentyl-3-xylohexylsuxinat, diisobutyl 2-n-propyl-3(xylohexylmetyl)suxinat, diisobutyl 2-xylohexyl-3-xylopentylsuxinat, diisobutyl 2,2,3,3-tetramethylsuxinat, diisobutyl 2,2,3,3-tetraethylsuxinat, diisobutyl 2,2,3,3-tetra-n-propylsuxinat, diisobutyl 2,3-dietyl-2,3-diisopropylsuxinat, dineopentyl 2,3-bis(trimethylsilyl)suxinat, dineopentyl 2,2-di-sec-butyl-3-methylsuxinat, dineopentyl 2-(3,3,3-triflopropyl)-3-methylsuxinat, dineopentyl 2,3-bis (2-etylbutyl)suxinat, dineopentyl 2,3-dietyl-2-isopropylsuxinat, dineopentyl 2,3-diisopropyl-2-methylsuxinat, dineopentyl 2,3-dixylohexyl-2-methylsuxinat, dineopentyl 2,3-dibenzylsuxinat, dineopentyl 2,3-diisopropylsuxinat, dineopentyl 2,3-bis(xylohexylmetyl)suxinat, dineopentyl 2,3-di-t-butylsuxinat, dineopentyl 2,3-diisobutylsuxinat, dineopentyl 2,3-dineopentylsuxinat, dineopentyl 2,3-diisopentylsuxinat, dineopentyl 2,3-di(1,1,1-triflo-2-propyl)suxinat, dineopentyl 2,3-n-propylsuxinat, dineopentyl 2,3-di(9-fluorenyl)suxinat, dineopentyl 2-isopropyl-3-isobutylsuxinat, dineopentyl 2-tert-butyl-3-isopropylsuxinat, dineopentyl 2-isopropyl-3-xylohexylsuxinat, dineopentyl 2-isopentyl-3-xylohexylsuxinat, dineopentyl 2-n-propyl-3(xylohexylmetyl)suxinat, dineopentyl 2-xylohexyl-3-xylopentylsuxinat, dineopentyl 2,2,3,3-tetramethylsuxinat, dineopentyl 2,2,3,3-tetraethylsuxinat, dineopentyl 2,2,3,3-tetra-n-propylsuxinat, dineopentyl 2,3-dietyl-2,3-diisopropylsuxinat, dietyl 1,2-xylohexandicarboxylat, và

dietyl norbornene-2,3-đicarboxylat. Theo một phương án, chất cho điện tử trong là dietyl 2,3-điisopropylsuxinat.

Theo một phương án, chất cho điện tử trong này là diol este. Diol este này được thể hiện bằng công thức dưới đây,



trong đó từ R_1 tới R_4 độc lập với nhau là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có tới 20 nguyên tử cacbon, nó có thể tùy ý chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16 hoặc 17, và R_1 và R_2 có thể là nguyên tử hydro; n là một số nguyên nằm trong khoảng 1-6. Theo một phương án khác, R_3 và/hoặc R_4 là các nhóm phenyl hoặc phenyl được thế. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các hợp chất dialkyl diete thích hợp bao gồm 1,2-propylen-glycol đibenzoat, 1,2-propylen-glycol đi(p-clobenzoat), 1,2-propylen-glycol đi(m-clobenzoat), 1,2-propylen-glycol đi(p-brombenzoat), 1,2-propylen-glycol đi(o-brombenzoat), 1,2-propylen-glycol đi(p-metylbenzoat), 1,2-propylen-glycol đi(p-tert-butylbenzoat), 1,2-propylen-glycol đi(p-butylbenzoat), 2-metyl-1,2-propylen-glycol đibenzoat, 2-metyl-1,2-propylen-glycol đi(p-clobenzoat), 2-menthyl-1,2-propylen-glycol đi(m-clobenzoat), 2-metyl-1,2-propylen-glycol đi(p-brombenzoat), 2-metyl-1,2-propylen-glycol đi(o-brombenzoat), 2-metyl-1,2-propylen-glycol đi(p-metylbenzoat), 2-metyl-1,2-propylen-glycol đi(p-tert-butylbenzoat), 2-metyl-1,2-propylen-glycol đi(p-butylbenzoat), 1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2-metyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2-etyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2-n-propyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2-n-butyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2,2-đimetyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, (R)-1-phenyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, (S)-1-phenyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 1, 3-điphenyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2-metyl-1,3-điphenyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2,2-đimetyl-1,3-điphenyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2-etyl-1,3-đi(tert-butyl)-1, 3-propylen-glycol đibenzoat, 2-n-butyl-2-etyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2,2-đietyl-1, 3-propylen-glycol đibenzoat, 2-đimetoxy-metyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2-metyl-2-n-propyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2-isoamyl-2-isopropyl-1,3-propylen-glycol đibenzoat, 2-isoamyl-2-isopropyl-1,3-propylen-glycol đi(p-clobenzoat), 2-isoamyl-2-isopropyl-1,3-propylen-glycol đi(m-clobenzoat), 2-isoamyl-2-isopropyl-1 3-propylen-glycol đi(p-

metoxybenzoat), 2-isoamyl-2-isopropyl-1,3-propylen-glycol di(p-metylbenzoat), 2,2-diisobutyl-1,3-propylen-glycol dibenzoat, 1,3-diisopropyl-1,3-propylen-glycol di(4-n-butylbenzoat), 2-etyl-2-metyl-1,3-propylen-glycol dibenzoat, 2,2-dimetyl-1,3-propylen-glycol dibenzoat, 1,2-butylen-glycol dibenzoat, 2-metyl-1,3-butylen-glycol dibenzoat, 2,3-dimetyl-1,2-butylen-glycol dibenzoat, 2,3-dimetyl-1,2-butylen-glycol di(p-clobenzoat), 2,3,3-trimetyl-1,2-butylen-glycol dibenzoat, 2,3,3-trimetyl-1 3-butylen-glycol di(p-clobenzoat), 1,2-butylen-glycol di(p-clobenzoat), 2,3-butylen-glycol dibenzoat, 2,3-butylen-glycol di(o-brombenzoat), 2,3-butylen-glycol di(metylbenzoat), 2,3-butylen-glycol di(m-clobenzoat), 2-metyl-2,3-butylen-glycol dibenzoat, 2-metyl-2,3-butylen-glycol di(o-brombenzoat), 2-metyl-2,3-butylen-glycol di(metylbenzoat), 2-metyl-2,3-butylen-glycol di(m-clobenzoat), 2,3-dimetyl-2,3-butylen-glycol dibenzoat, 2,3-dimetyl-2,3-butylen-glycol di(o-brombenzoat), 2,3-dimetyl-2,3-butylen-glycol di(metylbenzoat), 2, 3-di metyl-2,3-butylen-glycol di(m-clobenzoat), 2-metyl-1-phenyl-1,3-butylen-glycol dibenzoat, 1,4-butylen-glycol dibenzoat, 2,3-diisopropyl-1 3-butylen-glycol dibenzoat, 2,3-dimetyl-1,4-butylen-glycol dibenzoat, 2,3-dietyl-1,4-butylen-glycol dibenzoat, 2,3-dibutyl-1,4-butylen-glycol dibenzoat, 4,4,4-triflo-1-(2-naphtyl)-1,3-butylen-glycol dibenzoat, 2,3-pentandiol dibenzoat, 2-metyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 3-metyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 4-metyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 2,3-dimetyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 2,4-dimetyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 3,4-dimetyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 4,4-dimetyl-2, 3-pentandiol dibenzoat, 2,3,4-trimetyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 2,4,4-trimetyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 3,4,4-trimetyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 2,3,4,4-tetrametyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 3-etyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 3-etyl-2-metyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 3-etyl-2,4-dimetyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 3-etyl-2,4,4-trimetyl-2,3-pentandiol dibenzoat, 2,4-pentandiol dibenzoat, 3-metyl-2,4-pentandiol dibenzoat, 3-etyl-2,4-pentandiol dibenzoat, 3-n-propyl-2,4-pentandiol dibenzoat, 3-n-butyl-2,4-pentandiol dibenzoat, 3,3-dimetyl-2,4-pentandiol dibenzoat, (2S,4S)-(+)-2,4-pentandiol dibenzoat, (2R,4R)-(+)-2,4-pentandiol dibenzoat, 2,4-pentandiol di(p-clobenzoat), 2,4-pentandiol di(m-clobenzoat), 2,4-pentandiol di(p-brombenzoat), 2,4-pentandiol di(o-brombenzoat), 2,4-pentandiol di(p-metylbenzoat), 2,4-pentandiol di(p-tert-butyl benzoat), 2,4-pentandiol di(p-n-butylbenzoat), 2-metyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 2-metyl-1,3-pentandiol di(p-

clobenzoat), 2-metyl-1,3-pentandiol di(p-metylbenzoat), 2-n-butyl-1,3-pentandiol di(p-metylbenzoat), 2-metyl-1,3-pentandiol di(p-tert-butylbenzoat), 2,2-dimetyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 2-etyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 2-n-butyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 2- alyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 2-metyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 2-etyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 2-n-propyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 2-n-butyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 1,3-pentandiol di(p-clobenzoat), 1,3-pentandiol di(m-clobenzoat), 1,3-pentandiol di(p-brombenzoat), 1,3-pentandiol di(o-brombenzoat), 1,3-pentandiol di(p-metylbenzoat), 1,3-pentandiol di(p-tert-butylbenzoat), 1,3-pentandiol di(p-n-butylbenzoat), 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol dibenzoat, 3-metyl-1-triflometyl-2,4-pentandiol dibenzoat, 2,4-pentandiol di(p-flometylbenzoat), 2,4-pentandiol di(2-furancarboxylat), 3-n-butyl-3-metyl-2,4-pentandiol dibenzoat, 2,2-dimetyl-1,5-pentandiol dibenzoat, 1,5-diphenyl-1,5-pentandiol dibenzoat, 2,3-hexandiol dibenzoat, 2-metyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3-metyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 4-metyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 5-metyl-2,3-hexandiol dibenzoat 2,3-dimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,4-dimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,5-dimetyl-2, 3-hexandiol dibenzoat, 3,4-dimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3,5-dimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 4,4-dimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 4,5-dimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 5,5-dimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,3,4-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,3,5-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,4,4-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,4,5-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,5,5-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3,4,4-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3,4,5-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3,5,5-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,3,4,4-tetrametyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,3,4,5-tetrametyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,3,5,5-tetrametyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3-etyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3-n-propyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3-isopropyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 4-etyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3-etyl-2-metyl-2, 3-hexandiol dibenzoat, 4-etyl-2-metyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2-metyl-3-n-propyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 4-etyl-3-metyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3,4-dietyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 4-etyl-3-n-propyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3-etyl-2,4-dimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3-etyl-2,5-dimetyl-2, 3-hexandiol dibenzoat, 3-etyl-2,4,4-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat 3-etyl-2,4,5-trimetyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,5-dimetyl-3-n-propyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,4,4-trimetyl-3-n-propyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,5,5-trimetyl-3-n-

propyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2,4,5-trimetyl-3-n-propyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 3,4-dietyl-2-metyl-2,3-hexandiol dibenzoat, 2-etyl-1,3-hexandiol dibenzoat, 2-n-propyl-1,3-hexandiol dibenzoat, 2-n-butyl-1,3-hexandiol dibenzoat, 4-etyl-1,3-hexandiol dibenzoat, 4-metyl-1, 3-hexandiol dibenzoat, 3-metyl-1,3-hexandiol dibenzoat, 3-etyl-1,3-hexandiol dibenzoat, 2,2,4,6,6-pentametyl-3,5-hexandiol dibenzoat, 2,5-hexandiol dibenzoat, 2,5-dimetyl-2,5-hexandiol dibenzoat, 2,5-dimetyl-hexa-3-yn-2,5-diol dibenzoat, hexa-3-yn-2,5-diol dibenzoat (T), hexa-3-yn-2,5-diol dibenzoat (S), hexa-3-yn-2,5-diol di(2-furancarboxylat), 3,4-di-n-butyl-1,6-hexandiol dibenzoat, 1,6-hexandiol dibenzoat, hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 2-metyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3-metyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 4-metyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 5-metyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 6-metyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3-etyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 4-etyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 5-etyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 6-etyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3-n-propyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 4-n-propyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 5-n-propyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 6-n-propyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3-n-butyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 4-n-butyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 5-n-butyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 6-n-butyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3,5-dimetyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3,5-dietyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3,5-di-n-propyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3,5-di-n-butyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3,3-dimetyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3,3-dietyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3,3-di-n-propyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3,3-di-n-butyl-hepta-6-en-2,4-diol dibenzoat, 3,5-heptandiol dibenzoat, 2-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 5-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 6-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3-etyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4-etyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 5-etyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3-n-butyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 2,3-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 2,4-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 2,5-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 2,6-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3,3-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4,4-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 6,6-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3,4-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3,5-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3,6-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4,5-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat,

4,6-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4,4-dimetyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 6,6-dimetyl-3, 5-heptandiol dibenzoat, 3-etyl-2-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4-etyl-2-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 5-etyl-2-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3-etyl-3-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4-etyl-3-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 5-etyl-3-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3-etyl-4-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4-etyl-4-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 5-etyl-4-metyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 2-metyl-3-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 2-metyl-4-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 2-metyl-5-n-propyl-3, 5-heptandiol dibenzoat, 3-metyl-3-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3-metyl-4-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 3-metyl-5-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4-metyl-3-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4-metyl-4-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 4-metyl-5-n-propyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 6-metyl-2,4-heptandiol di(p-clobenzoat), 6-metyl-2,4-heptandiol di(p-metylbenzoat), 6-metyl-2,4-heptandiol di(m-metyl benzoat), 3,6-dimetyl-2,4-heptandiol dibenzoat, 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandiol dibenzoat, 2,6-dimetyl-2,6-heptandiol dibenzoat, 4-metyl-3,5-octandiol dibenzoat, 4-etyl-3,5-octandiol dibenzoat, 4-n-propyl-3,5-octandiol dibenzoat, 5-n-propyl-3,5-octandiol dibenzoat, 4-n-butyl-3,5-octandiol dibenzoat, 4,4-dimetyl-3,5-octandiol dibenzoat, 4,4-dietyl-3,5-octandiol dibenzoat, 4,4-di-n-propyl-3,5-octandiol dibenzoat, 4-etyl-4-metyl-3, 5-octandiol dibenzoat, 3-phenyl-3,5-octandiol dibenzoat, 3-etyl-2-metyl-3,5-octandiol dibenzoat, 4-etyl-2-metyl-3,5-octandiol dibenzoat, 5-etyl-2-metyl-3,5-octandiol dibenzoat, 6-etyl-2-metyl-3,5-octandiol dibenzoat, 5-metyl-4,6-nonandiol dibenzoat, 5-etyl-4,6-nonandiol dibenzoat, 5-n-propyl-4,6-nonandiol dibenzoat, 5-n-butyl-4,6-nonandiol dibenzoat, 5,5-dimetyl-4,6-nonandiol dibenzoat, 5,5-dietyl-4,6-nonandiol dibenzoat, 5,5-di-n-propyl-4,6-nonandiol dibenzoat, 5,5-di-n-butyl-4, 6-nonandiol dibenzoat, 4-etyl-5-metyl-4,6-nonandiol dibenzoat, 5-phenyl-4,6-nonandiol dibenzoat, 4,6-nonandiol dibenzoat, 1,1-xylohexan dimetanol dibenzoat, 1,2-xylohexandiol dibenzoat, 1,3-xylohexandiol dibenzoat, 1,4-xylohexandiol dibenzoat, 1,1-bis(benzoyloxyetyl)xylohexan, 1,4-bis(benzoyloxyetyl)xylohexan, 1,1-bis(benzoyloxyetyl)-3-xylohexen, 9,9-bis(benzoyloxyetyl)flo, 9,9-bis((m-metoxibenzoyloxy)metyl)flo, 9,9-bis((m-clobenzoyloxy)metyl)flo, 9,9-bis((p-clobenzoyloxy)metyl)flo, 9,9-florendimetanol dibenzoat, 1,2-phenylen dibenzoat, 1,3-phenylen dibenzoat, 1,4-phenylen dibenzoat,

2,2'-biphenylen đibenzoat, bis(2-benzoyloxynaphtyl)metan, 1,2-xylendiol đibenzoat, 1,3-xylendiol đibenzoat, 1,4-xylendiol đibenzoat, 2,2'-biphenyđimethanol đibenzoat, 2,2'-binaphthyđimethanol đibenzoat, pentaerytritol tetrabenzoat 1,2,3-propantriol tribenzoat và sự kết hợp bất kỳ của các chất trên.

Theo một phương án, chất cho điện tử trong này là este của axit đicarboxylic thơm. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các este của axit đicarboxylic thơm thích hợp bao gồm các halogenua hoặc các anhydrit hoặc các dẫn xuất (poly)alkyl ete của chúng, đặc biệt là các C_{2-8} dialkyl este của axit phthalic hoặc terephthalic, phthaloyl diclorua, phthalic anhydrit, và các dẫn xuất C_{1-4} (poly)alkyl ete của chúng. Theo một phương án, chất cho điện tử trong là diisobutyl phthalat.

Chất tiền xúc tác Ziegler-Natta cũng có thể bao gồm chất mang trợ. Chất mang này có thể là chất rắn trợ không có tác động bất lợi tới tính năng xúc tác của hợp chất kim loại chuyển tiếp. Các ví dụ bao gồm các oxit kim loại, như oxit nhôm, và oxit kim loại, như oxit silic.

Các chất đồng xúc tác để sử dụng cùng với chất tiền xúc tác Ziegler-Natta nêu trên là thành phần chứa nhôm. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các thành phần chứa nhôm thích hợp bao gồm các hợp chất nhôm hữu cơ, như trialkylalumin, các hợp chất chứa dialkylalumin hydrua-, alkylalumin dihydrua-, dialkylalumin halogenua-, alkylaluminđihalogenua-, dialkylalumin alkoxit-, và alkylalumin dialkoxit chứa từ 1 tới 10, hoặc từ 1 tới 6 nguyên tử cacbon trong mỗi nhóm alkyl- hoặc alkoxit-. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất C_{1-4} trialkylalumin, như triethylalumin (TEA). Tỷ lệ mol giữa nhôm và titan là nằm trong khoảng từ 35:1 tới 50:1. Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa nhôm và titan là 45:1.

Chế phẩm chất xúc tác theo sáng chế còn chứa tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA). SCA là hỗn hợp của (i) một hoặc nhiều các tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA) và/hoặc (ii) một hoặc nhiều tác nhân xác định tính chọn lọc (SDA). Khi được sử dụng trong phần mô tả, thuật ngữ “tác nhân giới hạn hoạt tính” là thành phần mà nó làm giảm hoạt tính xúc tác khi nhiệt độ chất xúc tác vượt quá một nhiệt độ ngưỡng. Thuật ngữ “tác nhân xác định tính chọn lọc” là thành phần mà nó tạo ra sự khống chế tính chọn lọc.

Theo một phương án, SDA là hợp chất không chứa silan. Khi được sử dụng

trong phần mô tả, thuật ngữ “hợp chất không chứa silan” để chỉ phân tử hoặc hợp chất mà nó không bao gồm nguyên tử Si, hoặc nhóm Si-O, hoặc nhóm alkoxysilan. Nói cách khác, hợp chất không chứa silan khuyết, hoặc nếu không thì không có silicon và/hoặc alkoxysilan. Khi SCA chỉ là hợp chất không chứa silan và tỷ lệ giữa SDA và titan là 5-50:1, chế phẩm chất xúc tác tạo ra polyme trên cơ sở propylen (tức là, polyme polypropylen đồng nhất) cùng với xylen hoà tan hàm lượng nhỏ hơn khoảng 6% khối lượng.

Các thành phần silan có công thức chung $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ (I) thường được dùng trong hệ chất xúc tác Ziegler-Natta để cải thiện hiệu suất và tính chọn lọc lập thể. Điều ngạc nhiên đã phát hiện ra là trong các thành phần SCA tự dập này, các SDA cải thiện tính chọn lọc lập thể và hiệu suất và không cần có thành phần alkoxysilan (tức là, SCA không chứa silic). Điều phát hiện này có lợi là tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác và hiệu suất xúc tác không giới hạn tới sự kết hợp của hợp chất trên cơ sở silan trong chế phẩm chất xúc tác tự dập.

Theo một phương án, hợp chất không chứa silan có thể có hợp chất diete, hợp chất suxinat, hoặc thành phần piperidin. Hợp chất diete có thể là dialkyl diete bất kỳ nêu trên. Cả chất cho điện tử trong lần SCA có thể chứa hợp chất diete, hợp chất diete này là giống nhau hoặc khác nhau. Theo một phương án, hợp chất không chứa silan là 2,2-diisobutyl-1,3-dimetoxypentan.

Theo một phương án, hợp chất không chứa silan có thể có hợp chất suxinat. Hợp chất suxinat có thể là suxinat bất kỳ như đã đề cập ở trên. Cả chất cho điện tử trong lần SCA có thể chứa hợp chất suxinat, hợp chất suxinat này là giống nhau hoặc khác nhau. Ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về hợp chất suxinat thích hợp là hợp chất không chứa silan là dietyl 2,3-diisopropylsuxinat.

Theo một phương án, hợp chất không chứa silan có thể có thành phần piperidin. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các hợp chất piperidin thích hợp bao gồm các piperidin được thế ở vị trí 2, 6 như 2,6-dimethylpiperidin và 2,2,6,6-tetramethylpiperidin và các piperidin được thế ở vị trí 2, 5. Theo một phương án tiếp theo, hợp chất piperidin là 2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

SCA cũng bao gồm ALA. ALA có thể là este của axit carboxylic thơm, este của axit béo, hoặc hợp chất không chứa este. Theo một phương án, ALA có thể là axit

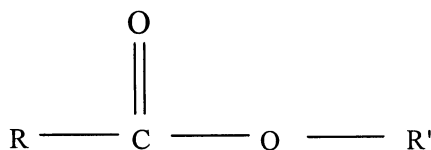
carboxylic thơm hoặc dẫn xuất của nó, este béo, hoặc hợp chất không chứa este. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các axit carboxylic thơm thích hợp bao gồm các este C_{1-10} alkyl hoặc xycloalkyl của các axit monocarboxylic. Các dẫn xuất được thể thích hợp của nó bao gồm các hợp chất được thể cả trên (các) vòng thơm lẫn trên nhóm este bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16 hoặc 17, đặc biệt là oxy. Các ví dụ về các phần tử thay thế như vậy bao gồm các nhóm (poly)alkylete, xycloalkylete, arylete, aralkylete, alkylthioete, arylthioete, đialkylamin, diarylamin, điaralkylamin, và trialkylsilan. Este của axit carboxylic thơm có thể là C_{1-20} hydrocarbylete của axit benzoic trong đó nhóm hydrocarbylete là chưa được thể hoặc được thể bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, 16 hoặc 17 và các dẫn xuất C_{1-20} (poly)hydrocarbylete của nó, hoặc các C_{1-4} alkyl benzoat và các dẫn xuất đã alkyl hoá vòng có từ 1 tới 4 nguyên tử cacbon của nó, hoặc metyl benzoat, etyl benzoat, propyl benzoat, metyl p-metoxybenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-metoxybenzoat, và etyl p-etoxibenzoat. Theo một phương án, axit monocarboxylic thơm là etyl p-etoxibenzoat.

Theo một phương án, ALA là este của axit béo. Este của axit béo này có thể là este của axit béo, có thể là este của axit béo có 4 tới 30 nguyên tử cacbon, có thể là a mono- hoặc poly- (hai hoặc hơn) este, có thể mạch thẳng hoặc có mạch nhánh, có thể là no hoặc không no, và sự kết hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo có 4 tới 30 nguyên tử cacbon cũng có thể được thể bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa nguyên tử khác loại thuộc nhóm 14, 15, hoặc 16 hoặc 17. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về este của axit béo có 4 tới 30 nguyên tử cacbon thích hợp bao gồm các C_{1-20} alkyl este của các axit C_{4-30} monocarboxylic béo, các C_{1-20} alkyl este của axit C_{8-20} monocarboxylic béo, các C_{1-4} alkyl mono- và đi-este của các axit C_{4-20} monocarboxylic và dicarboxylic béo, các C_{1-4} alkyl este của các axit C_{8-20} monocarboxylic và axit dicarboxylic béo, và các dẫn xuất C_{4-20} alkyl mono- hoặc polycarboxylat của các C_{2-100} (poly)glycol hoặc C_{2-100} (poly)glycol ete. Theo một phương án tiếp theo, C_4 - C_{30} este béo có thể là isopropyl myristat, và/hoặc di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án ALA là este của poly(alken glycol). Các ví dụ không giới

hạn phạm vi của sáng chế về các este của poly(alken glycol) thích hợp bao gồm các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-axetat; các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-myristat; các este của axit béo như các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-laurat; các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-oleat; glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri-este của các axit C₂₋₄₀ carboxylic béo; các poly(etylen glycol) este; glyxerit của các axit linoleic, oleic, palmitic và stearic, và hỗn hợp của chúng; và sự kết hợp bất kỳ của các chất trên. Theo một phương án khác, este của axit béo là este của axit béo đầu dừa là thương phẩm S-191 có bán của hãng Chem Service, Inc., West Chester, PA.

Theo một phương án ALA là hợp chất không chứa este. Khi được sử dụng trong phần mô tả, thuật ngữ “hợp chất không chứa este” để chỉ phân tử hoặc hợp chất mà nó không có nhóm chức este. Nói theo cách khác, thuật ngữ “hợp chất không chứa este” là không chứa nhóm chức dưới đây.



Theo một phương án, hợp chất không chứa este có thể là thành phần dialkyl diete. Thành phần dialkyl diete có thể là bất kỳ trong số các hợp chất dialkyl ete nêu trên. Theo một phương án, ALA là 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan (ALA).

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác được đề xuất. Chế phẩm chất xúc tác này chứa một hoặc nhiều chất tiền xúc tác Ziegler-Natta có một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong, một hoặc nhiều chất đồng xúc tác chứa nhôm và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA). Chất cho điện tử trong có thể là chất cho điện tử trong bất kỳ như được đề cập trong phần mô tả. SCA là hỗn hợp của este của axit carboxylic (ALA) và hợp chất không chứa silan (SDA). Chế phẩm chất xúc tác này có khả năng tự dập.

SCA có thể bao gồm este của axit carboxylic bất kỳ và một hoặc nhiều hợp chất không chứa silan như đã đề cập ở trên. Este của axit carboxylic có thể là etyl-p-etoxybenzoat. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về SCA thích hợp chứa este của axit carboxylic và hợp chất không chứa silan bao gồm etyl p-etoxy benzoat và 2,2,6,6-tetramethylpiperidin; este béo (như este của axit béo) và dietyl 2,3-

điisopropylsuxinat; và este béo (như este của axit béo) và 2,2-điisobutyl-1,3-dimetoxypentan.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác khác được đề xuất. Chế phẩm chất xúc tác này chứa một hoặc nhiều chất tiền xúc tác Ziegler-Natta chứa một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong, một hoặc nhiều chất đồng xúc tác chứa nhôm và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA). Chất cho điện tử trong có thể là chất cho điện tử trong bất kỳ như đã được nêu trong phần mô tả. SCA là hỗn hợp của hợp chất không chứa este (ALA) và hợp chất không chứa silan (SDA). Chế phẩm chất xúc tác này có khả năng tự dập.

SCA có thể bao gồm hợp chất không chứa este bất kỳ và một hoặc nhiều hợp chất không chứa silan như đã đề cập ở trên. Theo một phương án, hợp chất không chứa este là hợp chất diete. Ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về hợp chất không chứa este thích hợp là 2,2-điisobutyl-1,3-dimetoxypentan. Theo một phương án tiếp theo, SCA là hỗn hợp của 2,2,6,6-tetrametylpiperidin và 2,2-điisobutyl-1,3-dimetoxypentan.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác khác được đề xuất. Chế phẩm chất xúc tác này chứa một hoặc nhiều chất tiền xúc tác Ziegler-Natta có một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong, một hoặc nhiều chất đồng xúc tác chứa nhôm và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA). Chất cho điện tử trong có thể là chất cho điện tử trong bất kỳ như đã được nêu trong phần mô tả. SCA là hỗn hợp của SDA thứ nhất và SDA thứ hai. Chế phẩm chất xúc tác có thể tùy ý chứa ALA. Chế phẩm chất xúc tác này có khả năng tự dập.

Theo một phương án, SDA thứ nhất và SDA thứ hai lần lượt là hợp chất không chứa silan thứ nhất và hợp chất không chứa silan thứ hai. Hợp chất không chứa silan thứ nhất và hợp chất không chứa silan thứ hai có thể là sự kết hợp bất kỳ của các hợp chất không chứa silan khác nhau như đã được nêu trong phần mô tả. Theo một phương án, hợp chất không chứa silan thứ nhất là 2,2,6,6-tetrametylpiperidin và hợp chất không chứa silan thứ hai là diethyl 2,3-điisopropylsuxinat hoặc là 2,2-điisobutyl-1,3-dimetoxypentan.

Theo một phương án, SCA bao gồm ALA. ALA có thể là tác nhân giới hạn hoạt tính bất kỳ như đã được nêu trong phần mô tả. ALA có thể là giống nhau hoặc khác

nhau về hợp chất không chứa silan thứ nhất và/hoặc hợp chất không chứa silan thứ hai. Theo một phương án, ALA là este của axit carboxylic thơm như etyl p-etoxybenzoat.

Theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, tỷ lệ mol giữa nhôm và tổng SCA có thể nằm trong khoảng từ 0,5:1 tới 4:1 (hoặc giá trị bất kỳ nằm trong khoảng này), hoặc nằm trong khoảng từ 1:1 tới 3:1, hoặc nằm trong khoảng từ 2:1 tới 3:1 hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 2,5:1. Khi được sử dụng trong phần mô tả, các thuật ngữ “SCA” hoặc “tổng SCA” là để chỉ lượng kết hợp của ALA (nếu có mặt) và SDA có mặt trong chế phẩm chất xúc tác. Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa nhôm và tổng SCA là 3:1.

Ngạc nhiên phát hiện ra rằng việc khống chế tỷ lệ mol giữa nhôm và SCA nằm trong khoảng từ 0,5:1 tới 4:1 sẽ có lợi để thu được hệ chất xúc tác có hiệu suất cao, cùng với tính dễ vận hành mỹ mãn và có khả năng tự dập. Khi được sử dụng trong phần mô tả, chất xúc tác “tự dập” là để chỉ chất xúc tác mà nó thể hiện hoạt tính giảm ở nhiệt độ lớn hơn khoảng 100°C. Ngoài ra, theo tiêu chuẩn thực tế, nếu quy trình trùng hợp, đặc biệt là quy trình trùng hợp pha khí, kiểu tầng sôi, thực hiện ở các điều kiện quy trình thông thường có khả năng bị ngắt và dẫn đến sự sụp đổ của tầng sôi mà không gây các hậu quả bất lợi tới sự kết tụ của các hạt polyme, thì chế phẩm chất xúc tác được xem là “tự dập.”

Một số đo được quy chuẩn của hoạt tính quá trình trùng hợp ở nhiệt độ cao để sử dụng ở đây, là các hoạt tính xúc tác được điều chỉnh để bù đắp cho các nồng độ monome khác nhau do nhiệt độ. Ví dụ, khi các điều kiện trùng hợp pha lỏng (huyền phù đặc hoặc dung dịch) được sử dụng, thì hệ số điều chỉnh do độ tan propylen bị giảm trong hỗn hợp phản ứng này ở nhiệt độ được xét đến. Tức là, hoạt tính xúc tác đã "quy chuẩn" để bù đắp cho độ tan bị giảm so với nhiệt độ thấp hơn, đặc biệt là chuẩn 67°C. Hoạt tính đã "quy chuẩn" ở nhiệt độ T, hoặc A_T, được xác định là hoạt tính đo được hoặc (trọng lượng polyme/trọng lượng chất xúc tác/giờ) ở nhiệt độ T, nhân với hệ số điều chỉnh nồng độ, [P(67)]/[P(T)], trong đó [P(67)] là nồng độ propylen ở 67°C và [P(T)] là nồng độ propylen ở nhiệt độ T. Công thức để tính hoạt tính tiêu chuẩn là như sau.

$$\text{Hoạt tính tiêu chuẩn (A)} = \frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times \text{Hoạt tính (T)}$$

Trong công thức này, hoạt tính ở nhiệt độ T được nhân với tỷ số giữa nồng độ

propylen ở 67°C và nồng độ propylen ở nhiệt độ T . Hoạt tính đã chuẩn hoá thu được (A), được điều chỉnh đối với sự giảm nồng độ propylen cùng với sự tăng nhiệt độ, có thể được sử dụng cho việc so sánh các hoạt tính xúc tác dưới sự thay đổi các điều kiện nhiệt độ. Các hệ số điều chỉnh được liệt kê dưới đây đối với các điều kiện dùng trong quá trình trùng hợp pha lỏng.

67°C	85°C	100°C	115°C	130°C	145°C
1,00	1,42	1,93	2,39	2,98	3,70

Hệ số điều chỉnh này với giả định rằng hoạt tính quá trình trùng hợp gia tăng tuyến tính theo nồng độ propylen trong các điều kiện được sử dụng. Hệ số điều chỉnh này là phụ thuộc vào dung môi hoặc chất pha loãng được sử dụng. Ví dụ, các hệ số điều chỉnh đã liệt kê ở trên là đối với hỗn hợp hydrocacbon béo có từ 6 tới 10 nguyên tử cacbon thông thường (IsoparTM E, có bán của hãng Exxon Chemical Company). Dưới các điều kiện trùng hợp pha khí, độ tan monome thường không phải là yếu tố quyết định và hoạt tính nói chung không được điều chỉnh theo sự thay đổi nhiệt độ. Tức là, hoạt tính và hoạt tính tiêu chuẩn là như nhau.

Thuật ngữ "hệ số hoạt tính tiêu chuẩn" được xác định là A_T/A_{67} , trong đó A_T là hoạt tính ở nhiệt độ T và A_{67} là hoạt tính ở 67°C . Trị số này có thể được sử dụng như một chỉ báo về sự thay đổi hoạt tính phụ thuộc vào sự thay đổi nhiệt độ. Ví dụ, hệ số A_{100}/A_{67} bằng 0,30 thể hiện rằng hoạt tính xúc tác ở 100°C chỉ bằng 30 phần trăm hoạt tính xúc tác ở 67°C . Đã phát hiện ra rằng ở 100°C , hệ số A_{100}/A_{67} bằng 35% hoặc thấp hơn thu được hệ chất xúc tác là hệ tự dập.

Mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, song tin chắc rằng tỷ lệ Al/SCA nằm trong khoảng từ 0,5:1 tới 4:1 tạo ra lượng nhôm đủ để chịu được phản ứng trùng hợp ở nhiệt độ trùng hợp thông thường. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao (do sự chênh lệch nhiệt độ hoặc sự thay đổi quy trình chẳng hạn), thì nhiều nhôm hơn phản ứng với các thành phần xúc tác khác. Điều này dẫn đến sự thiếu hụt nhôm làm chậm phản ứng trùng hợp. Sự thiếu hụt nhôm gây ra sự suy giảm tương ứng về chỉ số chất cho điện tử đã được tạo phức với nhôm. Các cặp điện tử tự do của các chất cho không tạo phức gây độc cho hệ chất xúc tác, tức là phản ứng tự dập. Theo phương án bất kỳ trong số các phương án nêu trên, SCA có thể chứa ALA với lượng nằm trong khoảng từ 60%mol tới 95%mol và SLA (hoặc hợp chất không chứa silan) với lượng nằm trong khoảng từ 5%mol tới 40%mol.

Tỷ lệ mol giữa nhôm và SDA có thể nằm trong khoảng từ 150:1 tới 1,25:1 (hoặc giá trị bất kỳ nằm trong khoảng này), hoặc nằm trong khoảng từ 80:1 tới 1,5:1, hoặc nằm trong khoảng từ 40:1 tới 1,67:1, hoặc nằm trong khoảng từ 20:1 tới 2,5:1, hoặc nằm trong khoảng từ 13:1 tới 5:1.

Tỷ lệ mol giữa nhôm và ALA có thể nằm trong khoảng từ 20:1 tới 0,5:1 (hoặc giá trị bất kỳ nằm trong khoảng này), hoặc nằm trong khoảng từ 6,7:1 tới 0,5:1, hoặc nằm trong khoảng từ 5,7:1 tới 0,52:1, hoặc nằm trong khoảng từ 5:1 tới 0,62:1, hoặc nằm trong khoảng từ 4,4:1 tới 0,71:1, hoặc nằm trong khoảng từ 5,3:1 tới 0,5:1. Tỷ lệ mol giữa SCA và titan có thể là nằm trong khoảng từ 5:1 tới 100:1. Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa SCA và titan là 30:1.

Theo một phương án, chế phẩm chất xúc tác khác được đề xuất. Chế phẩm chất xúc tác này chứa một hoặc nhiều chất tiền xúc tác Ziegler-Natta chứa một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong, một hoặc nhiều chất đồng xúc tác chứa nhôm và tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA). Chất cho điện tử trong có thể là chất cho điện tử trong bất kỳ như đã được nêu trong phần mô tả. SCA là hỗn hợp của SDA là hợp chất không chứa silan và ALA là este của poly(alken glycol). Chế phẩm chất xúc tác này có khả năng tự dập.

Este của poly(alken glycol) có thể là este của poly(alken glycol) bất kỳ đã bộc lộ trong phần mô tả. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các este của poly(alken glycol) thích hợp bao gồm các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc diacetat; các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-myristat; các este của axit béo như các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-laurat; các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-oleat; glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri-este của axit C₂₋₄₀ carboxylic béo; các poly(etylen glycol) este; glyxerit của các axit linoleic, oleic, palmitic và stearic, và hỗn hợp của chúng; và sự kết hợp bất kỳ của các chất trên. Este của poly(alken glycol) có thể là hỗn hợp của các este của axit béo. Theo một phương án, este của axit béo là este của axit béo dầu dừa có bán sẵn dưới tên S-191 của hãng Chem Service, Inc., West Chester, PA.

Hợp chất không chứa silan có thể là hợp chất không chứa silan bất kỳ đã được nêu trong phần mô tả. Ví dụ, hợp chất không chứa silan này có thể là hợp chất diete, hợp chất suxinat, và/hoặc thành phần piperidin bất kỳ như đã đề cập ở trên.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa nhôm và tổng SCA có trong chế phẩm chất xúc tác nằm trong khoảng từ 100:1 tới 0,5:1, hoặc nằm trong khoảng từ 50:1 tới 0,75:1, hoặc nằm trong khoảng từ 20:1 tới 5:1, hoặc nằm trong khoảng từ 18:1 tới 15:1.

Theo một phương án, este của poly(alken glycol) là este của axit béo và hợp chất không chứa silan SDA là hợp chất diete. Hợp chất diete này có thể là 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan.

Theo một phương án, este của poly(alken glycol) là este của axit béo và hợp chất không chứa silan SDA là hợp chất suxinat. Hợp chất suxinat này có thể là dietyl 2,3-diisopropylsuxinat.

Theo một phương án, este của poly(alken glycol) là este của axit béo và thành phần không silan SDA là thành phần piperidin. Thành phần piperidin này có thể là 2,2,6,6-tetrametylpiperidin.

Hệ chất xúc tác này cũng tạo ra thành phần polypropylen có độ cứng cao, tốc độ dòng nóng chảy cao, và tính đẳng cấu cao (tức là, ít xylen hoà tan). Mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, song tin chắc rằng tỷ lệ mol giữa nhôm và SCA dẫn đến việc chế phẩm chất xúc tác tái tạo tính chất tự dập của các chất xúc tác thể hệ thứ ba sử dụng các este của axit benzoic làm các chất cho điện tử. Tuy nhiên, các este của axit benzoic, như ethyl p-etoxybenzoat (PEEB), lại gây ra mùi vị khó chịu cho các polyme thu được như polypropylen. Trong khi sử dụng chất xúc tác thể hệ thứ tư mà nó có thể chứa chất cho điện tử phthalat, thì chế phẩm chất xúc tác này có thể có hoặc có thể không chứa este của axit benzoic. Các phương án về các chế phẩm chất xúc tác không có este của axit benzoic có thể tương ứng với việc tạo ra polypropylen không mùi. Nói theo cách khác, hệ chất xúc tác này tái tạo các hệ chất xúc tác trên cơ sở PEEB tạo ra thành phần polypropylen không mùi. Ngoài ra, chế phẩm chất xúc tác này đáp ứng hoặc thừa khả năng đáp ứng hoạt tính của các chất xúc tác thể hệ thứ tư, và nói chung, thừa khả năng đáp ứng hoạt tính của các chất xúc tác thể hệ thứ ba.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp được đề cập. Quy trình trùng hợp này bao gồm bước cho propylen tiếp xúc với chế phẩm chất xúc tác trong thiết bị phản ứng trùng hợp. Chế phẩm chất xúc tác có thể là bất kỳ trong số các chế phẩm chất xúc tác đã nêu trên. Quy trình này bao gồm việc duy trì tỷ lệ mol giữa nhôm và tổng SCA nằm trong khoảng từ 0,5:1 tới 4:1. Nói theo cách khác, tỷ lệ giữa nhôm và tổng SCA được

điều chỉnh trong toàn bộ quy trình trùng hợp để giữ hoặc khống chế tỷ lệ này nằm trong khoảng từ 0,5:1 tới 4:1, hoặc nằm trong khoảng từ 1:1 tới 3:1, hoặc 3:1. Quy trình trùng hợp này còn bao gồm bước tạo ra polyme chứa propylen.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp này cũng có thể bao gồm bước duy trì, điều chỉnh, hoặc nói cách khác là khống chế tỷ lệ giữa nhôm và titan ở mức khoảng 45:1. Do vậy, tỷ lệ giữa nhôm và SCA được khống chế bởi việc điều chỉnh các lượng thành phần SCA được đưa vào phản ứng trong khi duy trì nhôm với một lượng không đổi.

Propylen chứa polyme được tạo thành bởi quy trình trùng hợp này có thể là polyme polypropylen đồng nhất hoặc copolyme của propylen và một hoặc nhiều comonome. Comonome có thể là anpha-olefin có từ 2 tới 12 nguyên tử cacbon. Các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế về các comonome thích hợp bao gồm etylen, 1-buten, 1-hexen, 4-metyl penten, 1-hepten, và 1-octen. Do đó, thành phần polypropylen có thể là homopolyme polypropylen hoặc polyme có monome propylen và một hoặc nhiều comonome. Theo một phương án, propylen chứa polyme có xylen hoà tan một lượng nằm trong khoảng từ 0,5% tới 6,0% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 2,0% tới 5,0% khối lượng.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp này bao gồm bước dập tắt, bằng chế phẩm chất xúc tác, phản ứng hoặc quy trình trùng khi nhiệt độ trong thiết bị phản ứng trùng hợp lớn hơn khoảng 100°C.

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. Quy trình trùng hợp pha khí thích hợp bao gồm việc áp dụng chế độ ngưng tụ cũng như chế độ siêu ngưng tụ trong đó các thành phần khí bao gồm các hợp chất có điểm sôi thấp trở được phun vào trong thiết bị phản ứng ở dạng lỏng nhằm mục đích loại bỏ nhiệt. Khi nhiều thiết bị phản ứng được sử dụng, thì điều được mong muốn nếu chúng vận hành theo dãy, tức là dòng tháo từ thiết bị phản ứng thứ nhất được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai và monome bổ sung hoặc monome khác được bổ sung để tiếp tục trùng hợp. Các thành phần xúc tác hoặc chất xúc tác bổ sung (tức là chất tiền xúc tác hoặc chất đồng xúc tác) có thể được bổ sung, cũng như các lượng bổ sung của hỗn hợp SCA, hỗn hợp SCA khác, hoặc các alkoxysilan riêng biệt và/hoặc một hoặc nhiều tác nhân giới hạn hoạt tính.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp này được thực hiện trong hai thiết bị phản ứng trong đó hai olefin, như propylen và etylen, được cho tiếp xúc để điều chế copolyme chịu va đập. Polypropylen được điều chế trong thiết bị phản ứng thứ nhất và copolyme của etylen và propylen được điều chế trong thiết bị phản ứng thứ hai với sự có mặt của polypropylen từ thiết bị phản ứng thứ nhất. Không phụ thuộc vào phương pháp trùng hợp được áp dụng, cần hiểu rằng SCA, chất tiền xúc tác, và/hoặc chất đồng xúc tác của nó có thể được cho tiếp xúc khi không có mặt các thành phần trùng hợp khác, đặc biệt là monome, trước khi bổ sung vào thiết bị phản ứng. Theo một phương án, các quy trình trùng hợp kép nêu trên là các quy trình trùng hợp dung dịch.

Nhiệt độ của thiết bị phản ứng trùng hợp nằm trong khoảng từ 40 tới 130°C hoặc nằm trong khoảng từ 60 tới 100°C, hoặc nằm trong khoảng từ 65°C tới 80°C. Nhiệt độ nêu trên là nhiệt độ trung bình của hỗn hợp phản ứng được đo ở các thành của thiết bị phản ứng. Các vùng tách biệt của thiết bị phản ứng có thể có thể có nhiệt độ được khoan vùng bằng kinh nghiệm vượt quá các giới hạn nêu trên.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để minh họa sáng chế, các ví dụ không nhằm giới hạn được mô tả dưới đây.

(1) Hỗn hợp xúc tác

A: Chất xúc tác thương phẩm SHACTM 320 chứa 2,59% khối lượng của Ti.

B: (1) 12,00g tiền chất MagTi được cho tiếp xúc với 175mL dung dịch TiCl₄ trong MCB (1:1 thể tích: thể tích) và sau đó là 2,60mL DiBP. Hỗn hợp này được đun nóng lên 115°C và được duy trì ở nhiệt độ này trong 60 phút, tiếp đó là lọc để loại bỏ dung môi. (2) 175mL dung dịch TiCl₄ trong MCB (1:1 thể tích: thể tích) được bổ sung vào chất rắn này, hỗn hợp này được duy trì ở 115°C trong 30 phút và sau đó được lọc. Quy trình này được lặp lại một lần. (3) Chất rắn thu được được rửa bằng 200mL isooctan ở 25°C trong 3 lần, tiếp đó lọc. Sau đó, chất rắn này được làm khô bằng dòng N₂. Việc phân tích bằng sự phát huỳnh quang tia X đã cho thấy chất xúc tác rắn này chứa 3,35% khối lượng Ti.

C: (1) 12,00g tiền chất MagTi được cho tiếp xúc với 175mL dung dịch TiCl₄ trong MCB (1:1 thể tích: thể tích) và sau đó là 4,80mL 1-etoxy-2-n-pentoxybenzen (EPB). Hỗn hợp này được đun nóng lên 110°C và được duy trì ở nhiệt độ này trong 60 phút tiếp đó là lọc để loại bỏ dung môi. Quy trình này được lặp lại hai lần. (2) Chất rắn

thu được được rửa bằng 200mL isooctan ở 25°C trong 3 lần, tiếp đó lọc. Sau đó, chất rắn này được làm khô bằng dòng N₂. Phép phân tích bằng sự phát huỳnh quang tia X đã cho thấy chất xúc tác rắn này chứa 4,45% khối lượng Ti.

D: (1) 12,00g tiền chất MagTi được cho tiếp xúc với 175mL dung dịch TiCl₄ trong MCB (1:1 thể tích:thể tích) và sau đó là 2,48mL dietyl 2,3-diisopropylsuxinat (DEDiPS). Hỗn hợp này được đun nóng lên 115°C và được duy trì ở nhiệt độ này trong 60 phút, tiếp đó là lọc để loại bỏ dung môi. (2) 175mL dung dịch TiCl₄ trong MCB (1:1 thể tích: thể tích) được bổ sung vào chất rắn này, hỗn hợp này được duy trì ở 115°C trong 30 phút và sau đó được lọc. Quy trình này được lặp lại một lần. (3). Chất rắn thu được được rửa bằng 200mL isooctan ở 25°C trong 3 lần, tiếp đó lọc. Sau đó, chất rắn này được làm khô bằng dòng N₂. Phép phân tích bằng sự phát huỳnh quang tia X đã cho thấy chất xúc tác rắn này chứa 3,75% khối lượng Ti.

(2) Phản ứng trùng hợp

Phản ứng trùng hợp được thực hiện trong các thiết bị phản ứng trùng hợp kiểu song song (được sản xuất bởi công ty Symyx)

Cỡ hạt của bột chất xúc tác được giảm xuống bằng cách khuấy chất xúc tác rắn bằng thanh từ trong 30-45 phút. Sau đó, huyền phù đặc của chất xúc tác được điều chế trong toluen. Nồng độ của huyền phù đặc này và mức nạp cho mỗi chất xúc tác được liệt kê ở dưới đây.

Chất xúc tác	Ti (% khối lượng)	Nồng độ huyền phù đặc (µg/mL)	Mức nạp (µg/thiết bị phản ứng)
A	2,59	247	68,0
B	3,35	191	52,5
C	4,45	144	39,5
D	3,75	170	46,9

Tất cả các SCA và ALA được pha loãng tới mức 0,005M trong Isopar ETM, trừ S-191 là được hòa tan trong toluen trước khi phun vào trong các PPR. TEA1 được điều chế trong Isopar ETM và được sử dụng ở dạng dung dịch 0,02 hoặc 0,1M.

Các thiết bị phản ứng PPR đã làm sạch được gia nhiệt lên 50°C, dung môi cấu thành TEA1 và Isopar ETM được bổ sung vào mỗi thiết bị phản ứng, tiếp đó là bổ sung H₂ tới áp suất đã thiết lập là 5psi (34,5KPa). Các thiết bị phản ứng được gia nhiệt lên nhiệt độ đã thiết kế (67, 100 hoặc 115°C). Propylen được bổ sung tới mức 100psi

(690KPa) và để ổn định trong 10 phút. Mỗi thiết bị phản ứng này được bổ sung SCA hoặc hỗn hợp của SDA & ALA và 500 μ l Isopar ETM chaser và ngay sau đó bổ sung chất xúc tác (275 μ l) và 500 μ l Isopar ETTM chaser. Các phản ứng được dập tắt bằng CO₂ sau 60 phút hoặc khi mức chuyển hoá tương đối lớn nhất là 110 đạt được.

(4) Đo XS

Phần trăm xylen tan (%XS) trong polypropylen (PP) là một tính chất vật liệu được liệt kê trong nhiều tờ mô tả đặc điểm sản phẩm và phương pháp đo được đặc tả bởi phương pháp ASTM D 5492-98. Phương pháp xác định phần nhỏ của mẫu PP tan trong *o*-xylen ở 25°C. Phần hoà tan này gần như là tương ứng với phần trăm phần vô định hình trong PP. Hàm lượng phân đoạn vô định hình là liên quan chặt chẽ tới các đặc tính tính năng của sản phẩm cuối và cũng liên quan tới việc khống chế quy trình. Sàng rây XS mới được tích hợp vào Midland Core R&D Organic Chemistry & Catalysis High Throughput Laboratory. Dụng cụ này được sử dụng để xác định % polypropylen (PP) tan trong triclobenzen (% các TCB) và hiệu chỉnh giá trị này theo % xylen tan theo các chuẩn PP. Kết cấu hệ thống này dựa trên cơ sở sao chép của bộ thao tác lỏng Cavro và được bố trí cùng với các thiết bị ngoại vi được chế tạo phù hợp để thao tác, chụp, lọc, và phân tích các dung dịch polyme nóng. Hệ thống tự động Cavro và bộ lọc Polymer Char IR4 trên cơ sở bộ hồng ngoại để xác định các nồng độ dung dịch polyme được giao tiếp với máy tính cá nhân. Tính đa năng của thiết bị này cho phép nó được sử dụng để pha loãng các mẫu polyme và tạo ra các mẫu sao chép theo chế độ độc lập. Bốn mươi tám mẫu có thể được xử lý trong 10 giờ là nhanh gấp 10 lần so với các phương pháp điều chế ASTM bằng tay tương tự sử dụng ít tới 30mg so với 2gm mẫu tiêu chuẩn. Nói chung, các mẫu đã pha loãng được đun nóng và giữ ở 160°C trong khi phân tích, sau đó các mẫu riêng rẽ được chuyển vào bộ lấy mẫu mà nó nung nóng mẫu lên 175°C để phân tích nhờ bộ dò hồng ngoại IR4. Khi tất cả các mẫu đã được phân tích, khối mẫu được làm nguội xuống 40°C trong 1 giờ, được lọc, được làm ẩm tới 60°C để duy trì polypropylen còn lại trong dung dịch và sau đó lại được phân tích ở 175°C bằng IR4. Sự chênh lệch trước và sau khi đọc đưa ra các cơ sở cho các giá trị %TCB cuối, giá trị này sau đó được chuyển hóa thành % XS.

Bảng 1

Tính chất của chế phẩm xúc tác trên cơ sở phthalat chỉ sử dụng SDA* không chứa silan

SDA	ALA	Al/(SDA+ ALA) (mol/mol)	SDA/ALA/Ti (mol/mol/mol)	SDA/ALA (%mol)	Nhiệt độ (°C)	Hoạt tính (kg/g/giờ)			Hoạt tính trung bình (kg/g/giờ)	Hoạt tính đã chuẩn hoá (kg/g/giờ)	A/A ₆₇ (%)	XS trung bình (%)
TMPY	Không	3,0	30/0/1	100/0	67	7,44	6,72		7,08	7,08	100	4,39
					100	11,81	12,44	12,73	12,33	23,79	336	4,62
					115	2,33	2,52	2,00	2,28	5,46	77	7,26
TMPY	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	3,35	5,02	4,68	4,35	4,35	100	
					100	0,25	0,20	0,25	0,23	0,45	10	5,63
					115	0,05	0,05	0,05	0,05	0,12	3	
TMPY	DiBD MP	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	5,34	4,68	6,53	5,52	5,52	100	4,83
					100	1,47	1,35	1,74	1,52	2,92	53	3,78
					115	0,66	0,65	0,60	0,64	1,52	28	2,95
TMPY	Không	16,7	30/0/1	100/0	67	11,15	8,53	8,01	9,23	9,23	100	4,62
					100	17,29	9,24	5,72	10,75	20,75	225	4,91
					115	1,55	1,74	1,66	1,65	3,94	43	7,21
TMPY	PEEB	16,7	1,5/28,5/1	5/95	67	7,59	7,42	8,25	7,75	7,75	100	6,71
					100	1,72	1,79	1,71	1,74	3,36	43	
					115	0,59	0,65	0,47	0,57	1,36	18	
DEDiPS	Không	16,7	30/0/1	100/0	67	4,21	2,48	2,61	3,10	3,10	100	13,3
					100	0,30	0,46	0,39	0,38	0,74	24	
					115	0,17	0,20	0,17	0,18	0,43	14	
DEDiPS	S-191	16,7	3/27/1	10/90	67	2,62	3,30	2,20	2,71	2,71	100	13,8
					100	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	4	
					115	0,05	0,05	0,05	0,05	0,12	4	
DiBDMP	Không	16,7	30/0/1	100/0	67	8,12	6,68	5,13	6,64	6,64	100	

SDA	ALA	Al/(SDA+ ALA) (mol/mol)	SDA/ALA/Ti (mol/mol/mol)	SDA/ALA (%mol)	Nhiệt độ (°C)	Hoạt tính (kg/g/giờ)				Hoạt tính trung bình (kg/g/giờ)	Hoạt tính đã chuẩn hoá (kg/g/giờ)	A/A ₆₇ (%)	XS trung bình (%)
					100	1,44	1,34	1,00		1,26	2,43	37	6,09
					115	0,55	0,57	0,47		0,53	1,27	19	
DiBDMP	S-191	16,7	1,5/28,5/1	5/95	67	3,64	5,69	5,83		5,05	5,05	100	6,92
					100	0,07	0,06	0,06		0,06	0,12	2	
					115	0,06	0,07	0,06		0,06	0,15	3	

*Chất xúc tác thương phẩm SHAC™ 320 (Chất xúc tác A) được sử dụng.

TMPY 2,2,6,6-tetramethylpiperidin
 DEDiPS diethyl 2,3-diisopropylsuxinat
 DiBDMP 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan
 PEEB Etyl p-etoxybenzoat
 POE (15) Ete của axit béo dầu dừa

Bảng 2

Tính chất của chế phẩm xúc tác trên cơ sở không phthalat chỉ sử dụng SCA* không chứa silan

SDA	ALA	Al/(SDA+ ALA) (mol/mol)	SDA+AL A/Ti (mol/mol/ mol)	SDA/A LA (%mol)	Nhiệt độ (°C)	Hoạt tính (kg/g/giờ)			Hoạt tính trung bình (kg/g/giờ)	Hoạt tính đã chuẩn hoá (kg/g/giờ)	A/A ₆₇ (%)	XS trung bình (%)
TMPY	Không	3,0	30/0/1	100/0	67	13,78	10,29		12,04	12,04	100	14,23
					100	5,67	5,35	4,35	5,12	9,89	82	13,2
					115	2,38	2,68	2,45	2,50	5,98	50	23,18
TMPY	PEEB	3,0	1,5/28,5/ 1	5/95	67	8,45	8,50		8,48	8,48	100	8,01
					100	0,60	0,56	0,69	0,62	1,19	14	
					115	0,31	0,19	0,23	0,24	0,58	7	
TMPY	DEDiP S	3,0	1,5/28,5/ 1	5/95	67	6,17	6,51	8,66	7,11	7,11	100	5,93
					100	1,10	0,93	1,09	1,04	2,01	28	
					115	0,48	0,46	0,52	0,49	1,16	16	

* Chất xúc tác (Chất xúc tác C) chứa 1-etoxy-2-n-pentoxybenzen được sử dụng.

TMPY 2,2,6,6-tetrametylpiperidin

DEDiPS dietyl 2,3-diisopropylsuxinat

PEEB Etyl p-etoxybenzoat

Bảng 3

Tính chất của chế phẩm xúc tác chỉ sử dụng các chế phẩm chất xúc tác*

SDA	ALA	Al/(SDA ⁺ ALA) (mol/mol)	SDA/AL A/Ti (mol/mol)	SDA/ SLA (% mol)	Nhiệt độ (°C)	Hoạt tính (kg/g/giờ)			Hoạt tính trung bình (kg/g/giờ)	Hoạt tính hoá (kg/g/giờ)	đã	A/A ₆₇ (%)	XS trung bình (%)
TMPY	Không	3,0	30/0/1	100/0	67	9,54	10,90	7,74	9,39	9,39		100	4,94
					100	1,54	2,48	1,44	1,82	3,51		37	8,87
					115	0,90	1,00		0,95	2,27		24	9,59
TMPY	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	6,01	5,90	6,32	6,08	6,08		100	4,99
					100	0,51	0,41	0,45	0,46	0,88		15	
					115	0,10	0,12	0,13	0,12	0,28		5	

* Chế phẩm chất xúc tác chứa chất xúc tác DiBP (Chất xúc tác B) và chất xúc tác DEDiPS (Chất xúc tác D) với tỷ lệ 1/1 (khối lượng/khối lượng) được sử dụng.

TMPY 2,2,6,6-tetramethylpiperidin

PEEB Ethyl p-etoxybenzoat

Nhằm mục đích áp dụng sáng chế, nội dung của tất cả các patent, đơn yêu cầu cấp patent hoặc công bố của chúng được trích dẫn trong Phần mô tả là được đưa vào đây bằng cách viện dẫn tới toàn bộ nội dung của chúng, đặc biệt là đối với phần mô tả về các cấu trúc, các kỹ thuật tổng hợp và hiểu biết chung trong lĩnh vực kỹ thuật này. Cần phải hiểu rằng các cải biến và thay đổi khác nhau đối với các phương án được ưu tiên của sáng chế được mô tả trong Phần mô tả sẽ là hiển nhiên đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các cải biến và các biến đổi như vậy có thể được tạo ra mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế và không được dự định để thu hẹp các lợi ích đã dự định của nó. Do đó, dự định rằng các thay đổi và các cải biến như vậy sẽ được bao trùm bởi Yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ**1. Chế phẩm chất xúc tác chứa:**

một hoặc nhiều chất tiền xúc tác Ziegler-Natta chứa một hoặc nhiều hợp chất kim loại chuyển tiếp và chất cho điện tử trong được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất diete, hợp chất suxinat, hợp chất diol este, và este của axit đicarboxylic thơm;

một hoặc nhiều chất đồng xúc tác có chứa nhôm; và

tác nhân kiểm soát độ chọn lọc (SCA) là hỗn hợp của hợp chất este của poly(alken glycol) và hợp chất không chứa silan được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất diete, hợp chất suxinat, và hỗn hợp của chúng.

2. Chế phẩm chất xúc tác theo điểm 1, trong đó tỉ lệ mol giữa nhôm và tổng SCA nằm trong khoảng từ 100:1 tới 0,5:1.

3. Chế phẩm chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chế phẩm này bao gồm este của axit béo và hợp chất diete.

4. Chế phẩm chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chế phẩm này bao gồm este của axit béo và hợp chất suxinat.

5. Chế phẩm chất xúc tác theo điểm 1, trong đó chế phẩm chất xúc tác này có khả năng tự dập.