



(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)



1-0027407

(51)⁷ C08F 110/06; C08F 4/651

(13) B

(21) 1-2011-01692

(22) 31/12/2009

(86) PCT/US2009/069915 31/12/2009

(87) WO2010/078494 08/07/2010

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

(45) 25/02/2021 395

(43) 25/09/2011 282A

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

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

(72) CHEN, Linfeng (US); LEUNG, Tak, W. (US); TAO, Tao (CN).

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

(54) HỖN HỢP CHẤT XÚC TÁC CHÍNH BAO GỒM CHẤT CHO ĐIỆN TỬ NỘI
ĐIESTE THƠM 1,2-PHENYLEN ĐƯỢC THỂ ĐỀ DÙNG CHO QUY TRÌNH SẢN
XUẤT POLYME TRÊN CƠ SỞ OLEFIN

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất xúc tác chính có chất cho điện tử nội bao gồm dieste thơm phenylen được thể và tùy ý gốc cho điện tử. Hệ xúc tác Ziegler-Natta chứa hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế có hoạt tính cao và tạo ra olefin trên cơ sở propylen có phân bố trọng lượng phân tử rộng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm chất cho điện tử nội chứa dieste thơm phenylen được thế, việc kết hợp chúng vào các hỗn hợp xúc tác và quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin bằng cách sử dụng hỗn hợp xúc tác này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu toàn cầu đối với các polyme trên cơ sở olefin liên tục gia tăng do các ứng dụng của các polyme này ngày càng trở nên đa dạng và phức tạp hơn. Đã biết các hệ xúc tác Ziegler-Natta dùng để sản xuất polyme trên cơ sở olefin. Các hệ xúc tác Ziegler-Natta thường bao gồm chất xúc tác chính chứa halogenua kim loại chuyển tiếp (*tức là*, titan, crom, vanadi), chất đồng xúc tác như hợp chất nhôm hữu cơ, và tùy ý chất cho điện tử ngoại. Các polyme trên cơ sở olefin được sản xuất với xúc tác Ziegler-Natta thường có phân bố trọng lượng phân tử trong khoảng hẹp. Với việc xuất hiện liên tục các ứng dụng mới của polyme trên cơ sở olefin, luôn có nhu cầu về các polyme trên cơ sở olefin có các đặc tính thay đổi và được cải thiện trong lĩnh vực kỹ thuật này. Mong muốn là hệ xúc tác Ziegler-Natta dùng để sản xuất các polyme trên cơ sở olefin có hoạt tính xúc tác cao trong quá trình trùng hợp và tạo ra các polyme trên cơ sở propylen với chỉ số đẳng cấu cao và phân bố trọng lượng phân tử rộng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm dieste thơm phenylen được thế đóng vai trò chất cho điện tử nội và việc áp dụng chúng trong hỗn hợp xúc tác và các quá trình trùng hợp. Hỗn hợp xúc tác bao gồm dieste thơm phenylen được thế theo sáng chế có hoạt tính cao trong quá trình trùng hợp. Ngoài ra, hỗn hợp xúc tác bao gồm dieste thơm phenylen được thế theo sáng chế tạo ra olefin trên cơ sở propylen với chỉ số đẳng cấu cao và phân bố trọng lượng phân tử rộng.

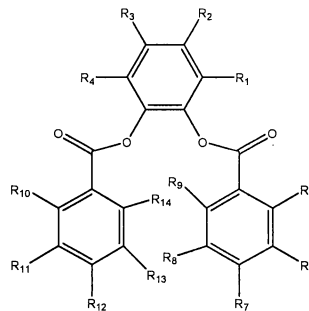
Theo một phương án, quy trình sản xuất hỗn hợp chất xúc tác chính được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước cho dieste thơm phenylen được thế, tiền chất của chất xúc

tác chính, và chất halogen hóa phản ứng với nhau. Phản ứng này xảy ra trong hỗn hợp phản ứng. Quy trình này bao gồm bước tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính bằng cách halogen hóa. Hỗn hợp chất xúc tác chính này bao gồm chất cho điện tử nội chứa dieste thơm phenylen được thế.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được đề xuất. Hỗn hợp chất xúc tác chính này bao gồm tổ hợp bao gồm gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội. Chất cho điện tử nội bao gồm dieste thơm phenylen được thế. Gốc magie và/hoặc gốc titan có thể là halogenua tương ứng.

Theo một phương án, dieste thơm phenylen được thế có cấu trúc (I):

(I)



trong đó R₁-R₁₄ giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm trong số các nhóm R₁-R₁₄ được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng. Ít nhất một trong số các nhóm R₁-R₁₄ không là hydro.

Theo một phương án, cấu trúc (I) bao gồm ít nhất một trong số các nhóm R₁-R₄ được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, cấu trúc (I) bao gồm ít nhất một trong số các nhóm R₅-R₁₄ được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng.

Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác chính khác. Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được đề xuất bao gồm tổ hợp bao gồm gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội kết hợp. Chất cho điện tử nội kết hợp bao gồm dieste thơm phenylen được thế và gốc cho điện tử.

Theo một phương án, gốc cho điện tử được chọn từ phtalat, etyl benzoat, diete, và tổ hợp của chúng.

Sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác. Hỗn hợp xúc tác này bao gồm hỗn hợp chất xúc tác chính và chất đồng xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm dieste thơm phenylen được thế. Theo một phương án khác, hỗn hợp xúc tác có thể bao gồm chất cho điện tử nội kết hợp. Chất cho điện tử nội kết hợp bao gồm dieste thơm phenylen được thế và gốc cho điện tử như đã nêu trên.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác bao gồm chất cho điện tử ngoại, và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính.

Sáng chế đề xuất quy trình trùng hợp. Theo một phương án, quy trình trùng hợp được đề xuất bao gồm bước cho olefin tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong các điều kiện trùng hợp. Hỗn hợp xúc tác này bao gồm dieste thơm phenylen được thế. Quy trình này còn bao gồm bước tạo polyme trên cơ sở olefin.

Theo một phương án, olefin này là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo polyme trên cơ sở propylen có chỉ số đa phân tán (polydispersity index) nằm trong khoảng từ 4,0 đến 15,0.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng dòng nóng chảy nằm trong khoảng từ 0,01g/10 phút đến 800g/10 phút.

Một dấu hiệu của sáng chế là đề xuất hỗn hợp chất xúc tác chính được cải thiện.

Một dấu hiệu của sáng chế là đề xuất hỗn hợp xúc tác được cải thiện dùng cho quá trình trùng hợp polyme trên cơ sở olefin.

Một dấu hiệu của sáng chế là hỗn hợp xúc tác bao gồm dieste thơm phenylen được thế, hỗn hợp xúc tác này có hoạt tính được cải thiện trong quá trình trùng hợp.

Một dấu hiệu của sáng chế là hỗn hợp xúc tác với dieste thơm phenylen được thế tạo ra polyme trên cơ sở propylen có phân bố trọng lượng phân tử rộng.

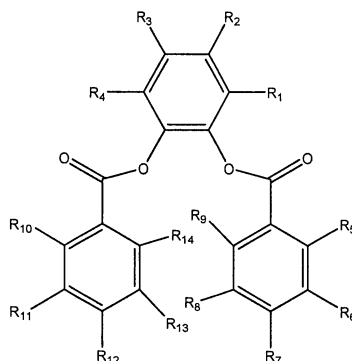
Một dấu hiệu của sáng chế là hỗn hợp xúc tác bao gồm dieste thơm phenylen được thế và có hoạt tính xúc tác cao và tạo ra olefin trên cơ sở propylen có chỉ số đẳng cấu cao, và phân bố trọng lượng phân tử rộng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án, quy trình sản xuất hỗn hợp chất xúc tác chính được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước cho dieste thơm phenylen được thế, tiền chất của chất xúc tác chính và chất halogen hóa phản ứng với nhau. Phản ứng xảy ra trong hỗn hợp phản ứng. Phản ứng này tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính. Hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử nội. Chất cho điện tử nội bao gồm dieste thơm phenylen được thế.

Dieste thơm phenylen được thế có thể là dieste thơm 1,2-phenylen được thế, dieste thơm 1,3-phenylen được thế, hoặc dieste thơm 1,4-phenylen được thế. Theo một phương án, dieste thơm 1,2-phenylen được đề xuất. Dieste thơm 1,2-phenylen được thế có cấu trúc (I) dưới đây:

(I)



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

Được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "hydrocarbyl" và "hydrocacbon" dùng để chỉ phần tử thế chỉ chứa hydro và nguyên tử cacbon, bao gồm các loại mạch nhánh hoặc không phân nhánh, bão hoà hoặc chưa bão hoà, vòng, đa vòng, ngưng tụ, hoặc không vòng, và tổ hợp của chúng. Ví dụ không giới hạn về các nhóm hydrocarbyl bao gồm các nhóm alkyl, xycloalkyl, alkenyl, alkađienyl, xycloalkenyl, xycloalkađienyl, aryl, aralkyl, alkylaryl, và alkynyl.

Được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "hydrocarbyl được thế" và "hydrocacbon được thế" dùng để chỉ nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều

nhóm thể không phải hydrocarbyl. Ví dụ không giới hạn về nhóm thể không phải hydrocarbyl là nguyên tử khác loại. Được sử dụng trong bản mô tả này, “nguyên tử khác loại” dùng để chỉ nguyên tử không phải là cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại có thể là nguyên tử không phải cacbon thuộc các nhóm IV, V, VI, và VII của Bảng hệ thống tuần hoàn. Ví dụ không giới hạn về nguyên tử khác loại bao gồm: halogen (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S, và Si. Nhóm hydrocarbyl được thể cũng bao gồm nhóm halohydrocarbyl và nhóm hydrocarbyl chứa silic. Được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ nhóm “halohydrocarbyl” dùng để chỉ nhóm hydrocarbyl được thể bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen. Được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “nhóm hydrocarbyl chứa silic” là nhóm hydrocarbyl được thể bằng một hoặc nhiều nguyên tử silic. Nguyên tử (các nguyên tử) silic có thể thuộc hoặc không thuộc mạch cacbon.

Tiền chất của chất xúc tác chính có thể bao gồm (i) magie, (ii) hợp chất kim loại chuyển tiếp của nguyên tố thuộc các nhóm từ IV đến VIII của Bảng hệ thống tuần hoàn, (iii) halogenua, oxyhalogenua, và/hoặc alkoxit của (i) và/hoặc (ii), và (iv) tổ hợp của (i), (ii), và (iii). Ví dụ không giới hạn về tiền chất của chất xúc tác chính thích hợp bao gồm halogenua, oxyhalogenua, và alkoxit của magie, mangan, titan, vanadi, crôm, molybden, ziriconi, hafini, và tổ hợp của chúng.

Các phương pháp khác nhau để tạo ra tiền chất của chất xúc tác chính là đã biết trong lĩnh vực. Các phương pháp này được mô tả, *không kể những phương pháp khác*, trong US-A-6,825,146; 5,034,361; 5,082,907; 5,151,399; 5,229,342; 5,106,806; 5,146,028; 5,066,737; 5,077,357; 4,442,276; 4,540,679; 4,547,476; 4,460,701; 4,816,433; 4,829,037; 4,927,797; 4,990,479; 5,066,738; 5,028,671; 5,153,158; 5,247,031; 5,247,032, và các tài liệu khác. Theo một phương án, quy trình điều chế tiền chất của chất xúc tác chính bao gồm halogen hóa hỗn hợp bao gồm magie và titan alkoxit, và có thể bao gồm sử dụng một hoặc nhiều hợp chất, được gọi là “các tác nhân cắt”, trợ giúp cho việc tạo ra các thành phần có phân tử lượng thấp, đặc thù, với hình thái học mong muốn. Ví dụ không giới hạn về các tác nhân cắt thích hợp bao gồm trialkylborat, đặc biệt là trietylborat, các hợp chất phenol, đặc biệt là cresol, và silan.

Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính là hợp chất chứa gốc magie (MagMo), hợp chất magie titan hỗn hợp (MagTi), hoặc hợp chất magie clorua chứa benzoat (BenMag). Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính là tiền chất (“MagMo”) chứa gốc magie. “Tiền chất MagMo” chứa magie là hợp phần kim loại duy

nhất. Tiền chất MagMo bao gồm gốc magie. Ví dụ không giới hạn về các gốc magie thích hợp bao gồm magie clorua khan và/hoặc sản phẩm cộng rượu của nó, magie alkoxit hoặc aryloxit, magie alkoxy halogenua hỗn hợp, và/hoặc magie dialkoxit hoặc aryloxit đã được carboxyl hóa. Theo một phương án, tiền chất MagMo là magie đi (C₁₋₄)alkoxit. Theo một phương án tiếp theo, tiền chất MagMo là dietoxymagie.

Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính là hợp chất magie/titan hỗn hợp (“MagTi”). “Tiền chất MagTi” có công thức $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ trong đó R^e là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có từ 1 đến 14 nguyên tử cacbon hoặc COR’ trong đó R’ là gốc hydrocacbon béo hoặc thơm có từ 1 đến 14 nguyên tử cacbon; mỗi nhóm OR^e giống nhau hoặc khác nhau; X độc lập là clo, brom hoặc iot, tốt hơn là clo; d nằm trong khoảng từ 0,5 đến 56, hoặc nằm trong khoảng từ 2 đến 4; f nằm trong khoảng từ 2 đến 116 hoặc nằm trong khoảng từ 5 đến 15; và g nằm trong khoảng từ 0,5 đến 116, hoặc nằm trong khoảng từ 1 đến 3. Tiền chất được điều chế bằng cách kết tủa có kiểm soát thông qua việc loại bỏ rượu ra khỏi hỗn hợp phản ứng được dùng trong quy trình điều chế chúng. Theo một phương án, môi trường phản ứng bao gồm hỗn hợp bao gồm chất lỏng thơm, đặc biệt là hợp chất thơm được clo hóa, đặc biệt nhất là clobenzen, với alkanol, đặc biệt là etanol. Các chất halogen hóa thích hợp bao gồm titan tetrabromua, titan tetracolorua hoặc titan tricolorua, đặc biệt là titan tetracolorua. Việc loại bỏ alkanol ra khỏi dung dịch dùng trong quá trình halogen hóa dẫn đến sự kết tủa của tiền chất rắn có hình thái học và diện tích bề mặt được đặt biệt mong muốn. Hơn nữa, tiền chất thu được đặc biệt đồng đều về cỡ hạt.

Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính là chất liệu magie clorua chứa benzoat (“BenMag”). Được sử dụng trong bản mô tả này, “magie clorua chứa benzoat” (“BenMag”) có thể là chất xúc tác chính (*nghĩa là*, tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa) chứa chất cho điện tử nội là benzoat. Chất liệu BenMag có thể cũng bao gồm gốc titan, như titan halogenua. Chất cho điện tử nội benzoat không bền và có thể được thay bằng các chất cho điện tử khác trong quá trình tổng hợp chất xúc tác chính và/hoặc xúc tác. Ví dụ không giới hạn về các nhóm benzoat thích hợp bao gồm etyl benzoat, metyl benzoat, etyl p-metoxybenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, etyl p-clobenzoat. Theo một phương án, nhóm benzoat là etyl benzoat. Ví dụ không giới hạn về tiền chất của chất xúc tác chính BenMag thích hợp bao gồm các chất xúc tác có tên thương mại SHACTM 103 và SHACTM 310 do The Dow Chemical

Company, Midland, Michigan cung cấp. Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính BenMag có thể là sản phẩm của quá trình halogen hóa tiền chất của chất xúc tác chính bất kỳ (*nghĩa là*, tiền chất MagMo hoặc tiền chất MagTi) với sự có mặt của hợp chất benzoat.

Hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế cũng bao gồm chất cho điện tử nội. Được sử dụng trong bản mô tả này, “chất cho điện tử nội” là hợp chất được bổ sung trong quá trình tạo thành hỗn hợp chất xúc tác chính, hợp chất này trao một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính thu được. Không giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng chất cho điện tử nội trợ giúp cho việc điều tiết sự tạo thành vị trí hoạt hóa và do đó làm tăng tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác. Theo một phương án, chất cho điện tử nội bao gồm dieste thơm phenylen được thể có cấu trúc (I).

Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính được chuyển hoá thành chất xúc tác chính rắn bằng cách halogen hóa. Halogen hóa bao gồm cho tiền chất của chất xúc tác chính tiếp xúc với chất halogen hóa với sự có mặt của chất cho điện tử nội. Quá trình halogen hóa chuyển hóa gốc magie có mặt trong tiền chất của chất xúc tác chính thành chất mang magie halogenua mà gốc titan (như titan halogenua) lắng đọng trên đó. Không mong muốn bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng trong quá trình halogen hóa chất cho điện tử nội (1) điều tiết vị trí của titan trên chất mang trên cơ sở magie, (2) tạo điều kiện thuận lợi cho sự chuyển hóa các gốc magie và titan thành các halogenua tương ứng và (3) điều tiết kích cỡ tinh thể của chất mang magie halogenua trong quá trình chuyển hóa. Do vậy, việc đưa chất cho điện tử nội vào sẽ tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính có tính chọn lọc lập thể gia tăng.

Theo một phương án, chất halogen hóa là titan halogenua có công thức $Ti(OR^e)_fX_h$ trong đó R^e và X là như đã xác định ở trên, f là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; h là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4; và $f + h$ bằng 4. Theo một phương án, chất halogen hóa là $TiCl_4$. Theo một phương án tiếp theo, quá trình halogen hóa được thực hiện với sự có mặt của chất lỏng thơm đã được clo hóa hoặc chưa được clo hóa, như điclobenzen, o-clotoluen, clobenzen, benzen, toluen, hoặc xylen. Theo một phương án khác nữa, quá trình halogen hóa được thực hiện bằng cách sử dụng hỗn hợp bao gồm chất halogen hóa và chất lỏng thơm được clo hóa chứa từ 40 đến 60 phần trăm thể tích chất halogen hóa, như $TiCl_4$.

Theo một phương án, hỗn hợp phản ứng được đun nóng trong quá trình halogen hóa. Tiền chất của chất xúc tác chính và chất halogen hóa ban đầu được cho tiếp xúc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 60°C, hoặc nằm trong khoảng từ 20°C đến 30°C, hoặc nằm trong khoảng từ 60°C đến 130°C, và việc đun nóng được khởi đầu với tốc độ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10,0°C/phút, hoặc với tốc độ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 5,0°C/phút. Chất cho điện tử nội có thể được bổ sung vào sau đó, sau giai đoạn tiếp xúc ban đầu giữa chất halogen hóa và tiền chất của chất xúc tác chính. Nhiệt độ để halogen hóa nằm trong khoảng từ 60°C đến 150°C (hoặc giá trị hoặc khoảng giá trị phụ bất kỳ giữa chúng), hoặc nằm trong khoảng từ 90°C đến 120°C. Quá trình halogen hóa có thể được tiếp tục trong điều kiện gần như vắng mặt chất cho điện tử nội trong khoảng thời gian từ 5 đến 60 phút, hoặc từ 10 đến 50 phút.

Phương thức mà trong đó tiền chất của chất xúc tác chính, chất halogen hóa và chất cho điện tử nội được cho tiếp xúc có thể thay đổi. Theo một phương án, trước tiên tiền chất của chất xúc tác chính được cho tiếp xúc với hỗn hợp bao gồm chất halogen hóa và hợp chất thơm được clo hóa. Hỗn hợp thu được được khuấy và có thể được đun nóng nếu cần. Tiếp theo, chất cho điện tử nội được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng này mà không cần tách hoặc thu hồi tiền chất. Quy trình nêu trên có thể được thực hiện trong một thiết bị phản ứng đơn có kiểm soát việc bổ sung các thành phần khác bằng cách kiểm soát tự động.

Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính được cho tiếp xúc với chất cho điện tử nội trước khi phản ứng với chất halogen hóa.

Thời gian tiếp xúc của tiền chất của chất xúc tác chính với chất cho điện tử nội ít nhất là 10 phút, hoặc ít nhất là 15 phút, hoặc ít nhất là 20 phút, hoặc ít nhất là 1 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ ít nhất 25°C, hoặc ít nhất 50°C, hoặc ít nhất 60°C đến nhiệt độ 150°C, hoặc lên tới 120°C, hoặc lên tới 115°C, hoặc lên tới 110°C.

Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính, chất cho điện tử nội, và chất halogen hóa được bổ sung đồng thời hoặc về cơ bản là đồng thời.

Quy trình halogen hóa có thể được lặp lại một, hai, ba, hoặc nhiều hơn ba lần nếu muốn. Theo một phương án, chất liệu rắn thu được được thu hồi từ hỗn hợp phản ứng và được cho tiếp xúc một hoặc nhiều lần khi không có mặt (hoặc khi có mặt) hợp phần chất cho điện tử nội cùng loại (hoặc khác loại) với hỗn hợp bao gồm chất halogen hóa trong hợp chất thơm được clo hóa trong ít nhất là khoảng 10 phút, hoặc ít nhất là khoảng

15 phút, hoặc ít nhất là khoảng 20 phút, và lên tới khoảng 10 giờ, hoặc lên tới khoảng 45 phút, hoặc lên tới khoảng 30 phút, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ ít nhất là 25°C, hoặc ít nhất 50°C, hoặc ít nhất 60°C, đến nhiệt độ lên tới khoảng 150°C, hoặc lên tới 120°C, hoặc lên tới khoảng 115°C.

Sau quy trình halogen hóa nêu trên, hỗn hợp chất xúc tác chính rắn thu được được tách riêng khỏi môi trường phản ứng được dùng trong quy trình cuối, chẳng hạn bằng cách lọc, để tạo ra bánh lọc ướt. Tiếp theo, bánh lọc ướt này có thể được dội hoặc được rửa bằng chất pha loãng lỏng để loại bỏ $TiCl_4$ chưa phản ứng và có thể làm khô để loại bỏ chất lỏng còn lại, nếu muốn. Thông thường, hỗn hợp chất xúc tác chính rắn thu được được rửa một hoặc nhiều lần bằng “chất lỏng rửa”, đây là hydrocacbon lỏng như hydrocacbon béo như isopentan, isooctan, isohexan, hexan, pentan, hoặc octan. Sau đó, hỗn hợp chất xúc tác chính rắn có thể được tách riêng và làm khô hoặc được tạo huyền phù đặc trong hydrocacbon, đặc biệt là hydrocacbon tương đối nặng như dầu khoáng để bảo quản tiếp hoặc sử dụng.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính rắn thu được có hàm lượng titan nằm trong khoảng từ khoảng 1,0 phần trăm khối lượng đến khoảng 6,0 phần trăm khối lượng tính theo tổng khối lượng chất rắn, hoặc nằm trong khoảng từ 1,5 phần trăm khối lượng đến 4,5 phần trăm khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 2,0 phần trăm khối lượng đến 3,5 phần trăm khối lượng. Thích hợp nếu, tỷ lệ giữa titan và magie trong hỗn hợp chất xúc tác chính rắn nằm trong khoảng từ 1:3 đến 1:160, hoặc nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:50, hoặc nằm trong khoảng từ 1:6 đến 1:30. Theo một phương án, chất cho điện tử nội có thể có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính với tỷ lệ mol giữa chất cho điện tử nội và magie nằm trong khoảng từ 0,005:1 đến 1:1, hoặc nằm trong khoảng từ 0,01:1 đến 0,4:1. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác chính.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính có thể được xử lý tiếp bởi một hoặc nhiều quy trình sau đây trước hoặc sau khi phân lập hỗn hợp chất xúc tác chính rắn. Hỗn hợp chất xúc tác chính rắn có thể được cho tiếp xúc (halogen hóa) với một lượng hợp chất titan halogenua nữa, nếu muốn; nó có thể được trao đổi trong các điều kiện hoán vị với một axit clorua, như phthaloyl điclorua hoặc benzoyl clorua; và nó có thể được dội hoặc được rửa, được xử lý nhiệt; hoặc được hóa già. Các quy trình bổ sung

nêu trên có thể được kết hợp theo thứ tự bất kỳ hoặc được dùng riêng rẽ, hoặc không được sử dụng.

Không mong muốn bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng (1) việc halogen hóa tiếp bằng cách cho hỗn hợp chất xúc tác chính được tạo ra trước đó tiếp xúc với hợp chất titan halogenua, đặc biệt là dung dịch của nó trong chất pha loãng halohydrocacbon, và/hoặc (2) việc rửa tiếp theo hỗn hợp chất xúc tác chính được tạo ra trước đó bằng halohydrocacbon ở nhiệt độ cao ($100 - 150^{\circ}\text{C}$), dẫn đến sự cải biến mong muốn của hỗn hợp chất xúc tác chính, có thể là nhờ việc loại bỏ các hợp chất kim loại không có hoạt tính nhất định hoặc không mong muốn mà chúng tan trong chất pha loãng nêu trên. Do đó, theo một phương án, chất xúc tác chính được cho tiếp xúc với chất halogen hóa, như hỗn hợp bao gồm titan halogenua và chất pha loãng halohydrocacbon, như TiCl_4 và clobenzen, một hoặc nhiều lần trước khi phân lập hoặc thu hồi. Theo một phương án khác, chất xúc tác chính được rửa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 150°C bằng clobenzen hoặc o-clotoluen một hoặc nhiều lần trước khi phân lập hoặc thu hồi.

Quy trình sản xuất hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai phương án nêu trong bản mô tả.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được đề xuất bao gồm tổ hợp bao gồm gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội. Chất cho điện tử nội bao gồm dieste thơm phenylen được thế. Hỗn hợp chất xúc tác chính được tạo ra bằng quy trình halogen hóa nêu trên, chuyển hóa tiền chất của chất xúc tác chính và chất cho điện tử dieste thơm phenylen được thế thành hỗn hợp bao gồm các gốc magie và titan, trong đó có kết hợp chất cho điện tử nội. Tiền chất của chất xúc tác chính từ đó hỗn hợp chất xúc tác chính được tạo thành có thể là tiền chất chứa gốc magie, tiền chất magie/titan hỗn hợp, hoặc tiền chất magie clorua chứa benzoat.

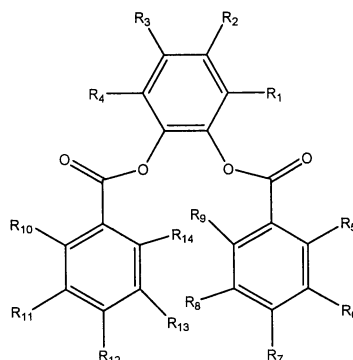
Theo một phương án, gốc magie là magie halogenua. Theo một phương án khác, magie halogenua là magie clorua, hoặc sản phẩm cộng rượu của magie clorua.

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

Theo một phương án khác, hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm chất mang magie clorua mà titan clorua được lắng đọng trên nó và chất cho điện tử nội được kết hợp vào nó.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội của hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm dieste thơm phenylen được thể có cấu trúc (I):

(I)



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

Theo một phương án, dieste thơm phenylen được thể có thể là dieste thơm phenylen được thể bất kỳ như đã nêu trong Đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 61/141,959 được nộp vào ngày 31 tháng 12 năm 2008 (Số hồ sơ 68188), toàn bộ nội dung của tài liệu này được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

Theo một phương án, ít nhất một (hoặc hai, hoặc ba, hoặc bốn) nhóm R thuộc R_1 - R_4 được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, ít nhất một (hoặc một vài, hoặc tất cả) các nhóm R thuộc R_5 - R_{14} được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng. Theo một phương án khác, ít nhất một trong số các nhóm R_5 - R_9 và ít nhất một trong số các nhóm R_{10} - R_{14} được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, ít nhất một trong số các nhóm R_1 - R_4 và ít nhất một trong số các nhóm R_5 - R_{14} được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng. Theo một phương án khác, ít nhất một trong số các nhóm R_1 - R_4 , ít nhất một trong số các nhóm R_5 - R_9 và ít nhất một trong số các nhóm R_{10} - R_{14} được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, các nhóm R liên nhau bất kỳ trong R_1 - R_4 , và/hoặc các nhóm R liên nhau bất kỳ trong R_5 - R_9 , và/hoặc các nhóm R liên nhau bất kỳ trong R_{10} - R_{14} có thể liên kết để tạo thành cấu trúc trong vòng hoặc giữa các vòng. Cấu trúc giữa các vòng hoặc trong vòng có thể là thơm hoặc không thơm. Theo một phương án, cấu trúc giữa các vòng/trong vòng là vòng có 5 hoặc 6 cạnh.

Theo một phương án, ít nhất một trong số các nhóm R_1 - R_4 được chọn từ nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng. Tuy ý, ít nhất một trong số các nhóm R_5 - R_{14} có thể nguyên tử halogen hoặc nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Tuy ý, R_1 - R_4 , và/hoặc R_5 - R_9 , và/hoặc R_{10} - R_{14} có thể được liên kết để tạo thành cấu trúc giữa các vòng hoặc cấu trúc trong vòng. Cấu trúc giữa các vòng và/hoặc cấu trúc trong vòng có thể là thơm hoặc không thơm.

Theo một phương án, các nhóm R liên nhau bất kỳ trong R_1 - R_4 , và/hoặc trong R_5 - R_9 , và/hoặc trong R_{10} - R_{14} , có thể là thành phần của vòng có 5 hoặc 6 cạnh.

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

Theo một phương án, R_2 được chọn từ nhóm C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_6 xycloalkyl, hoặc nhóm C_3 - C_6 xycloalkyl được thể. R_2 có thể là nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm n-propyl,

nhóm isopropyl, nhóm t-butyl, nhóm isobutyl, nhóm butyl bậc hai, nhóm 2,4,4-trimethylpentan-2-yl, nhóm xyclopentyl, và nhóm xyclohexyl.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₂ là metyl, và mỗi nhóm trong số R₅-R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₂ là etyl, và mỗi nhóm trong số R₅-R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₂ là t-butyl, và mỗi nhóm trong số R₅-R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₂ là etoxycarbonyl, và mỗi nhóm trong số R₅-R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), mỗi nhóm R₂, R₃ và R₄ là hydro và R₁ được chọn từ nhóm hydrocarbonyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbonyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng. R₅-R₁₄ giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ hydro, nhóm hydrocarbonyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbonyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, halogen, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₁ là metyl, và mỗi nhóm trong số R₅-R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₂ và R₄ là hydro và R₁ và R₃ giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm trong số R₁ và R₃ được chọn từ nhóm hydrocarbonyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbonyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tổ hợp của chúng. R₅-R₁₄ giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm trong số R₅-R₁₄ được chọn từ nhóm hydrocarbonyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbonyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, halogen, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₁ và R₃ giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm trong số R₁ và R₃ được chọn từ nhóm C₁-C₈ alkyl, nhóm C₃-C₆ xycloalkyl, hoặc nhóm C₃-C₆ xycloalkyl được thể. R₅-R₁₄ giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm trong số R₅-R₁₄ được chọn từ hydro, nhóm C₁-C₈ alkyl, và halogen. Ví dụ không giới hạn về các nhóm C₁-C₈ alkyl thích hợp bao gồm nhóm metyl, etyl, n-propyl, isopropyl,

n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl, i-pentyl, neopentyl, t-pentyl, n-hexyl, và 2,4,4-trimethylpentan-2-yl. Ví dụ không giới hạn về các nhóm C₃-C₆ xycloalkyl thích hợp bao gồm các nhóm xyclopentyl và xyclohexyl. Theo một phương án tiếp theo, ít nhất một trong số các nhóm R₅-R₁₄ là nhóm C₁-C₈ alkyl hoặc halogen.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi nhóm trong số R₂, R₄ và R₅-R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₁ và R₃ là nhóm isopropyl. Mỗi nhóm trong số R₂, R₄ và R₅-R₁₄ là hydro.

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), mỗi nhóm trong số R₁, R₅, và R₁₀ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi nhóm trong số R₂, R₄, R₆-R₉ và R₁₁-R₁₄ là hydro.

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

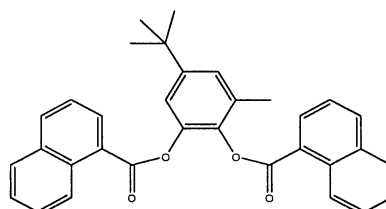
Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi nhóm trong số R₇ và R₁₂ là nhóm ethyl. Mỗi nhóm trong số R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

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

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

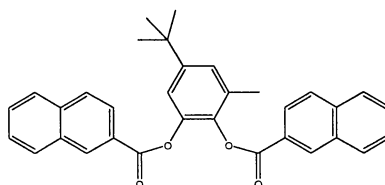
Theo một phương án, dieste thơm phenylen được thể có cấu trúc (II), trong đó R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi nhóm trong số R₂ và R₄ là hydro. R₈ và R₉ là các nhóm trên vòng 6 cạnh để tạo thành gốc 1-naphtoyl. R₁₃ và R₁₄ là các nhóm trên vòng 6 cạnh để tạo thành gốc 1-naphtoyl khác. Cấu trúc (II) được đề xuất dưới đây.

(II)



Theo một phương án, dieste thơm phenylen được thể có cấu trúc (III), trong đó R_1 là nhóm metyl và R_3 là nhóm t-butyl. Mỗi nhóm trong số R_2 và R_4 là hydro. R_6 và R_7 là các nhóm trên vòng 6 cạnh để tạo thành gốc 2-naphtoyl. R_{12} và R_{13} là các nhóm trên vòng 6 cạnh để tạo thành gốc 2-naphtoyl. Cấu trúc (III) được đề xuất dưới đây.

(III)



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

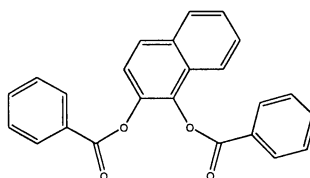
Theo một phương án, trong cấu trúc (I), R₁ là nhóm methyl và R₃ là nhóm t-butyl. Mỗi nhóm trong số R₇ và R₁₂ là nhóm diethylamin. Mỗi nhóm trong số R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, và R₁₄ là hydro.

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

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), mỗi nhóm R₁ và R₃ là nhóm butyl bậc hai. Mỗi nhóm trong số R₂, R₄ và R₅-R₁₄ là hydro.

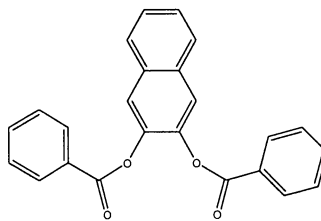
Theo một phương án, dieste thơm phenylen được thể có cấu trúc (IV), trong đó R₁ và R₂ là các nhóm trên vòng 6 cạnh để tạo thành gốc 1,2-naphtalen. Mỗi nhóm trong số R₅-R₁₄ là hydro. Cấu trúc (IV) được đề xuất dưới đây.

(IV)



Theo một phương án, dieste thơm phenylen được thể có cấu trúc (V), trong đó R₂ và R₃ là các nhóm trên vòng 6 cạnh để tạo thành gốc 2,3-naphtalen. Mỗi nhóm trong số R₅-R₁₄ là hydro. Cấu trúc (V) được đề xuất dưới đây.

(V)



Theo một phương án, trong cấu trúc (I), mỗi nhóm R_1 và R_4 là nhóm methyl. Mỗi nhóm trong số R_2 , R_3 , R_5 - R_9 và R_{10} - R_{14} là hydro.

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

Theo một phương án, trong cấu trúc (I), mỗi nhóm trong số R_1 , R_3 , và R_4 là nhóm i-propyl. Mỗi nhóm trong số R_2 , R_5 - R_9 và R_{10} - R_{14} là hydro.

Hàm lượng etoxit trong hỗn hợp chất xúc tác chính chỉ ra mức hoàn tất của phản ứng chuyển hóa etoxit kim loại tiền chất thành halogenua kim loại. Chất cho điện tử nội theo sáng chế trợ giúp cho việc chuyển hóa etoxit thành halogenua trong quá trình halogen hóa. Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm etoxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% khối lượng đến 1,0% khối lượng, hoặc từ 0,05% khối lượng đến 0,5% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác chính.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm dieste thơm phenylen được thế với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 30,0% khối lượng, hoặc từ 1,0% khối lượng đến 25,0% khối lượng, hoặc từ 5,0% khối lượng đến 20,0% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác chính.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm titan với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 6,0% khối lượng, hoặc từ 1,0% khối lượng đến 5,0% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính trên tổng khối lượng của hỗn hợp chất xúc tác chính.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa magie và chất cho điện tử nội nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:1, hoặc từ 30:1 đến 2:1, hoặc từ 20:1 đến 3:1.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính khác được đề xuất. Hỗn hợp chất xúc tác chính này bao gồm tổ hợp bao gồm gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội kết hợp. Được sử dụng trong bản mô tả này, “chất cho điện tử nội kết hợp” là (i)

dieste thơm phenylen được thế, (ii) gốc cho điện tử trao một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính thu được, và (iii) tùy ý các hợp phần khác. Theo một phương án, gốc cho điện tử là phtalat, diete, benzoat, và tổ hợp của chúng. Hỗn hợp chất xúc tác chính với chất cho điện tử nội kết hợp có thể được tạo ra theo quy trình sản xuất chất xúc tác chính như đã mô tả trước đây.

Hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai phương án đã nêu trong bản mô tả.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác được đề xuất. Được sử dụng trong bản mô tả này, “hỗn hợp xúc tác” là hỗn hợp tạo ra polyme trên cơ sở olefin khi được cho tiếp xúc với olefin trong các điều kiện trùng hợp. Hỗn hợp xúc tác bao gồm hỗn hợp chất xúc tác chính và chất đồng xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác chính có thể là hỗn hợp bất kỳ trong số các hỗn hợp chất xúc tác chính nêu trên chứa dieste thơm phenylen được thế. Hỗn hợp xúc tác này có thể tùy ý bao gồm chất cho điện tử ngoại và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội của hỗn hợp xúc tác là dieste thơm phenylen được thế. Dieste thơm phenylen được thế có thể là dieste thơm phenylen được thế bất kỳ như đã nêu trong bản mô tả.

Theo một phương án, chất cho điện tử nội của hỗn hợp xúc tác là chất cho điện tử nội kết hợp. Chất cho điện tử nội kết hợp này có thể bao gồm (i) dieste thơm phenylen được thế và phtalat, (ii) dieste thơm phenylen được thế và benzoat (như etyl benzoat), hoặc (iii) dieste thơm phenylen được thế và diete.

Hỗn hợp xúc tác bao gồm chất đồng xúc tác. Được sử dụng trong bản mô tả này, “chất đồng xúc tác” là chất có khả năng chuyển hóa chất xúc tác chính thành chất xúc tác có hoạt tính dùng cho quá trình trùng hợp. Chất đồng xúc tác có thể bao gồm hydrua, alkyl, hoặc aryl của nhôm, lithi, kẽm, tin, cadimi, berili, magie, và tổ hợp của chúng. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là chất đồng xúc tác hydrocarbyl nhôm được biểu thị bởi công thức R_3Al trong đó mỗi nhóm R là nhóm alkyl, xycloalkyl, aryl, hoặc hydrua; ít nhất một R là nhóm hydrocarbyl; hai hoặc ba nhóm R có thể được kết hợp trong một gốc vòng tạo thành cấu trúc dị vòng; mỗi nhóm R có thể giống nhau hoặc khác nhau; và mỗi nhóm R, là gốc hydrocarbyl, có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, và tốt hơn là từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon. Theo một phương án tiếp theo, mỗi gốc alkyl có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh và gốc hydrocarbyl có thể là gốc hỗn hợp, *nghĩa là*,

gốc này có thể chứa các nhóm alkyl, aryl, và/hoặc xycloalkyl. Ví dụ không giới hạn về các gốc thích hợp là: metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, n-pentyl, neopentyl, n-hexyl, 2-metylpentyl, n-heptyl, n-octyl, isooctyl, 2-etylhexyl, 5,5-dimetylhexyl, n-nonyl, n-đexyl, isodecyl, n-undexyl, n-đodexyl.

Ví dụ không giới hạn về các hợp chất hydrocarbyl nhôm thích hợp là như sau: triisobutylalumin, tri-n-hexylalumin, diisobutylalumin hyđrua, di-n-hexylalumin hyđrua, isobutylalumin dihyđrua, n-hexylalumin dihyđrua, diisobutylhexylalumin, isobutylđihexylalumin, trimetylalumin, trietylalumin, tri-n-propylalumin, triisopropylalumin, tri-n-butylalumin, tri-n-octylalumin, tri-n-đexylalumin, tri-n-đodexylalumin. Theo một phương án, chất đồng xúc tác được chọn từ trietylalumin, triisobutylalumin, tri-n-hexylalumin, diisobutylalumin hyđrua, và di-n-hexylalumin hyđrua.

Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất hydrocarbyl nhôm được biểu thị bởi công thức R_nAlX_{3-n} trong đó $n = 1$ hoặc 2 , R là alkyl, và X là halogenua hoặc alkoxit. Ví dụ không giới hạn về các hợp chất thích hợp là như sau: metylaluminoxan, isobutylaluminoxan, dietylalumin etoxit, diisobutylalumin clorua, tetraetylđialuminoxan, tetraisobutylđialuminoxan, dietylalumin clorua, etylalumin điclорua, metylalumin điclорua, và dimetylalumin clorua.

Theo một phương án, chất đồng xúc tác là trietylalumin. Tỷ lệ mol giữa nhôm và titan nằm trong khoảng từ 5:1 đến 500:1, hoặc nằm trong khoảng từ 10:1 đến 200:1, hoặc nằm trong khoảng từ 15:1 đến 150:1, hoặc nằm trong khoảng từ 20:1 đến 100:1. Theo một phương án khác, tỷ lệ mol giữa nhôm và titan là khoảng 45:1.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác bao gồm chất cho điện tử ngoại. Được sử dụng trong bản mô tả này, “chất cho điện tử ngoại” là hợp chất được bổ sung độc lập với sự tạo thành chất xúc tác chính và chứa ít nhất một nhóm chức có khả năng trao một cặp điện tử cho nguyên tử kim loại. Không bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể, tin rằng chất cho điện tử ngoại làm gia tăng tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác, (*nghĩa là*, giảm chất liệu tan xylen trong polyme tạo thành).

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại có thể được chọn từ một hoặc nhiều chất sau: alkoxysilan, amin, ete, carboxylat, keton, amit, carbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, và/hoặc sulfoxit.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là alkoxysilan. Alkoxysilan này có công thức chung: $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ (I) trong đó R trong mỗi lần xuất hiện độc lập là hydro hoặc nhóm hydrocarbyl hoặc amin tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, nhóm R này chứa tới 20 nguyên tử không kể hydro và halogen; R' là nhóm C_{1-4} alkyl; và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo một phương án, R là C_{6-12} aryl, alkyl hoặc aralkyl, C_{3-12} xycloalkyl, C_{3-12} alkyl mạch nhánh, hoặc nhóm amin mạch vòng hoặc không vòng có từ 3 đến 12 nguyên tử cacbon, R' là C_{1-4} alkyl, và m bằng 1 hoặc 2. Ví dụ không giới hạn về thành phần silan thích hợp bao gồm đixyclopentylđimetoxyasilan, đitert-butylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđimetoxyasilan, metylxyclohexyldietoxyasilan, etylxyclohexylđimetoxyasilan, diphenylđimetoxyasilan, diisopropylđimetoxyasilan, đin-propylđimetoxyasilan, diisobutylđimetoxyasilan, diisobutyldietoxyasilan, isobutylisopropylđimetoxyasilan, đin-butylđimetoxyasilan, xyclopentyltrimetoxyasilan, isopropyltrimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan, etyltrietoxyasilan, tetrametoxyasilan, tetraetoxysilan, dietylamino-trietoxyasilan, xyclopentylpyrolidinodimetoxyasilan, bis(pyrolidino)đimetoxyasilan, bis(perhydroisoquinolino)đimetoxyasilan, và dimetylđimetoxyasilan. Theo một phương án, thành phần silan là đixyclopentylđimetoxyasilan (DCPDMS), metylxyclohexylđimetoxyasilan (MChDMS), hoặc n-propyltrimetoxyasilan (NPTMS), và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại có thể là hỗn hợp bao gồm ít nhất 2 alkoxysilan. Theo một phương án tiếp theo, hỗn hợp này có thể là đixyclopentylđimetoxyasilan và metylxyclohexylđimetoxyasilan, đixyclopentylđimetoxyasilan và tetraetoxysilan, hoặc đixyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltrietoxyasilan.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại được chọn từ một hoặc nhiều chất sau: benzoat, suxinat, và/hoặc diol este. Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là 2,2,6,6-tetrametylpiperidin. Theo một phương án khác, chất cho điện tử ngoại là diete.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác bao gồm tác nhân giới hạn hoạt tính (ALA). Được sử dụng trong bản mô tả này, “tác nhân giới hạn hoạt tính” (“ALA”) là chất làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao (*nghĩa là*, nhiệt độ lớn hơn khoảng 85°C). ALA ức chế hoặc theo cách khác ngăn ngừa sự xáo trộn trong thiết bị phản ứng trùng hợp 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 thiết bị phản ứng tăng. Các chất xúc tác Ziegler-Natta cũng thường duy trì hoạt tính cao gần với nhiệt độ nóng chảy của polyme được tạo ra. Nhiệt tạo thành bởi phản ứng trùng hợp toả nhiệt có thể làm cho các hạt polyme tạo thành các khối kết tụ và cuối cùng có thể làm phá vỡ tính liên tục của quy trình sản xuất polyme. ALA làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, bằng cách đó ngăn ngừa sự xáo trộn trong thiết bị phản ứng, làm giảm (hoặc ngăn ngừa) sự kết tụ các hạt, và đảm bảo tính liên tục của quy trình trùng hợp.

Tác nhân giới hạn hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), poly(alken glycol)este, diol este, và tổ hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là este của axit mono-hoặc poly-carboxylic béo hoặc thơm. Ví dụ không giới hạn về este của axit monocarboxylic thích hợp bao gồm etyl và metyl benzoat, etyl p-metoxibenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, etyl acrylat, metyl metacrylat, etyl axetat, etyl p-clobenzoat, hexyl p-aminobenzoat, isopropyl naphtenat, n-amyl toluat, etyl xyclohexanoat và propyl pivalat.

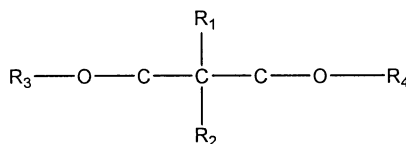
Ví dụ không giới hạn về thích hợp este của axit polycarboxylic bao gồm đimetyl phtalat, dietyl phtalat, đi-n-propyl phtalat, diisopropyl phtalat, đi-n-butyl phtalat, diisobutyl phtalat, di-tert-butyl phtalat, diisoamyl phtalat, di-tert-amyl phtalat, dineopentyl phtalat, đi-2-etylhexyl phtalat, đi-2-etylđexyl phtalat, dietyl terephtalat, dioctyl terephtalat, và bis[4-(vinylxy)butyl]terephtalat.

Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon, có thể là mono- hoặc poly- (hai hoặc nhiều hơn hai) este, có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể bão hoà hoặc chưa bão hoà, và hỗn hợp bất kỳ của chúng. Este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon cũng có thể được thể bằng một hoặc nhiều phần tử thể chứa nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15 hoặc 16. Ví dụ không giới hạn về este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon thích hợp bao gồm C₁₋₂₀ alkyl este của axit C₄₋₃₀ mono carboxylic béo, C₁₋₂₀ alkyl este của axit C₈₋₂₀ monocarboxylic béo, C₁₋₄ allyl mono- và dieste của axit C₄₋₂₀ monocarboxylic béo và axit dicarboxylic, C₁₋₄ alkyl este của axit C₈₋₂₀ monocarboxylic béo và điaxit carboxylic, và các dẫn xuất C₄₋₂₀ mono- hoặc polycarboxylat của C₂₋₁₀₀ (poly)glycol hoặc C₂₋₁₀₀ (poly)glycol ete. Theo một phương án tiếp theo, este của axit béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon có thể là laurat, myristat, palmitat, stearat, oleat, sebacat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc

diacetat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-myristat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-laurat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc di-oleat, glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri-este của axit carboxylic béo có từ 2 đến 40 nguyên tử cacbon, và hỗn hợp của nó. Theo một phương án tiếp theo, este béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon là isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, tác nhân giới hạn hoạt tính bao gồm diete. Diete có thể là hợp chất 1,3-diete có công thức (VI) sau đây:

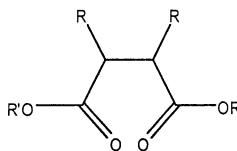
(VI)



trong đó từ R_1 đến R_4 độc lập với nhau là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có tới 20 nguyên tử cacbon, có thể tùy ý chứa một nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, và R_1 và R_2 có thể là nguyên tử hydro. Dialkylete có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và có thể bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau: alkyl, xycloaliphatic, aryl, các gốc alkylaryl hoặc arylalkyl có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon, và hydro. R_1 và R_2 có thể liên kết để tạo thành cấu trúc vòng, như xyclopentadien hoặc floren.

Theo một phương án, tác nhân giới hạn hoạt tính bao gồm thành phần suxinat có công thức (VII) sau đây:

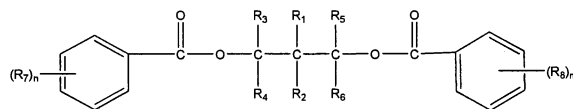
(VII)



trong đó R và R' có thể giống nhau hoặc khác nhau, R và/hoặc R' bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau: hydro, nhóm alkyl, alkenyl, xycloalkyl, aryl, arylalkyl hoặc alkylaryl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa nguyên tử khác loại. Một hoặc nhiều cấu trúc vòng có thể được tạo thành nhờ một hoặc cả hai nguyên tử cacbon ở vị trí 2 và 3.

Theo một phương án, tác nhân giới hạn hoạt tính bao gồm diol este có công thức (VIII) sau đây:

(VIII)



trong đó n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5. R_1 và R_2 , có thể giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể được chọn từ hydro, nhóm methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, allyl, phenyl, hoặc halophenyl. R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 có thể giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể được chọn từ hydro, halogen, hydrocarbonyl được thế hoặc không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các nhóm R_1 - R_6 có thể tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thay thế cho cacbon, hydro hoặc cả hai, nguyên tử khác loại này được chọn từ nitơ, oxy, lưu huỳnh, silic, photpho và halogen. R_7 và R_8 , có thể giống nhau hoặc khác nhau, và có thể được liên kết với nguyên tử cacbon bất kỳ ở vị trí thứ 2-, 3-, 4-, 5-, và 6 trên vòng phenyl.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung riêng rẽ vào thiết bị phản ứng. Theo một phương án khác, chất cho điện tử ngoại và tác nhân giới hạn hoạt tính có thể được trộn trước với nhau và sau đó được bổ sung vào thiết bị phản ứng ở dạng hỗn hợp. Trong hỗn hợp này, nhiều hơn một chất cho điện tử ngoại hoặc nhiều hơn một tác nhân giới hạn hoạt tính có thể được sử dụng. Theo một phương án, hỗn hợp này là dioxyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, dioxyclopentylđimetoxyasilan và poly(etylen glycol) laurat, dioxyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat và poly(etylen glycol) dioleat, methylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat, dimetylđimetoxyasilan và methylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, dioxyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat, và dioxyclopentylđimetoxyasilan và tetraethoxyasilan và isopropyl myristat, và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác bao gồm các chất cho điện tử ngoại bất kỳ nêu trên cùng với tác nhân giới hạn hoạt tính bất kỳ nêu trên.

Hỗn hợp xúc tác theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai phương án nêu trong bản mô tả.

Theo một phương án, quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin được đề xuất. Quy trình này bao gồm bước cho olefin tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong các điều kiện trùng hợp. Hỗn hợp xúc tác này bao gồm dieste thơm phenylen được thế. Dieste thơm

phenylen được thế này có thể là phenylen đibenzoat được thế bất kỳ như đã nêu trong bản mô tả. Quy trình này còn bao gồm bước tạo polyme trên cơ sở olefin.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác bao gồm hỗn hợp chất xúc tác chính và chất đồng xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác chính có thể là hỗn hợp chất xúc tác chính bất kỳ như đã nêu trong bản mô tả. Hỗn hợp chất xúc tác chính có thể bao gồm dieste thơm phenylen được thế dùng làm chất cho điện tử nội hoặc chất cho điện tử nội kết hợp như đã nêu trong bản mô tả. Chất đồng xúc tác có thể là chất đồng xúc tác bất kỳ như đã nêu trong bản mô tả. Hỗn hợp xúc tác có thể tùy ý bao gồm chất cho điện tử ngoại và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính như đã mô tả trên đây.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở olefin có thể là olefin trên cơ sở propylen, olefin trên cơ sở etylen, và tổ hợp của chúng. Theo một phương án, polyme trên cơ sở olefin là polyme trên cơ sở propylen.

Một hoặc nhiều monome olefin có thể được đưa vào thiết bị phản ứng trùng hợp để phản ứng với chất xúc tác tạo thành polyme, hoặc tầng sôi của các hạt polyme. Ví dụ không giới hạn về monome olefin thích hợp bao gồm etylen, propylen, C₄₋₂₀ α -olefin, như 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-đexen, 1-đodexen và các chất tương tự; C₄₋₂₀ diolefin, như 1,3-butadien, 1,3-pentadien, norbornadien, 5-etyliden-2-norbornen (ENB) và đixyclopentadien; các hợp chất C₈₋₄₀ vinyl thơm bao gồm styren, o-, m-, và p-metylstyren, divinylbenzen, vinylbiphenyl, vinylnaptalen; và các hợp chất C₈₋₄₀ vinyl thơm được thế halogen như clostyren và flostyren.

Được sử dụng trong bản mô tả này, “các điều kiện trùng hợp” là 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 xúc tác và olefin để tạo thành polyme mong muốn. Quy trình trùng hợp có thể là quy trình trùng hợp pha khí, huyền phù đặc, hoặc quy trình trùng hợp khối, vận hành trong một hoặc nhiều hơn một thiết bị phản ứng.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp xảy ra bằng cách trùng hợp pha khí. Được sử dụng trong bản mô tả này, “trùng hợp pha khí” là cho môi trường tạo tầng sôi đi qua từ dưới lên, môi trường tạo tầng sôi này chứa một hoặc nhiều monome, với sự có mặt của chất xúc tác đi qua tầng sôi bao gồm các hạt polyme được duy trì ở trạng thái tạo tầng sôi bởi môi trường tạo tầng sôi. Thuật ngữ “tầng sôi”, “được tạo tầng sôi”, hoặc “tạo tầng sôi” là quy trình tiếp xúc khí-rắn trong đó tầng bao gồm các hạt polyme được

mịn được đẩy lên và được khuấy bởi một dòng khí đi lên. Sự tạo tầng sôi xảy ra trong tầng hạt khi dòng chất lưu đi lên qua khe hở của tầng hạt tạo ra chênh lệch áp suất và số gia lực ma sát lớn hơn khối lượng hạt. Do vậy, “tầng sôi” để chỉ việc một số lượng lớn các hạt polyme được tạo huyền phù ở trạng thái tạo tầng sôi bởi dòng môi trường tạo tầng sôi. “Môi trường tạo tầng sôi” là một hoặc nhiều khí olefin, tùy ý khí mang (như H_2 hoặc N_2) và tùy ý chất lỏng (như hydrocacbon) đi từ dưới lên qua thiết bị phản ứng pha khí.

Thiết bị phản ứng trùng hợp pha khí tiêu biểu (hoặc thiết bị phản ứng pha khí) bao gồm một bình phản ứng (*nghĩa là*, thiết bị phản ứng), tầng sôi, đĩa phân phối, đường ống vào và ra, máy nén, bộ làm mát khí tuần hoàn hoặc thiết bị trao đổi nhiệt, và hệ thống tháo sản phẩm. Bình phản ứng bao gồm vùng phản ứng và vùng giảm tốc độ, mỗi vùng đều được đặt trên đĩa phân phối. Tầng sôi được đặt trong vùng phản ứng. Theo một phương án, môi trường tạo tầng sôi bao gồm khí propylen và ít nhất một khí khác như olefin và/hoặc khí mang như hydro hoặc nitơ.

Theo một phương án, việc tiếp xúc xảy ra bằng cách nạp hỗn hợp xúc tác vào thiết bị phản ứng trùng hợp và đưa olefin vào thiết bị phản ứng trùng hợp này. Theo một phương án, chất đồng xúc tác có thể được trộn với hỗn hợp chất xúc tác chính (trộn trước) trước khi đưa hỗn hợp chất xúc tác chính vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Theo một phương án khác, chất đồng xúc tác được thêm vào thiết bị phản ứng trùng hợp một cách độc lập với hỗn hợp chất xúc tác chính. Việc đưa một cách độc lập chất đồng xúc tác vào thiết bị phản ứng trùng hợp có thể được thực hiện đồng thời, hoặc về cơ bản đồng thời, với việc nạp hỗn hợp chất xúc tác chính.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp có thể bao gồm bước trùng hợp sơ bộ. Quy trình trùng hợp sơ bộ bao gồm bước cho một lượng nhỏ olefin tiếp xúc với hỗn hợp chất xúc tác chính sau khi hỗn hợp chất xúc tác chính này được cho tiếp xúc với chất đồng xúc tác và tác nhân xác định tính chọn lọc và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính. Tiếp theo, dòng chất xúc tác đã được hoạt hóa sơ bộ thu được được đưa vào vùng phản ứng của thiết bị trùng hợp và được cho tiếp xúc với lượng monome olefin còn lại được polyme hóa, và tùy ý một hoặc nhiều hợp phần chất cho điện tử ngoại. Bước trùng hợp sơ bộ khiến cho hỗn hợp chất xúc tác chính kết hợp với chất đồng xúc tác và tác nhân xác định tính chọn lọc và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính, hỗn hợp này phân tán trong

chất nền chứa polyme tạo thành. Tùy ý, những lượng tác nhân xác định tính chọn lọc và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính nữa có thể được bổ sung.

Theo một phương án, quy trình trùng hợp có thể bao gồm bước hoạt hóa sơ bộ. Hoạt hóa sơ bộ bao gồm bước cho hỗn hợp chất xúc tác chính tiếp xúc với chất đồng xúc tác và tác nhân xác định tính chọn lọc và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính. Tiếp theo, dòng chất xúc tác đã được hoạt hóa sơ bộ thu được được đưa vào vùng phản ứng của thiết bị trùng hợp và được cho tiếp xúc với monome olefin được polyme hóa, và tùy ý một hoặc nhiều hợp phần chất cho điện tử ngoại. Việc hoạt hóa sơ bộ khiến cho hỗn hợp chất xúc tác chính được kết hợp với chất đồng xúc tác và tác nhân xác định tính chọn lọc và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính. Tùy ý, những lượng tác nhân xác định tính chọn lọc và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính nữa có thể được bổ sung.

Theo một phương án, quy trình này bao gồm trộn chất cho điện tử ngoại (và tùy ý tác nhân giới hạn hoạt tính) với hỗn hợp chất xúc tác chính. Chất cho điện tử ngoại có thể được tạo phức với chất đồng xúc tác và trộn với hỗn hợp chất xúc tác chính (trộn trước) trước khi cho hỗn hợp xúc tác tiếp xúc với olefin. Theo một phương án khác, chất cho điện tử ngoại và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính có thể được bổ sung độc lập vào thiết bị phản ứng trùng hợp. Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là dixyclopentylđimetoxyasilan hoặc n-propyltrimetoxyasilan.

Theo một phương án khác, hỗn hợp xúc tác bao gồm dixyclopentylđimetoxyasilan hoặc n-propyltrimetoxyasilan và tác nhân giới hạn hoạt tính như isopropyl myristat.

Theo một phương án, polypropylen homopolyme được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Sau đó, toàn bộ hỗn hợp trong thiết bị phản ứng thứ nhất được chuyển đến thiết bị phản ứng thứ hai mà etylen được đưa vào đó. Kết quả là copolyme propylen-etylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai.

Theo một phương án, homopolyme polypropylen được tạo ra bằng cách đưa propylen và hỗn hợp chất xúc tác chính bất kỳ theo sáng chế, chất đồng xúc tác, các chất cho điện tử ngoại, và tác nhân giới hạn hoạt tính vào thiết bị phản ứng thứ nhất. Homopolyme polypropylen này được đưa vào thiết bị phản ứng thứ hai cùng với etylen và tùy ý chất cho điện tử ngoại và/hoặc tác nhân giới hạn hoạt tính. Chất cho điện tử ngoại và tác nhân giới hạn hoạt tính có thể là giống hoặc khác với hợp phần tương ứng được sử dụng trong thiết bị phản ứng thứ nhất. Kết quả là copolyme propylen-etylen được tạo ra trong thiết bị phản ứng thứ hai.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo polyme trên cơ sở propylen có lưu lượng dòng nóng chảy (MFR) nằm trong khoảng từ 0,01g/10 phút đến 800g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1g/10 phút đến 200g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5g/10 phút đến 150g/10 phút. Theo một phương án tiếp theo, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme polypropylen.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo polyme trên cơ sở propylen có hàm lượng chất tan trong xylen nằm trong khoảng từ 0,5% đến 10%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 8%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 4%. Theo một phương án tiếp theo, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme polypropylen.

Theo một phương án, olefin là propylen. Quy trình này bao gồm bước tạo polyme trên cơ sở propylen có chỉ số đa phân tán (PDI) nằm trong khoảng từ 4 đến 15, hoặc nằm trong khoảng từ 4 đến 10, hoặc nằm trong khoảng từ 4 đến 8. Theo một phương án tiếp theo, polyme trên cơ sở propylen là homopolyme polypropylen.

Sáng chế đề xuất một quy trình trùng hợp khác. Theo một phương án, quy trình trùng hợp được đề xuất bao gồm bước cho propylen và etylen và/hoặc 1-buten tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong các điều kiện trùng hợp. Hỗn hợp xúc tác này có thể là hỗn hợp xúc tác bất kỳ nêu trong bản mô tả chứa dieste thơm phenylen được thế. Quy trình này bao gồm bước tạo interpolyme (liên polyme) trên cơ sở propylen ngẫu nhiên có MFR nằm trong khoảng từ 0,01 g/10 phút đến 200g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1g/10 phút đến 100g/10 phút, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5g/10 phút đến 70g/10 phút. Interpolyme trên cơ sở propylen tạo thành có hàm lượng chất tan trong xylen nằm trong khoảng từ 0,5% đến 40%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 30%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 20%.

Interpolyme trên cơ sở propylen được tạo thành có hàm lượng comonome tính theo phần trăm khối lượng so với propylen nằm trong khoảng từ 0,001% đến 20%, hoặc nằm trong khoảng từ 0,01% đến 15%, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10%.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở olefin (*nghĩa là*, polyme trên cơ sở propylen) được tạo ra theo quy trình bất kỳ nêu trên bao gồm dieste thơm phenylen được thế.

Quy trình trùng hợp theo sáng chế có thể chứa hai hoặc nhiều hơn hai phương án nêu trong bản mô tả.

Không mong muốn bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng hỗn hợp xúc tác theo sáng chế với chất cho điện tử nội là dieste thơm phenylen được thể tạo ra polyme trên cơ sở olefin có phân bố trọng lượng phân tử rộng, hoạt tính xúc tác cao, và tính chọn lọc lập thể cao. Hơn nữa, dieste thơm phenylen được thể theo sáng chế có lợi trong việc tạo cho hỗn hợp chất xúc tác chính, hỗn hợp xúc tác, và polyme trên cơ sở olefin theo sáng chế những đặc tính bao gồm không chứa phtalat, hoặc theo cách khác không có hoặc tránh được việc có phtalat và/hoặc dẫn xuất của nó.

Các định nghĩa

Toàn bộ các viện dẫn tới Bảng hệ thống tuần hoàn của các nguyên tố là đều để chỉ Bảng tuần hoàn của các nguyên tố đã được công bố và đăng ký bởi CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các viện dẫn bất kỳ tới Nhóm hoặc các Nhóm để chỉ Nhóm hoặc các Nhóm được nêu trong Bảng tuần hoàn của các nguyên tố sử dụng hệ thống IUPAC để đánh số cho các nhóm. Trừ khi được đưa ra cách cụ thể trong này, các phần và các phần trăm đều tính theo khối lượng. Nhằm cho các mục đích thực hành patent ở Mỹ, các nội dung của patent, đơn yêu cầu cấp patent, hoặc công bố bất kỳ được viện dẫn là được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn tới toàn bộ nội dung của chúng (hoặc tài liệu tương đương theo luật Mỹ của chúng cũng được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn), đặc biệt là đối với phần mô tả về kỹ thuật tổng hợp, các định nghĩa (ở mức không trái ngược với định nghĩa bất kỳ được đưa ra ở đây) và các khái niệm chung trong lĩnh vực kỹ thuật này.

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

Khoảng trị số bất kỳ được nêu trong bản mô tả này, bao gồm tất cả các trị số từ trị số thấp đến trị số cao, theo số gia của một đơn vị, với điều kiện có sự phân cách ít nhất hai đơn vị giữa trị số thấp bất kỳ và trị số cao bất kỳ. Ví dụ, nếu tuyên bố rằng lượng của hợp phần, hoặc giá trị của đặc tính thành phần hoặc đặc tính vật lý, ví dụ như, lượng hỗn hợp trộn, nhiệt độ làm mềm, chỉ số nóng chảy, v.v., nằm trong khoảng từ 1 đến 100, có nghĩa là tất cả các trị số riêng biệt, như 1, 2, 3, v.v. và tất cả các khoảng phụ, như từ 1 đến 20, 55 đến 70, 97 đến 100, v.v., được liệt kê trong bản mô tả sáng chế. Đối với các trị số nhỏ hơn một, một đơn vị thích hợp được xem là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1. Đây chỉ là ví dụ về các giá trị cụ thể được dự tính và tất cả các tổ hợp có thể bao gồm các trị số nằm trong khoảng từ trị số thấp nhất đến trị số cao nhất được liệt kê, được xem là bao hàm trong sáng chế. Nói cách khác, khoảng trị số bất kỳ nêu trong bản mô tả bao hàm trị số hoặc khoảng phụ bất kỳ thuộc khoảng đã chỉ ra. Khoảng trị số đã nêu, như đã bàn luận trong bản mô tả này, liên quan đến chỉ số nóng chảy, lưu lượng dòng nóng chảy, và các đặc tính khác.

Các thuật ngữ "hỗn hợp trộn" hoặc "hỗn hợp trộn polyme" khi được sử dụng ở đây, để chỉ một hỗn hợp trộn bao gồm hai hoặc nhiều polyme. Một hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc không thể trộn lẫn được (không tách pha ở mức phân tử). Hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc không thể tách pha. Một hỗn hợp trộn như vậy có thể chứa hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình vùng, như được xác định theo các phương pháp quang phổ điện tử truyền, tán xạ ánh sáng, tán xạ tia x, và các phương pháp khác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Thuật ngữ "hỗn hợp" khi được sử dụng ở đây, chỉ hỗn hợp của các chất chứa hỗn hợp này, cũng như các sản phẩm phản ứng và các sản phẩm phân huỷ được tạo thành từ các chất chứa hỗn hợp này.

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

các polyme được điều chế từ bốn loại khác nhau của các monome hoặc các comonome), và tương tự.

Thuật ngữ "interpolyme," khi được sử dụng ở đây, chỉ các polyme được điều chế bởi quá trình trùng hợp ít nhất là hai loại monome khác nhau. Thuật ngữ chung interpolyme do vậy bao gồm các copolyme, thường được sử dụng để nói tới các polyme được điều chế từ hai monome khác nhau, và các polyme được điều chế từ nhiều hơn hai loại monome khác nhau.

Thuật ngữ "polyme trên cơ sở olefin" để chỉ polyme chứa phần trăm khối lượng chủ yếu là olefin, ví dụ etylen hoặc propylen, ở dạng đã trùng hợp, tính theo tổng khối lượng polyme. Các ví dụ không nhằm giới hạn 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, chỉ polyme bao gồm phần trăm khối lượng chiếm chủ yếu là monome etylen đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và tùy ý là có thể chứa ít nhất một comonome đã được trùng hợp.

Thuật ngữ "interpolyme etylen/ α -olefin" khi được sử dụng ở đây, chỉ interpolyme bao gồm phần trăm khối lượng chiếm chủ yếu là etylen monome đã trùng hợp (tính theo tổng khối lượng của các monome có thể trùng hợp được), và ít nhất một α -olefin đã được trùng hợp.

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

Thuật ngữ "alkyl," khi được sử dụng ở đây, chỉ gốc hydrocacbon không vòng mạch nhánh hoặc mạch thẳng, 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, n-butyl, t-butyl, i-butyl (hoặc 2-metylpropyl), v.v.. Các alkyl này có từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ "alkyl đã được thế" khi được sử dụng ở đây, chỉ alkyl như vừa mô tả trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro liên kết với cacbon bất kỳ của alkyl được thay thế bằng một nhóm khác như halogen, aryl, aryl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, halogen, haloalkyl, hydroxy, amino,

phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, và các sự kết hợp của chúng. Các alkyl được thể thích hợp bao gồm, ví dụ, benzyl, triflorometyl và tương tự.

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

Ví dụ thực hiện sáng chế

Mô đun uốn được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D790-00.

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

Độ hòa tan trong xylen (XS: Xylene Solubles) đo được bằng cách áp dụng phương pháp ^1H NMR như được mô tả trong patent Mỹ số 5,539,309.

Chỉ số đa phân tán (PDI: *Polydispersity Index*) được đo bằng lưu biến kế AR-G2 là một quang phổ kế động kiểm soát ứng suất do hãng TA Instruments sản xuất bằng cách áp dụng phương pháp theo Zeichner GR, Patel PD (1981) "A comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology" Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada. Lò ETC được sử dụng để khống chế nhiệt độ ở $180^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. Nitơ được sử dụng để làm sạch bên trong lò nhằm giữ cho mẫu không bị thoái biến bởi oxy và hơi ẩm. Cặp phễu có đường kính 25mm và bộ kẹp mẫu dạng tấm được sử dụng. Các mẫu được đúc ép thành tấm có kích thước 50mm x 100mm x 2mm. Sau đó, các mẫu được cắt thành hình vuông có cạnh 19mm và được đặt vào chính giữa của tấm đáy. Hình học của phễu bên trên bao gồm (1) góc côn: 5:42:20 (độ:phút:I); (2) đường kính: 25mm; (3) khe cắt: 149 μm . Dạng hình học của tấm đáy là hình trụ cỡ 25mm.

Phương pháp thử nghiệm:

- (1) Phễu và bộ kẹp mẫu dạng tấm được gia nhiệt trong lò ETC ở 180°C trong 2 giờ. Sau đó, khe hở được làm bằng không dưới sự chụp khí nitơ.
- (2) Phễu được nâng lên 2,5mm và mẫu được đặt vào bên trên tấm đáy.
- (3) Bắt đầu định thời gian trong 2 phút.
- (4) Phễu bên trên ngay lập tức được hạ xuống sát ngay trên mẫu bằng cách quan sát lực pháp tuyến.

- (5) Sau hai phút, mẫu được ép xuống khe cút 165 μ m bằng cách hạ thấp phễu bên trên.
- (6) Lực pháp tuyến được quan sát. Khi lực pháp tuyến giảm xuống <0,05 Newton, mẫu thừa được lấy ra khỏi mép của phễu và bộ kẹp mẫu dạng tấm bằng dao bay.
- (7) Phễu bên trên được hạ thấp một lần nữa xuống khe cút có kích thước 149 μ m.
- (8) Thử nghiệm quét tần số dao động (*Oscillatory Frequency Sweep*) được thực hiện dưới các điều kiện này:

Thử nghiệm trễ ở 180°C trong 5 phút.

Các tần số: từ 628,3r/s tới 0,1r/s.

Tốc độ thu thập dữ liệu: 5 điểm theo hệ thập phân.

Độ biến dạng: 10%

- (9) Khi thử nghiệm này hoàn tất, mô đun cắt đứt (Gc) được dò tìm bằng chương trình phân tích dữ liệu Rheology Advantage Data Analysis của hãng TA Instruments.

- (10) $PDI = 100000 \div Gc$ (tính theo các đơn vị Pa).

Điểm nóng chảy cuối Tm(f) là nhiệt độ làm nóng chảy hầu hết các tinh thể hoàn chỉnh trong mẫu và được xem là số đo chỉ số đẳng cấu và mức độ tinh thể hóa polyme vốn có. Thử nghiệm được tiến hành bằng cách sử dụng dụng cụ đo nhiệt lượng bằng tia quét vi phân TA Q100. Mẫu được đun nóng từ 0°C đến 240°C với tốc độ 80°C/phút, được làm lạnh ở cùng tốc độ đến 0°C, sau đó đun nóng lại ở cùng tốc độ đến 150°C, được giữ ở 150°C trong 5 phút và được đun nóng từ 150°C đến 180°C ở tốc độ 1,25°C/phút. Tm(f) được xác định từ chu trình cuối cùng này bằng cách tính toán điểm khởi đầu đường nền ở cuối đường cong gia nhiệt.

Phương pháp thử nghiệm:

- (1) Dụng cụ định cỡ với chất chuẩn là indi có độ tinh khiết cao.
- (2) Làm sạch đầu/khoang dụng cụ bằng khí nitơ với tốc độ dòng không đổi là 50ml/phút.

- (3) Chuẩn bị mẫu:

Nén 1,5g bột mẫu thành khuôn bằng cách sử dụng khuôn nén 30-G302H-18-CX Wabash Compression Molder (30 tấn): (a) đun nóng hỗn hợp ở 230°C trong 2 phút tiếp xúc; (b) nén mẫu ở cùng nhiệt độ với áp suất 20 tấn trong 1 phút; (c) làm lạnh mẫu đến 45°F (7,2°C) và giữ trong 2 phút với áp suất 20 tấn; (d) cắt tấm này thành 4 với kích cỡ

giống nhau, xếp chồng chúng lên nhau, và lặp lại các bước từ (a) đến (c) để làm đồng nhất mẫu.

(4) Cân một miếng mẫu (tốt hơn là với khối lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 8mg) từ tấm mẫu và bọc nó trong một đĩa chứa mẫu làm từ nhôm tiêu chuẩn. Đặt đĩa đã bọc chứa mẫu lên phía dành cho mẫu của đầu/khoang dụng cụ định cỡ và đặt một đĩa đã bọc không chứa mẫu lên phía dành cho mẫu đối chứng. Nếu sử dụng thiết bị lấy mẫu tự động, cân một số loại mẫu khác nhau và cài đặt trình tự cho máy.

(5) Đo:

(i) Lưu trữ dữ liệu: tắt

(ii) tăng từ 80,00°C/phút đến 240,00°C

(iii) đẳng nhiệt trong 1,00 phút

(iv) giảm từ 80,00°C/phút đến 0,00°C

(v) đẳng nhiệt trong 1,00 phút

(vi) tăng từ 80,00°C/phút đến 150,00°C

(vii) đẳng nhiệt trong 5,00 phút

(viii) Lưu trữ dữ liệu: bật

(ix) tăng từ 1,25°C/phút đến 180,00°C

(x) kết thúc phương pháp

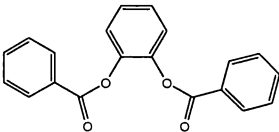
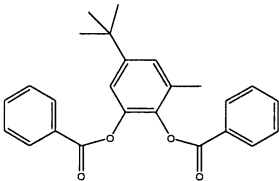
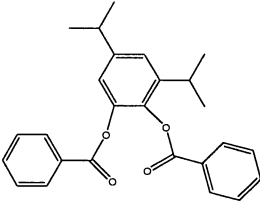
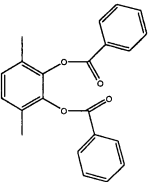
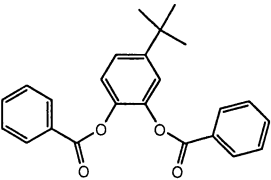
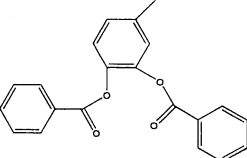
(6) Tính toán: $T_m(f)$ được xác định bằng cách chặn hai đường. Vẽ một đường thẳng từ đường nền với nhiệt độ cao. Vẽ một đường khác đi qua điểm uốn của đường cong đến gần với đầu của đường cong ở phía nhiệt độ cao.

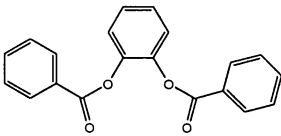
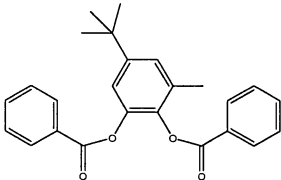
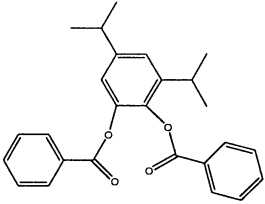
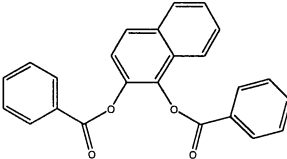
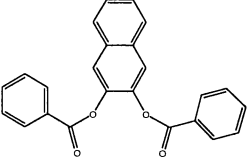
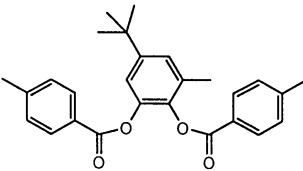
Các ví dụ thực hiện sáng chế được đưa ra dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa mà không nhằm giới hạn sáng chế.

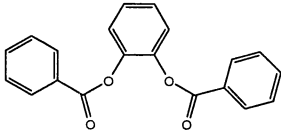
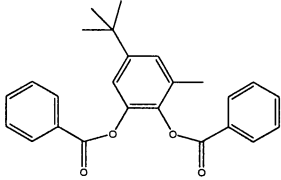
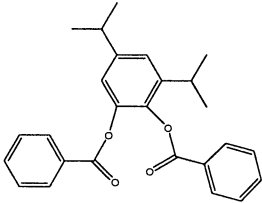
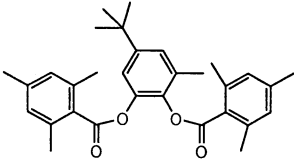
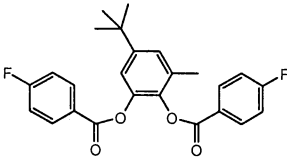
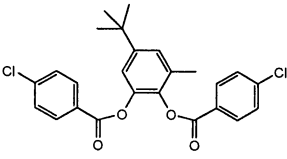
I. Dieste thơm phenylen được thể

Đieste thơm phenylen được thể có thể được tổng hợp theo Đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 61/141,959 (Số hồ sơ 68188) được nộp vào ngày 31 tháng 12 năm 2008, toàn bộ nội dung của tài liệu này được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn. Ví dụ không giới hạn về dieste thơm phenylen được thể thích hợp được nêu trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Hợp chất	Cấu trúc	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ , phần triệu)
1,2-phenylen đibenzoat (IED1)*		δ 8,08 (dd, 4H), 7,54 (tt, 2H), 7,34-7,43 (m, 8H).
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đibenzoat (IED2)		δ 8,08 (dd, 2H), 8,03 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,50 (tt, 1H), 7,38 (t, 2H), 7,34 (t, 2H), 7,21 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 2,28 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).
3,5-diisopropyl-1,2-phenylen đibenzoat (IED3)		δ 8,08 (dd, 2H), 7,00 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,48 (tt, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,11 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 3,11 (heptat, 1H), 2,96 (heptat, 1H), 1,30 (d, 6H), 1,26 (d, 6H).
3,6-đimetyl-1,2-phenylen đibenzoat (IED4)		δ 8,08 (d, 2H), 7,51 (t, 1H), 7,34 (d, 2H), 7,11 (s, 2H), 2,23 (s, 6H).
4-t-butyl-1,2-phenylen đibenzoat (IED5)		δ 8,07 (dd, 4H), 7,54 (m, 2H), 7,30-7,40 (m, 7H), 1,37 (s, 9H).
4-metyl 1,2-phenylen đibenzoat (IED6)		δ (ppm) 8,07 (d, 4H), 7,54 (t, 2H), 7,37 (t, 4H), 7,27 (d, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,15 (d, 1H), 2,42 (s, 3H).

Hợp chất	Cấu trúc	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ , phần triệu)
1,2-phenylen đibenzoat (IED1)*		δ 8,08 (dd, 4H), 7,54 (tt, 2H), 7,34-7,43 (m, 8H).
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đibenzoat (IED2)		δ 8,08 (dd, 2H), 8,03 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,50 (tt, 1H), 7,38 (t, 2H), 7,34 (t, 2H), 7,21 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 2,28 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).
3,5-diisopropyl-1,2-phenylen đibenzoat (IED3)		δ 8,08 (dd, 2H), 7,00 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,48 (tt, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,11 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 3,11 (heptat, 1H), 2,96 (heptat, 1H), 1,30 (d, 6H), 1,26 (d, 6H).
1,2-naphtalen đibenzoat (IED7)		δ 8,21-8,24 (m, 2H), 8,08-8,12 (m, 2H), 7,90-7,96 (m, 2H), 7,86 (d, 1H), 7,60 (m, 1H), 7,50-7,55 (m, 4H), 7,46 (t, 2H), 7,37 (t, 2H).
2,3-naphtalen đibenzoat (IED8)		δ 8,08-8,12 (m, 4H), 7,86-7,90 (m, 4H), 7,51-7,58 (m, 4H), 7,38 (t, 4H)
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đì(4-metylbenzoat) (IED9)		δ (ppm) 7,98 (d, 2H), 7,93 (d, 2H), 7,18 (d, 4H), 7,15 (d, 2H), 2,38 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 2,26 (s, 3H), 1,35 (s, 9H).

Hợp chất	Cấu trúc	^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , phần triệu)
1,2-phenylen đibenzoat (IED1)*		δ 8,08 (dd, 4H), 7,54 (tt, 2H), 7,34-7,43 (m, 8H).
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đibenzoat (IED2)		δ 8,08 (dd, 2H), 8,03 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,50 (tt, 1H), 7,38 (t, 2H), 7,34 (t, 2H), 7,21 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 2,28 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).
3,5-điisopropyl-1,2-phenylen đibenzoat (IED3)		δ 8,08 (dd, 2H), 7,00 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,48 (tt, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,11 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 3,11 (heptat, 1H), 2,96 (heptat, 1H), 1,30 (d, 6H), 1,26 (d, 6H).
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đì(2,4,6-trimetylbenzoat) (IED10)		δ (ppm) 7,25 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 6,81 (d, 4H), 2,36 (s, 3H), 2,30 (d, 6H), 2,25 (s, 6H), 2,23 (s, 6H), 1,36 (s, 9H).
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đì(4-flobenzoat) (IED11)		δ 7,98 (dd, 4H), 7,36 (dd, 4H), 7,21 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 2,26 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).
3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đì(4-clobenzoat) (IED12)		δ 7,98 (dd, 4H), 7,36 (dd, 4H), 7,21 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 2,26 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).

* so sánh

II. Hỗn hợp chất xúc tác chính

Tiền chất của chất xúc tác chính được nạp, theo khối lượng chỉ ra trong Bảng 2, vào bình thót cổ có lắp bộ phận khuấy cơ học và lắp bộ phận lọc ở đáy. 60ml dung môi hỗn hợp bao gồm TiCl_4 và clobenzen (1/1 theo thể tích) được đưa vào bình thót cổ và tiếp theo bổ sung 2,52mmol chất cho điện tử nội vào. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 115°C và được giữ ở nhiệt độ này trong 60 phút đồng thời khuấy ở 250 vòng/phút trước khi lọc khỏi chất lỏng. 60ml dung môi hỗn hợp được bổ sung một lần nữa và phản ứng được để cho tiếp tục ở cùng nhiệt độ mong muốn trong 60 phút đồng thời khuấy, sau đó lọc. Quy trình này được lặp lại một lần nữa. 70ml iso-octan được sử dụng để rửa chất rắn thu được ở nhiệt độ phòng. Sau khi loại dung môi bằng cách lọc, chất rắn được làm khô bằng dòng khí N_2 .

Bảng 2

Tiền chất của chất xúc tác chính	Khối lượng
MagTi-1	3,0g
SHAC TM 310	2,0g

MagTi-1 là tiền chất Mag/Ti được trộn với hỗn hợp bao gồm $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OEt})_8\text{Cl}_2$ (tiền chất MagTi được điều chế theo ví dụ 1 trong patent Mỹ số 6,825,146) với cỡ hạt trung bình là 50 micron. SHACTM 310 là chất xúc tác chứa benzoat (tiền chất của chất xúc tác chính BenMag với cỡ hạt trung bình là 27 micron) với etyl benzoat làm chất cho điện tử nội được điều chế theo Ví dụ 2 trong patent Mỹ số 6,825,146, toàn bộ tài liệu này được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn. Hàm lượng titan đối với mỗi hỗn hợp chất xúc tác chính thu được được nêu trong Bảng 3.

Hỗn hợp chất xúc tác chính được tạo ra theo quy trình nêu trên được nêu trong Bảng 3.

Bảng 3

Chất xúc tác chính #	Tiền chất	Chất cho điện tử 1	Chất cho điện tử 2	Ti (%)	OEt (%)	EB (%)	Chất cho điện tử 1 (%)
4949-27-1	MagTi-1	DiBP		3,03	0,21	0	13,68
4949-29-2	MagTi-1	DiBP		3,26	0,19	0	13,27
4949-4-2	MagTi-1	IED1		3,17	0,26	4,94	vết
4949-5-2	SHAC™ 310	IED1		3,88	0,2	1,96	vết
4949-8-2	MagTi-1	IED1	EB	3,13	0,39	6,29	1,27
4949-25-1	MagTi-1	IED2		3,52	0,27	4,08	10,31
4949-25-2	SHAC™ 310	IED2		3,23	0,11	2,33	10,62
4949-54-1	MagTi-1	IED3		4,1	0,32	5,02	8,19
4949-54-2	MagTi-1	IED3	EB	3,71	0,28	8,87	5,61
4949-51-3	MagTi-1	IED4		2,73	0,35	0,37	8,65
4949-51-4	MagTi-1	IED4	EB	2,52	0,34	1,68	7,51
1590-29-1	MagTi-1	IED5		3,13	0,33	0,26	4,50
1590-29-2 ¹	MagTi-1	IED5		2,82	0,25	0,08	5,64
1590-29-3 ²	MagTi-1	IED5		3,99	0,37	0,28	6,15
1910-27-3	MagTi-1	IED6		3,41	0,89	1,22	13,15
1910-27-4	SHAC™ 310	IED6		3,05	0,21	1,32	9,24
1590-28-1	MagTi-1	IED7		3,35	0,2	0,22	NM
1590-28-3	MagTi-1	IED8		3,73	0,19	0,15	NM
1910-14-1	MagTi-1	IED9		3,19	0,17	0	2,56
1910-14-2	SHAC™ 310	IED9		2,93	0,07	0,39	3,63

Chất xúc tác chính #	Tiền chất	Chất cho điện tử 1	Chất cho điện tử 2	Ti (%)	OEt (%)	EB (%)	Chất cho điện tử 1 (%)
1910-14-3	MagTi-1	IED9	MeBC	2,97	0,26	0	1,36
1910-27-1	MagTi-1	IED10		3,95	0,44	0	NM
1910-16-1	MagTi-1	IED11		2,94	0,12	0	12,23
1910-16-2	SHAC TM 310	IED11		3,03	0,07	0,93	7,54
1910-16-3	MagTi-1	IED12		2,76	0,16	0	12,14
1910-16-4	SHAC TM 310	IED12		1,82	0,10	0,60	8,75

¹ = IED được bổ sung trong suốt quá trình halogen hóa thứ nhất và thứ hai (TiCl₄)

² = IED được bổ sung trong suốt quá trình halogen hóa thứ nhất, thứ hai và thứ ba (TiCl₄)

EB = etyl benzoat

DEP = diethyl phtalat

DiBP = diisobutyl phtalat

IED = chất cho điện tử nội (từ Bảng 1)

MeBC = p-metylbenzoyl clorua

NM = không xác định

OEt = etoxit

% = phần trăm khối lượng theo tổng lượng hỗn hợp chất xúc tác chính

III. Trùng hợp

Quá trình trùng hợp được thực hiện trong propylen lỏng trong nồi hấp dung tích 1 galông (3,78 lít) bằng cách sử dụng vòi phun riêng rẽ. Chất cho điện tử ngoại là n-propyltrimetoxysilan (NPTMS) hoặc đixyclopentyldimetoxysilan (DCPDMS). Sau khi đưa thiết bị vào trạng thái hoạt động, thiết bị phản ứng được nạp 1375g propylen và lượng hydro mong muốn và được đưa đến 62°C. Chất cho điện tử ngoại, dung dịch chứa 0,27-M trietylalumin trong iso-octan, và lượng thích hợp huyền phù đặc chứa chất xúc tác trong dầu khoáng với lượng 5,0% khối lượng (như được nêu trong Bảng dữ liệu dưới

đây) được trộn trước trong cùng một lọ trong 20 phút tại nhiệt độ trong phòng và sau đó được nạp vào thiết bị phản ứng, sau đó rửa bằng isooctan có sử dụng bơm phun chất xúc tác ở áp suất cao để khởi đầu quá trình trùng hợp. Sau khi tỏa nhiệt, nhiệt độ được điều chỉnh đến 67°C. Thời gian trùng hợp là 1 giờ.

Tính năng xúc tác đối chứng và các đặc tính polyme thu được được nêu trong Bảng 4.

Tính năng xúc tác và các đặc tính polyme thu được đối với các chất xúc tác chứa phenylen đibenzoat được thế ở các vị trí 3,5 được nêu trong Bảng 5.

Tính năng xúc tác và các đặc tính polyme thu được đối với các chất xúc tác chứa phenylen đibenzoat được thế ở các vị trí 3,6 được nêu trong Bảng 6.

Tính năng xúc tác và các đặc tính polyme thu được đối với các chất xúc tác chứa phenylen đibenzoat được thế ở vị trí 4 được nêu trong Bảng 7.

Tính năng xúc tác và các đặc tính polyme thu được đối với các chất xúc tác chứa phenylen đibenzoat thơm ngưng tụ được nêu trong Bảng 8.

Tính năng xúc tác và các đặc tính polyme thu được đối với các chất xúc tác chứa phenylen dieste được thế của các axit benzoic được thế được nêu trong Bảng 9.

Bảng 4

Chất xúc tác chính #	Tiền chất	Chất cho điện tử 1	Chất cho điện tử 2	EED	Chất xúc tác chính (mg)	TEAL (mmol)	Al/EE D	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-h)	Tỷ trọng khối (g/cc)	Lưu lượng dòng nóng chảy (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _{M(F)} (°C)
4949-27-1	MagTi-1	DiBP		NPTMS	11,6	2	8	800	15,9	0,32	3,1	2,4	3,81	170,17
				DCPDM S	11,6	2	8	1250	25,5	0,38	2,4	3,5	4,54	172,15
				DCPDM S	16,7	2	8	1500	32,9	0,37	1,8	3,9	4,68	171,92
				DCPDM S	8,4	2	8	1500	30,1	0,37	2,3	3,8	4,67	172,27
4949-29-2	MagTi-1	DiBP		DCPDM S	8,4	2	8	10000	21,3	0,33	26,8	2,3	5,29	171,24
				DCPDM S	8,4	2	8	15000	16,8	0,31	43,2	1,8	5,41	171,19
				DCPDM S	8,4	2	8	20000	22,9	0,33	74,2	1,8	5,26	170,81
				DCPDM S	8,4	2	8	20000	22,9	0,33	74,2	1,8	5,26	170,81

Bảng 5

Chất xúc tác chính #	Tiền chất	Chất cho điện tử 1	Chất cho điện tử 2	EED	Chất xúc tác chính (mg)	TEAL (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-h)	Tỷ trọng khối (g/cc)	Lưu lượng dòng nóng chảy (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _{M(F)} (°C)
4949-25-1	MagTi-1	IED2		DCPDMS	8,4	2	8	2500	51,2	0,25	1,2	2,2	5,56	172,19
				DCPDMS	8,4	2	8	5000	59,4	0,27	3,3	2,4	5,62	171,95
				DCPDMS	8,4	2	8	10000	39,6	0,28	14,4	1,8	5,43	171,39
				DCPDMS	8,4	2	8	15000	42,6	0,29	34,9	1,5	5,26	171,02
				DCPDMS	8,4	2	8	20000	53,2	0,31	112,6	1,1	5,36	170,09
4949-25-2	SHAC™ 310	IED2		DCPDMS	11,6	2	8	1250	25,3	0,39	1,1	4,5	6,31	171,86
				NPTMS	11,6	2	8	800	22,3	0,40	0,7	2,5		
				NPTMS	11,6	2	8	8000	20,3	0,40	77,2	3,1	4,79	170,17
				DCPDMS	4,8	2	8	1500	49,9	0,25	0,8	2,9		
				DCPDMS	8,4	2	8	2500	45,2	0,25	1,9	3,2	6,04	171,00

Chất xúc tác chính #	Tiền chất	Chất cho điện tử 1	Chất cho điện tử 2	EED	Chất xúc tác chính (mg)	TEAL (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-h)	Tỷ trọng khối (g/cc)	Lưu lượng dòng nóng chảy (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _{M(F)} (°C)
4949-54-1	MagTi-1	IED3		DCPDMS	8,4	2	8	5000	53,3	0,25	4,4	3,4	5,98	171,23
				DCPDMS	8,4	2	8	10000	34,0	0,26	18,8	2,1	5,85	170,74
				DCPDMS	8,4	2	8	15000	56,2	0,30	50,9	1,9	5,47	170,69
				DCPDMS	5,9	2	8	20000	44,7	0,28	111,6	1,7	4,37	170,15
4949-54-2	MagTi-1	IED3	EB	DCPDMS	4,8	2	8	1500	45,1	0,27	0,8	3,4		
				DCPDMS	8,4	2	8	2500	48,2	0,29	1,7	2,1	6,27	171,42
				DCPDMS	5,9	2	8	5000	54,0	0,27	5,6	1,9	6,14	171,31
				DCPDMS	5,9	2	8	10000	48,7	0,25	23,4	2,0	5,84	170,87
				DCPDMS	5,9	2	8	15000	40,7	0,28	75,7	2,5	5,39	170,24
				DCPDMS	5,9	2	8	20000	27,5	0,28	97,8	1,2	4,48	170,25

DCPDMS = dixyclopentylđimetoxyisilan; EB = etyl benzoat; EED = chất cho điện tử ngoại; IED = chất cho điện tử nội (Bảng 1);

NPTMS = n-propyltrimetoxyisilan

Bảng 6

Chất xúc tác chính #	Tiền chất	Chất cho điện tử 1	Chất cho điện tử 2	EED	Chất xúc tác chính (mg)	TEAL (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-h)	Tỷ trọng khối (g/cc)	Lưu lượng dòng nóng chảy (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _{M(F)} (°C)
4949-51-3	MagTi -1	IED4		NPTMS	16,7	2	8	1000	17,1	0,35	1,6	1,6	4,42	171,78
				DCPDMS	16,7	2	8	1500	19,3	0,35	1,8	3,0	5,07	171,99
4949-51-4	MagTi -1	IED4	EB	NPTMS	16,7	2	8	1000	12,8	0,34	1,7	1,8	4,61	171,38
				DCPDMS	16,7	2	8	1500	16,7	0,32	2,5	3,4	5,21	171,83

DCPDMS = dicyclopentyl dimetoxysilan

EB = etyl benzoat

EED = chất cho điện tử ngoại

IED = chất cho điện tử nội (Bảng 1)

NPTMS = n-propyltrimetoxysilan

Bảng 7

Chất xúc tác chính #	Tiền chất	Chất cho điện tử 1	Chất cho điện tử 2	EED	Chất xúc tác chính (mg)	TEAL (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-h)	Tỷ trọng khối (g/cc)	Lưu lượng dòng nóng chảy (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _m (f) (°C)
1590-29-1	MagTi -1	IED5		NPTMS	16,7	2	8	3000	25,0	0,38	6,7	4,96	5,22	169,6 ₂
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	33,2	0,37	11,4	5,48	6,37	170,4 ₃
1590-29-2	MagTi -1	IED5		NPTMS	16,7	2	8	3000	18,6	0,33	2,6	3,27	7,05	169,8 ₇
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	26,7	0,35	3,5	4,43	7,80	170,9 ₁
1590-29-3	MagTi -1	IED5		NPTMS	16,7	2	8	3000	10,4	0,30	2,7	2,98	7,26	171,3 ₄
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	13,7	0,31	4,1	3,56	7,55	171,4 ₀
1590-29-4		IED5		NPTMS	16,7	2	8	3000	18,5	0,37	7,2	5,96	6,40	169,6 ₃

	SHAC TM 310			DCPDMS	16,7	2	8	4500	28,1	0,37	9,1	7,60	7,23	170,3 ₅
1910- 27-3	MagTi -1 IED6			NPTMS	8,4	2	8	3000	40,0	0,26	2,1	1,63	5,3 ₆	170,8 ₅
				DCPDMS	8,4	2	8	4500	43,3	0,28	1,3	2,37	5,9 ₅	172,1 ₁
1910- 27-4	SHAC TM 310 IED6			NPTMS	16,7	2	8	3000	27,8	0,39	1,7	3,22	6,0 ₉	171,2 ₀
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	28,9	0,40	3,8	5,21	7,1 ₇	171,2 ₆

DCPDMS = đixyclopentyldimetoxysilan

EED = chất cho điện tử ngoại

IED = chất cho điện tử nội (Bảng 1)

NPTMS = n-propyltrimetoxysilan

Bảng 8

Chất xúc tác chính #	Tiền chất	Chất cho điện tử 1	Chất cho điện tử 2	EED	Chất xúc tác chính (mg)	TEAL (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-h)	Tỷ trọng khối (g/cc)	Lưu lượng dòng nóng chảy (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _m (f) (°C)
1590-28-1	MagTi-1	IED7		NPTMS	16,7	2	8	3000	24,0	0,30	15,1	5,69	4,51	168,76
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	34,3	0,32	9,6	7,16	5,72	170,14
1590-28-2	SHAC™ 310	IED7		NPTMS	16,7	2	8	3000	20,7	0,34	19,0	8,45	4,97	168,93
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	26,0	0,34	19,5	8,63	6,13	169,88
1590-28-3	MagTi-1	IED8		NPTMS	16,7	2	8	3000	25,5	0,32	6,8	4,06	4,98	169,65
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	20,3	0,30	3,9	3,97	6,01	171,26
1590-28-4	SHAC™ 310	IED8		NPTMS	16,7	2	8	3000	16,3	0,34	6,1	5,23	6,26	169,96
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	32,0	0,36	6,1	7,61	7,45	170,47

DCPDMS = đixyclopentyldimetoxysilan

EED = chất cho điện tử ngoại

IED = chất cho điện tử nội (Bảng 1)

NPTMS = n-propyltrimetoxysilan

Bảng 9

Chất xúc tác chính #	Tiền chất	Chất cho điện tử 1	Chất cho điện tử 2	EED	Chất xúc tác chính (mg)	TEAL (mmol)	Al/EED	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-h)	Tỷ trọng khối (g/cc)	Lưu lượng dòng nóng chảy (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _m (f) (°C)
1910-14-1	MagTi-1	IED9		NPTMS	16,7	2	8	3000	23,9	0,31	3,7	2,96	5,15	170,20
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	30,4	0,32	4,0	3,71	5,96	170,61
1910-14-2	SHAC™ 310	IED9		NPTMS	16,7	2	8	3000	30,2	0,39	2,1	3,11	6,14	172,48
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	32,2	0,39	2,7	4,18	6,33	171,65
1910-14-3	MagTi-1	IED9	MeBC	NPTMS	16,7	2	8	3000	20,3	0,29	9,5	4,58	4,84	169,45
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	24,7	0,29	5,7	4,93	6,14	
1910-27-1	MagTi-1	IED10		NPTMS	16,7	2	8	3000	27,1	0,27	19,1	3,60	5,22	170,01
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	32,4	0,33	18,7	4,42	4,99	170,20
1910-27-2	SHAC™ 310	IED10		NPTMS	16,7	2	8	3000	27,6	0,35	23,8	6,12	4,97	169,55
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	34,3	0,36	20,1	6,87	5,52	170,23

1910-16-1	MagTi-1	IED11		DCPDMS	16,7	2	8	4500	31,44	0,24	2,0	2,05	5,19	171,97
				NPTMS	8,1	2	8	3000	34,3	0,33	1,6	0,86	5,11	171,71
1910-16-1	SHAC™ 310	IED11		DCPDMS	16,7	2	8	4500	31,4	0,24	2,0	2,05	5,19	171,97
				NPTMS	16,7	2	8	3000	29,2	0,41	1,9	1,55	6,07	171,95
1910-16-3	MagTi-1	IED12		NPTMS	16,7	2	8	3000	26,9	0,31	0,7	0,71	5,41	171,22
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	34,2	0,32	1,0	1,73	5,64	171,03
1910-16-4	SHAC™ 310	IED12		NPTMS	16,7	2	8	3000	30,8	0,40	1,0	1,39	5,83	170,89
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	31,2	0,40	1,8	2,47	5,70	171,29

DCPDMS = đixyclopentyldimetoxysilan

EED = chất cho điện tử ngoại

IED = chất cho điện tử nội (Bảng 1)

MeBC = p-metylbenzoyl clorua

NPTMS = n-propyltrimetoxysilan

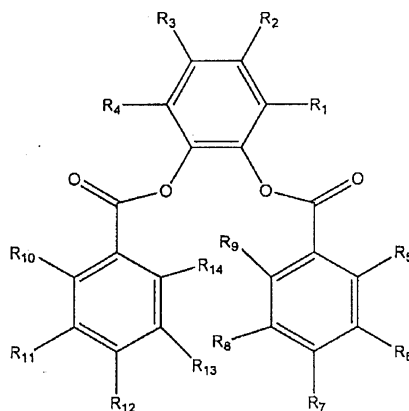
Kết quả chỉ ra rằng hỗn hợp xúc tác với dieste thơm phenylen được thể với nhiều cấu trúc khác nhau cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác, tính chọn lọc lập thể (XS), phân bố trọng lượng phân tử (PDI), và/hoặc độ kết tinh polyme ($T_m(f)$), so với các hỗn hợp xúc tác chứa (i) 1,2-phenylen đibenzoat không được thể và/hoặc (ii) phthalat (Bảng 4). Các chất cho điện tử nội chứa phenylen thơm đibenzoat được thể có thể được sử dụng với các loại tiền chất khác nhau (như MagTi và BenMag, cụ thể là) theo cách có lợi để tạo ra tính năng xúc tác được cải thiện và polyme với các đặc tính được cải thiện. Việc đưa vào chất cho điện tử nội thứ hai, như ethyl benzoat (EB) hoặc p-methylbenzoyl clorua (MeBC), bằng cách bổ sung trực tiếp trong quá trình điều chế chất xúc tác hoặc từ tiền chất của chất xúc tác chính, giúp mở rộng phân bố trọng lượng phân tử. Ngoài ra, việc bổ sung nhiều lần chất cho điện tử nội, như đã chứng minh bởi IED5, cải thiện tính chọn lọc lập thể của chất xúc tác.

Đặc biệt dự định rằng sáng chế này không chỉ giới hạn ở các phương án và các ví dụ minh họa nêu ở đây, mà còn bao gồm các dạng cải biến của các phương án này bao gồm các phần của các phương án và các tổ hợp của các thành phần của các phương án khác nhau thuộc phạm vi của yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp chất xúc tác chính (procatalyst) bao gồm:

tổ hợp bao gồm gốc magie, gốc titan và chất cho điện tử nội chứa dieste thơm 1,2-phenylen được thể có cấu trúc (I)



(I)

(A) trong đó R_1 - R_{14} là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm trong số các nhóm R_1 - R_{14} được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng, và ít nhất một trong số các nhóm R_1 - R_{14} không là hydro; và

(B) trong đó ít nhất một trong số các nhóm R_1 - R_4 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại và tổ hợp của chúng; hoặc

(C) trong đó các nhóm R liền kề trong các nhóm R_1 - R_4 có thể được liên kết để tạo cấu trúc giữa các vòng hoặc nội vòng.

2. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm 1, trong đó ít nhất một trong số các nhóm R_5 - R_{14} được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm hydrocarbyl được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nguyên tử khác loại, và tổ hợp của chúng.

3. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm 1 hoặc 2, trong đó R_1 và R_3 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm C_1-C_8 alkyl, nhóm C_3-C_6 xycloalkyl, và nhóm C_3-C_6 xycloalkyl được thế.
4. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó R_1 và R_3 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm n-propyl, nhóm isopropyl, nhóm n-butyl, nhóm t-butyl, nhóm isobutyl, nhóm butyl bậc hai, nhóm 2,4,4-trimethylpentan-2-yl, nhóm xyclopentyl, nhóm xyclohexyl, và tổ hợp của chúng.
5. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó R_2 và R_4 là hydro.
6. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó R_1 là nhóm metyl và R_3 là nhóm t-butyl.
7. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó mỗi nhóm R_1 và R_3 là nhóm isopropyl.
8. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm 1, trong đó dieste thơm 1,2-phenylen được thế được chọn từ nhóm chỉ bao gồm 3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đibenzoat; 3,5-diisopropyl-1,2-phenylen đibenzoat; 3,6-dimetyl-1,2-phenylen đibenzoat; 4-t-butyl-1,2-phenylen đibenzoat; 4-metyl 1,2-phenylen đibenzoat; 1,2-naphtalen đibenzoat; 2,3-naphtalen đibenzoat; 3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đi(4-metylbenzoat); 3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đi(2,4,6-trimetylbenzoat); 3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đi(4-flobenzoat) và 3-metyl-5-tert-butyl-1,2-phenylen đi(4-clobenzoat).
9. Hỗn hợp chất xúc tác chính theo điểm 1, trong đó cấu trúc giữa các vòng hoặc nội vòng là vòng 5 hoặc 6 cạnh.
10. Quy trình sản xuất polyme trên cơ sở olefin bao gồm các bước: cho olefin tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác bao gồm dieste thơm 1,2-phenylen được thế theo điểm 1 trong các điều kiện trùng hợp; và tạo polyme trên cơ sở olefin.