



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0028249

(51)⁷ C08F 10/06; C08F 4/654; C08F 4/651 (13) B

(21) 1-2012-02838

(22) 24/02/2011

(86) PCT/US2011/026036 24/02/2011

(87) WO2011/106500 01/09/2011

(30) 61/308,543 26/02/2010 US

(45) 25/05/2021 398

(43) 25/02/2013 299A

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

7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, United States of America.

(72) CHEN, Linfeng (US); WILLIAMS, Clark, C. (US); LEUNG, Tak, W. (US); TAO, Tao (CN); GAO, Kuanqiang (CN); HUANG, Xiaodong (CN).

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

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ HỖN HỢP CHẤT XÚC TÁC CHÍNH CHỨA CHẤT CHO ĐIỆN TỬ NỘI

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hỗn hợp chất xúc tác chính chứa chất cho điện tử nội amit este. Quy trình này bao gồm bước halogen hóa sơ bộ tiền chất của chất xúc tác chính trước khi cho phản ứng với amit este và tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính. Hệ xúc tác Ziegler-Natta chứa hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế có hoạt tính xúc tác cao và/hoặc tính chọn lọc xúc tác cải thiện và có thể 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 chứa chất cho điện tử nội amit este, hệ xúc tác chứa nó, và polyme được tạo ra từ nó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu toàn cầu đối với polyme dựa trên olefin liên tục tăng do ứng dụng của các polyme này ngày càng đa dạng và phức tạp. Ví dụ, polyme dựa trên olefin với phân bố trọng lượng phân tử (molecular weight distribution - MWD) rộng ngày càng được ứng dụng nhiều trong ép nóng; đúc ống, đúc tạo bột, đúc phun áp lực; và màng. Đã biết hệ xúc tác Ziegler-Natta để sản xuất polyme dựa trên olefin, đặc biệt là polyme trên cơ sở propylen, với MWD rộng. Hệ xúc tác Ziegler-Natta thường chứa chất xúc tác chính là halogenua kim loại chuyển tiếp (nghĩa là, titan, crom, vanadi) được mang trên một hợp chất kim loại hoặc á kim, như magie clorua hoặc silic oxit, chất xúc tác chính này được tạo phức với đồng xúc tác như hợp chất cơ-nhôm. Tuy nhiên, việc sản xuất polyme dựa trên olefin có MWD rộng theo cách dùng hệ xúc tác Ziegler-Natta thường chỉ được áp dụng ở quy trình một lò phản ứng đòi hỏi kiểm soát nghiêm ngặt và/hoặc quy trình nhiều lò phản ứng đòi hỏi nhiều thiết bị phản ứng nối thành dãy.

Do luôn xuất hiện các ứng dụng mới của polyme dựa trên olefin, nên luôn có nhu cầu đối với polyme dựa trên olefin có các đặc tính đổi mới và cải thiện. Cụ thể, mong muốn có được hệ xúc tác Ziegler-Natta có thể tạo ra polyme dựa trên olefin, và đặc biệt là polyme trên cơ sở propylen, có phân bố trọng lượng phân tử (MWD) rộng với ít hạn chế về quy trình hơn và ít thiết bị hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến chất cho điện tử nội amit este và sử dụng chúng trong chất xúc tác chính và hệ xúc tác. Hệ xúc tác chứa chất cho điện tử nội amit este có ứng dụng trong các quá trình trùng hợp olefin. Hệ xúc tác chứa amit este theo sáng chế có hoạt tính xúc tác cao, tính chọn lọc 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.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình bao gồm bước halogen hóa sơ bộ tiền chất của chất xúc tác chính bằng chất halogen hóa, và bổ sung amit este vào tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa trong hỗn hợp phản ứng. Tiếp theo, quy trình này còn bao gồm bước tạo hỗn hợp chất xúc tác chính chứa gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử nội chứa amit este.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm hỗn hợp các gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử nội kết hợp. Chất cho điện tử nội kết hợp bao gồm amit este và hợp phần chất cho điện tử. Hợp phần chất cho điện tử có thể là benzoat.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác bao gồm hỗn hợp chất xúc tác chính và đồng xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm hỗn hợp các gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử nội kết hợp. Chất cho điện tử nội kết hợp bao gồm amit este và hợp phần chất cho điện tử. Hợp phần chất cho điện tử có thể là benzoat.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyme dựa trên olefin. Quy trình này bao gồm bước cho olefin tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong điều kiện polyme hóa. Hỗn hợp xúc tác chính bao gồm chất cho điện tử nội kết hợp. Chất cho điện tử nội kết hợp bao gồm amit este và hợp phần chất cho điện tử. Quy trình này còn bao gồm bước tạo ra polyme dựa trên olefin.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hỗn hợp chất xúc tác chính cải tiến.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác chính được cải tiến.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác được cải tiến để polyme hóa polyme dựa trên olefin.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác chứa amit-este có hoạt tính xúc tác cao hơn và/hoặc tính chọn lọc xúc tác cải thiện.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác không chứa phtalat và polyme dựa trên olefin không chứa phtalat được tạo ra từ hỗn hợp xúc tác này.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác có thể tạo ra polyme

trên cơ sở propylen có phân bố trọng lượng phân tử rộng và/hoặc chỉ số đẳng cấu cao.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất hỗn hợp xúc tác có thể tạo ra polyme trên cơ sở propylen có phân bố trọng lượng phân tử rộng trong một thiết bị phản ứng duy nhất.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình cải thiện hoạt tính xúc tác và/hoặc tính chọn lọc xúc tác. Quy trình này bao gồm bước cho tiền chất của chất xúc tác chính phản ứng ít nhất một phần với chất halogen hóa trước khi phản ứng với chất cho điện tử nội amit este. Quy trình phản ứng liên tục trong suốt quá trình tạo chất xúc tác chính này làm tăng hoạt tính xúc tác/tính chọn lọc của hỗn hợp chất xúc tác chính.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình bao gồm bước halogen hóa sơ bộ tiền chất của chất xúc tác chính bằng chất halogen hóa. Quy trình này cũng bao gồm bước bổ sung amit este vào chất xúc tác chính đã được halogen hóa trong hỗn hợp phản ứng, và tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính chứa gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử nội chứa amit este.

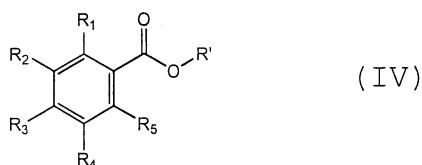
Tiền chất của chất xúc tác chính có thể là hợp chất chứa gốc magie (MagMo), hợp chất kim loại kết hợp magie (MagMix), hoặc hợp chất magie clorua chứa benzoat (BenMag). Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính là tiền chất gốc magie (“MagMo”). “tiền chất MagMo” chứa magie là hợp phần kim loại 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 với rượu của nó, magie alkoxit hoặc aryloxit, magie alkoxy halogenua kết hợp, và/hoặc magie dialkoxit được cacbonat hóa hoặc aryloxit. Theo một phương án, tiền chất MagMo là magie di-(C₁₋₄)alkoxit. Theo một phương án khác nữa, tiền chất MagMo là dietoxymagie.

MagMix bao gồm magie và ít nhất một nguyên tử kim loại khác. Nguyên tử kim loại khác này có thể là kim loại thuộc nhóm chính hoặc kim loại chuyển tiếp, hoặc kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm IIIB – VIIIB. Theo một phương án, kim loại chuyển tiếp được chọn từ Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, và Hf. Theo một phương án khác nữa, tiền chất MagMix là hợp chất magie/titan kết hợp (“MagTi”). “Tiền chất MagTi” có công thức $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ trong đó R^e là gốc hydrocarbon béo hoặc thơm

có 1 đến 14 nguyên tử cacbon hoặc COR' trong đó R' là gốc hydrocarbon béo hoặc thơm có 1 đến 14 nguyên tử cacbon; mỗi nhóm OR^e là giống hoặc khác nhau; X độc lập là clo, brom hoặc iot, tốt hơn là clo; d bằng 0,5 đến 56, hoặc 2 đến 4; f bằng 2 đến 116 hoặc 5 đến 15; và g bằng 0,5 đến 116, hoặc 1 đến 3.

Theo một phương án, tiền chất của chất xúc tác chính là nguyên liệu magie clorua chứa benzoat. Được sử dụng trong bản mô tả này, “magie clorua chứa benzoat” (“BenMag”) là chất xúc tác chính magie clorua (nghĩa là, tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa) chứa chất cho điện tử nội benzoat. Nguyên liệu BenMag cũng có thể 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. 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-clorobenzoat. Theo một phương án, nhóm benzoat là etyl benzoat. Ví dụ không giới hạn về tiền chất BenMag của chất xúc tác chính thích hợp bao gồm các chất xúc tác có tên thương mại SHACTM 103 và SHACTM 310 do Dow Chemical Company, Midland, Michigan cung cấp.

Theo một phương án, tiền chất BenMag của chất xúc tác chính là sản phẩm của quá trình halogen hóa tiền chất bất kỳ của chất xúc tác chính (nghĩa là, tiền chất MagMo hoặc tiền chất MagMix) với sự có mặt của hợp chất benzoat có công thức cấu tạo (IV):



trong đó mỗi nhóm R₁ – R₅ được chọn từ hydro, nhóm C₁ – C₂₀ hydrocarbyl có thể chứa nguyên tử khác loại bao gồm F, Cl, Br, I, O, S, N, P, và Si. R' là nhóm C₁ – C₂₀ hydrocarbyl có thể tùy ý chứa nguyên tử khác loại bao gồm F, Cl, Br, I, O, S, N, P, và Si. Theo một phương án, mỗi nhóm R₁ – R₅ được chọn từ hydro và nhóm C₁ – C₂₀ alkyl và R' được chọn từ nhóm C₁ – C₂₀ alkyl và nhóm C₁ – C₂₀ alkoxyalkyl.

Tiền chất của chất xúc tác chính tạo thành được sử dụng để tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính. Quy trình này bao gồm bước halogen hóa sơ bộ tiền chất của chất xúc tác chính bằng chất halogen hóa. Quy trình này còn bao gồm bước bổ sung amit este

vào tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa trong hỗn hợp phản ứng để tạo thành hỗn hợp chất xúc tác chính. Thuật ngữ, “halogen hóa sơ bộ” hoặc “sự halogen hóa sơ bộ” được sử dụng trong bản mô tả này dùng để chỉ sự halogen hóa của tiền chất của chất xúc tác chính trước khi cho phản ứng với amit este. Nói cách khác, bước halogen hóa sơ bộ đòi hỏi trong phản ứng giữa tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa và amit este, tiền chất của chất xúc tác chính phải được halogen hóa trước khi cho phản ứng với amit este này. “Chất halogen hóa” được sử dụng trong bản mô tả này là hợp chất chuyển hóa gốc alkoxy của tiền chất của chất xúc tác chính thành dạng halogenua. “Chất titan hóa” được sử dụng trong bản mô tả này là hợp chất tạo ra các gốc titan có hoạt tính xúc tác. Quá trình halogen hóa và titan 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 phủ trên đó. Tiền chất đã được halogen hóa sơ bộ của chất xúc tác chính có hàm lượng alkoxy từ 0 % khối lượng đến nhỏ hơn 2,0% khối lượng, hoặc từ 0,1% khối lượng đến nhỏ hơn 1,0% khối lượng, tính trên tổng khối lượng hỗn hợp chất xúc tác chính đã được halogen hóa.

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 trên đây, f là số nguyên từ 0 đến 3; h là số nguyên từ 1 đến 4; và $f + h$ bằng 4. Bằng cách này, titan halogenua đồng thời vừa là chất halogen hóa vừa là chất titan hóa. Theo một phương án khác nữa, titan halogenua là $TiCl_4$ và bước halogen hóa thực hiện bằng cách clo hóa tiền chất của chất xúc tác chính bằng $TiCl_4$. Bước clo hóa (và titan hóa) có thể được thực hiện với sự có mặt, hoặc không có mặt, của chất lỏng hydrocarbon hoặc halohydrocarbon.

Theo một phương án, bước clo hóa được thực hiện với sự có mặt của hydrocarbon và/hoặc halohydrocarbon. Hydrocarbon hoặc halohydrocarbon được dùng trong sản xuất chất xúc tác có thể là halohydrocarbon bao gồm lên tới 12 nguyên tử cacbon, hoặc lên tới 9 nguyên tử cacbon, chứa ít nhất một nguyên tử halogen, và chứa ít nhất hai nguyên tử halogen trong trường hợp halohydrocarbon béo. Ví dụ không giới hạn về hydrocarbon thích hợp bao gồm pentan, hexan, heptan, octan, benzen, toluen, xylen, alkylbenzen, dexahydronaphtalen, và các chất tương tự.

Ví dụ không giới hạn về halohydrocarbon béo thích hợp bao gồm metylen clorua, metylen bromua, cloroform, cacbon tetraclorea, 1,2-đibromoetan, 1,1,2-tricloetan, tricloxyclohexan, đicloflometan và tetraclooctan. Halohydrocarbon thơm

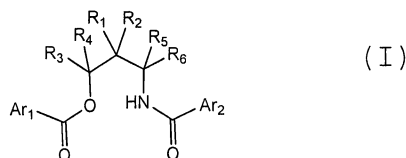
thích hợp được dùng trong sáng chế bao gồm clorobenzen, bromobenzen, diclorobenzen và clorotoluen. Trong số các halohydrocarbon béo, cacbon tetraclorea và 1,1,2-tricloetan được ưu tiên. Halohydrocarbon thơm clorobenzen và clorotoluen được đặc biệt ưu tiên. Theo một phương án khác nữa, bước halogen hóa và titan hóa được thực hiện bằng cách sử dụng hỗn hợp gồm chất halogen hóa và chất lỏng thơm được clo hóa bao gồm từ 40% thể tích đến 60% thể tích chất halogen hóa, như TiCl_4 .

Hỗn hợp chất xúc tác chính có thể được tạo ra nhờ (1) halogen hóa sơ bộ, theo sau là bước halogen hóa/titan hóa với sự có mặt của chất cho điện tử nội amit este; hoặc (2) halogen hóa/titan hóa tiền chất đã được halogen hóa sơ bộ với sự có mặt của chất cho điện tử nội amit este. Theo một phương án, hỗn hợp tiền chất của chất xúc tác chính được halogen hóa sơ bộ bằng chất halogen hóa trong hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 150°C , hoặc nằm trong khoảng từ 90°C đến 130°C , hoặc khoảng 115°C , trong suốt quá trình halogen hóa sơ bộ. Thời gian halogen hóa sơ bộ kéo dài từ khoảng một phút đến khoảng 5 giờ, hoặc từ khoảng 2 phút đến khoảng 30 phút, hoặc từ khoảng 3 phút đến khoảng 15 phút. Tiền chất của chất xúc tác chính và chất halogen hóa được để phản ứng trong khoảng thời gian đã nêu để tạo thành tiền chất của chất xúc tác chính được halogen hóa trước khi bổ sung amit este vào hỗn hợp phản ứng.

Sau đó, amit este được thêm vào tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa trong hỗn hợp phản ứng. Tiếp tục halogen hóa tiền chất của chất xúc tác chính với sự có mặt của amit este. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 130°C , hoặc khoảng 115°C , trong khoảng 1 phút đến khoảng 4 giờ. Amit este là chất cho điện tử nội. Được sử dụng trong bản mô tả này, “chất cho điện tử nội” là hợp chất được thêm vào hoặc theo cách khác được tạo ra trong quá trình tạo hỗn hợp chất xúc tác chính cho ít nhất một cặp điện tử bởi một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính tạo thành. Không mong muốn bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng trong suốt quá trình halogen hóa và titan hóa, chất cho điện tử nội (1) điều chỉnh sự tạo thành vị trí hoạt hóa, (2) điều chỉnh vị trí titan nằm trên chất mang nền magie và bằng cách đó tăng cường tính chọn lọc xúc tác, (3) tạo điều kiện cho việc chuyển hóa các gốc magie và titan thành các halogenua tương ứng và (4) điều chỉnh kích cỡ tinh thể của chất mang magie halogenua trong quá trình chuyển hóa. Do vậy, việc đưa chất cho điện tử nội vào tạo ra hỗn hợp chất xúc

tác chính có tính chọn lọc xúc tác tăng.

Theo một phương án, amit este có công thức (I):



trong đó R_1 - R_6 giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R_1 - R_6 được chọn từ hydro, halogen, và nhóm hydrocarbyl được thế/không được thế có 1-20 nguyên tử. Ar_1 và Ar_2 giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm Ar_1 và Ar_2 được chọn từ nhóm aryl được thế/không được thế có 6-20 nguyên tử và nhóm arylalkyl được thế/không được thế có 7-20 nguyên tử cacbon.

Hai hoặc nhiều hơn hai nhóm R_1 - R_6 có thể liên kết để tạo thành cấu trúc vòng đơn hoặc đa vòng. Ar_1 và/hoặc Ar_2 có thể có cấu trúc thơm đơn hoặc đa thơm. Ar_1 và/hoặc Ar_2 cũng có thể bao gồm phần tử thế mạch thẳng, mạch nhánh, không vòng hoặc vòng. Ví dụ không giới hạn về Ar_1 và/hoặc Ar_2 bao gồm nhóm phenyl, nhóm naphthyl, nhóm antraxenyl, và nhóm phenantrenyl.

Được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "hydrocarbyl" hoặc "hydrocarbon" là phần tử thế chỉ chứa hydro và nguyên tử cacbon, bao gồm các dạng phân nhánh hoặc không phân nhánh, bão hoà hoặc chưa bão hoà, vòng, đa vòng, ngưng tụ, hoặc không vòng, và hỗn hợp của chúng. Ví dụ không giới hạn về các nhóm hydrocarbyl bao gồm các nhóm alkyl, xycloalkyl, alkenyl, alkadienyl, xycloalkenyl, xycloalkadienyl, aryl, aralkyl, alkylaryl, và alkynyl.

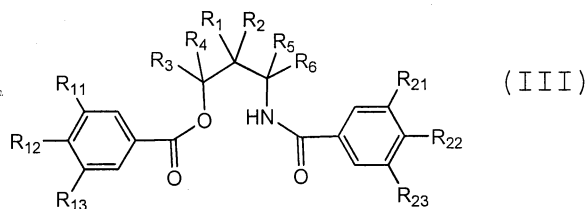
Được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "hydrocarbyl được thế" hoặc "hydrocarbon được thế" là nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thế không phải hydrocarbyl. Ví dụ không giới hạn về phần tử thế không phải hydrocarbyl là nguyên tử khác loại. Được sử dụng trong bản mô tả này, "nguyên tử khác loại" là nguyên tử khác không phải cacbon hoặc hydro. Nguyên tử khác loại có thể là nguyên tử không phải cacbon được chọn từ 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 thế cũng bao gồm nhóm halohydrocarbyl và nhóm hydrocarbyl chứa silic. Được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ nhóm "halohydrocarbyl" là nhóm hydrocarbyl được thế bằng một hoặc

nhiều nguyên tử halogen.

Theo một phương án, amit este là amit este đã được halogen hóa như đã nêu trong Đơn tạm thời Mỹ số 61/308,654 được nộp vào ngày 26/02/2010, toàn bộ tài liệu này được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn. Theo một phương án, mỗi nhóm Ar_1 và Ar_2 được halogen hóa.

Theo một phương án, amit este là amit este được thế như đã nêu trong Đơn tạm thời Mỹ số 61/308,596 được nộp vào ngày 26/02/2010, toàn bộ tài liệu này được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

Theo một phương án, amit este có công thức (II):



1) trong đó R_1 - R_6 , R_{11} - R_{13} , và R_{21} - R_{23} giống nhau hoặc khác nhau. Mỗi nhóm R_1 - R_6 , R_{11} - R_{13} , và R_{21} - R_{23} được chọn từ hydro, halogen, và nhóm hydrocarbyl được thế/không được thế có 1-20 nguyên tử.

Quy trình bao gồm bước tạo hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm gốc magie, gốc titan, và amit este (chất cho điện tử nội). Nói cách khác, quy trình tạo ra sản phẩm phản ứng của tiền chất của chất xúc tác chính, chất halogen hóa và amit este. Quy trình tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính có hoạt tính cao và/hoặc tính chọn lọc được cải thiện. Tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng sự halogen hóa sơ bộ (nghĩa là, clo hóa sơ bộ) của tiền chất của chất xúc tác chính làm giảm sự phân ly của amit este theo cách không ngờ tới, khi chất cho điện tử amit este được thêm vào hỗn hợp phản ứng. Bất ngờ là, quy trình này tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính/xúc tác có hoạt tính cao và/hoặc tính chọn lọc được cải thiện. Không bị giới hạn bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng sự halogen hóa sơ bộ sẽ làm giảm hoặc ngăn ngừa sự phân hủy của amit este trong suốt quá trình halogen hóa và bảo toàn cấu trúc của amit este.

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước halogen hóa sơ bộ tiền chất MagTi với chất halogen hóa và tiếp theo cho MagTi đã halogen hóa phản ứng với hợp chất trung gian amit este trong hỗn hợp phản ứng để tạo thành hỗn hợp chất xúc tác chính. Hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử

nội (amit este).

Theo một phương án, quy trình bao gồm bước cho amit este phản ứng với tiền chất BenMag với sự có mặt của titan tetrachlorua trong hỗn hợp phản ứng để tạo thành hỗn hợp chất xúc tác chính. Hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử nội, nghĩa là, sản phẩm phản ứng của amit este, tiền chất BenMag, và titan tetrachlorua. Tiền chất BenMag được halogen hóa sơ bộ tiền chất của chất xúc tác chính. Nói cách khác, trong quá trình tổng hợp tiền chất BenMag, gốc alkoxit được halogen hóa và chuyển hóa thành dạng halogenua trước khi phản ứng hoặc tiếp xúc với amit este. Theo cách này, tiền chất BenMag là tiền chất của chất xúc tác chính được halogen hóa sơ bộ, và được halogen hóa sơ bộ trước khi thêm vào hỗn hợp phản ứng. Theo một phương án, tiền chất BenMag có hàm lượng alkoxit nằm trong khoảng từ 0% khối lượng đến nhỏ hơn 0,5% khối lượng, hoặc từ 0,1% khối lượng đến 0,3% khối lượng, tính trên tổng khối lượng tiền chất BenMag.

Theo một phương án, hợp phần chất cho điện tử được thêm vào hỗn hợp phản ứng. “Hợp phần chất cho điện tử” là hỗn hợp, không phải là amit este, nhưng một cặp điện tử cho một hoặc nhiều kim loại có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính thu được. Hợp phần chất cho điện tử được cho phản ứng với tiền chất của chất xúc tác chính (tùy ý được halogen hóa sơ bộ), amit este, và tùy ý chất halogen hóa. Phản ứng này tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm gốc magie, gốc titan, amit este và hợp phần chất cho điện tử (nghĩa là, sản phẩm phản ứng của tiền chất của chất xúc tác chính, chất halogen hóa amit este, và hợp phần chất cho điện tử). Theo một phương án, hợp phần chất cho điện tử là benzoat có công thức cấu tạo (IV). Ví dụ không giới hạn về thích hợp hợp phần chất cho điện tử là benzoat, như etyl benzoat (EB) và/hoặc metoxypropan-2-yl benzoat (MPB).

Hợp phần chất cho điện tử được đưa vào hỗn hợp phản ứng (i) trước, hoặc (ii) đồng thời với (hoặc về cơ bản đồng thời với), bước bổ sung amit este. Theo một phương án, hợp phần chất cho điện tử được đưa vào hỗn hợp phản ứng trước khi bổ sung amit este vào hỗn hợp phản ứng. Hợp phần chất cho điện tử có thể được thêm vào hỗn hợp phản ứng trước hoặc cùng với chất halogen hóa. Benzoat là sản phẩm phân huỷ của chất cho điện tử nội amit este. Không ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, tin rằng sự có mặt của benzoat được bổ sung trong hỗn hợp phản ứng trước, hoặc đồng thời với, amit este làm chuyển dịch cân bằng phản ứng theo hướng có lợi để ngăn

không cho sự phân hủy amit este xảy ra. Theo cách này, hợp phần chất cho điện tử làm giảm bớt các vấn đề về phân hủy amit este và thúc đẩy việc duy trì amit este không bị phân hủy trong hỗn hợp chất xúc tác chính.

Quy trình này có thể gồm hai hoặc nhiều phương án được nêu trong bản mô tả.

Sáng chế đề xuất hỗn hợp chất xúc tác chính. Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính được đề xuất bao gồm hỗn hợp 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) amit este, (ii) hợp phần chất cho điện tử, và (iii) tùy ý các hợp phần khác. Nói cách khác, hỗn hợp chất xúc tác chính là sản phẩm phản ứng của tiền chất của chất xúc tác chính, chất halogen hóa tùy ý, amit este, và hợp phần chất cho điện tử. Hỗn hợp chất xúc tác chính với chất cho điện tử nội kết hợp có thể được tạo ra nhờ quy trình sản xuất chất xúc tác như đã mô tả trước đây.

Chất cho điện tử nội bao gồm amit este và một hợp phần chất cho điện tử. Amit este có thể là amit este có công thức cấu tạo (I) hoặc công thức cấu tạo (II) như đã mô tả trên đây. Hợp phần chất cho điện tử có thể là benzoat bất kỳ có công thức cấu tạo (IV) như đã mô tả trên đây.

Theo một phương án, hợp phần chất cho điện tử là benzoat, như etyl benzoat và/hoặc metoxypropan-2-yl benzoat.

Hỗn hợp chất xúc tác chính có hàm lượng titan nằm trong khoảng từ 1,0 phần trăm khối lượng đến 6,0 phần trăm khối lượng, tính theo tổng khối lượng chất rắn, hoặc nằm trong khoảng từ 1,5 phần trăm khối lượng đến 5,5 phần trăm khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 2,0 phần trăm khối lượng đến 5,0 phần trăm khối lượng. Tỷ lệ khối lượng giữa titan và magie trong hỗn hợp chất xúc tác chính rắn thích hợp là nằm trong khoảng từ 1:3 đến 1:160, hoặc nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:50, hoặc nằm trong khoảng từ 1:6 đến 1:30. Amit este có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 20,0% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1,0% khối lượng đến 15% khối lượng. Amit este có thể có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính với tỷ số 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. Tỷ lệ 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 hợp phần chất cho điện tử, như benzoat, với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% khối lượng đến 10% khối

lượng.

Hàm lượng alkoxit, như hàm lượng etoxit trong hỗn hợp chất xúc tác chính cho thấy sự chuyển hóa hoàn toàn tiền chất etoxit kim loại thành halogenua kim loại. Amit este và hợp phần chất cho điện tử tham gia vào quá trình chuyển hóa etoxit thành halogenua trong suốt quá trình halogen hóa. Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm ethoxit với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% khối lượng đến 1,0 % khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,05% khối lượng đến 0,5% khối lượng. Phần trăm khối lượng được tính trên tổng khối lượng hỗn hợp chất xúc tác chính.

Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác chính không chứa phtalat.

Hỗn hợp chất xúc tác chính theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều phương án 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 dựa trên olefin khi tiếp xúc với olefin trong điều kiện polyme hóa. Hỗn hợp xúc tác bao gồm hỗn hợp chất xúc tác chính và đồng xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác chính có thể hỗn hợp chất xúc tác chính bất kỳ nêu trên với chất cho điện tử nội amit este có công thức cấu tạo (I) hoặc công thức cấu tạo (II) cùng với hoặc không cùng với hợp phần chất cho điện tử như đã mô tả trên đây. Hỗn hợp xúc tác tùy ý có thể bao gồm chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất giới hạn hoạt tính.

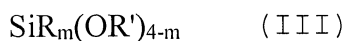
Hỗn hợp xúc tác bao gồm đồng xúc tác. Được sử dụng trong bản mô tả này, “đồng xúc tác” là chất có khả năng chuyển hóa chất xúc tác thành chất xúc tác polyme hóa có hoạt tính. Đồng xúc tác có thể bao gồm hydrua, alkyl, hoặc aryl của nhôm, liti, kẽm, thiếc, catmi, berili, magie, và hỗn hợp của chúng. Theo một phương án, đồng xúc tác là hợp chất hydrocarbyl nhôm được biểu thị bởi công thức R_nAlX_{3-n} trong đó $n = 1, 2$, hoặc 3 , R là alkyl, và X là halogenua hoặc alkoxit. Ví dụ không giới hạn về đồng xúc tác thích hợp bao gồm trimetyl nhôm, trietyl nhôm, triisobutyl nhôm, và tri-n-hexyl nhôm.

Theo một phương án, đồng xúc tác là trietyl nhôm. Tỷ số 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, hoặc nằm trong khoảng từ 30:1 đến 60:1. Theo một phương án khác, tỷ số mol giữa nhôm và titan là khoảng 35:1.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác theo sáng chế bao gồm chất cho điện tử ngoại. Được sử dụng trong bản mô tả này, “chất cho điện tử ngoại” (hoặc “EED”) là hợp chất được bổ sung không phụ thuộc vào sự tạo thành chất xúc tác và bao gồm ít nhất một nhóm chức có khả năng nhường một cặp điện tử cho nguyên tử kim loại. “Chất cho điện tử ngoại kết hợp” (hoặc “MEED”) là hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều hơn hai chất cho điện tử ngoại. Không ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tin rằng việc đưa vào một hoặc nhiều chất cho điện tử ngoại trong hỗn hợp xúc tác làm ảnh hưởng đến các đặc tính sau của polyme Foc-măng: mức độ điều hòa lập thể (nghĩa là, nguyên liệu tan trong xylen), phân tử lượng (nghĩa là, tính chảy tan), phân bố trọng lượng phân tử (MWD), điểm nóng chảy, và/hoặc lượng oligomer.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại có thể được chọn từ một hoặc nhiều chất sau: hợp chất silic, hợp chất hai răng, amin, ete, carboxylat, keton, amit, carbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, sulfoxit, và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

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



2) trong đó R trong mỗi trường hợp độc lập là hydro hoặc hydrocarbyl hoặc nhóm amino, tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phân tử thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17. R chứa lên tới 20 nguyên tử không kể hydro và halogen. R' là nhóm C₁₋₂₀ alkyl, và m bằng 0, 1, hoặc 2. Theo một phương án, R là nhóm C₆₋₁₂ aryl, alkylaryl hoặc aralkyl, C₃₋₁₂ xycloalkyl, C₁₋₂₀ alkyl hoặc alkenyl mạch thẳng, C₃₋₁₂ alkyl mạch nhánh, hoặc C₂₋₁₂ amino mạch vòng, R' là C₁₋₄ alkyl, và m bằng 1 hoặc 2.

Ví dụ không giới hạn về hợp chất silic thích hợp đối với EED bao gồm dialkoxysilan, trialkoxysilan, và tetraalkoxysilan như đixyclopentylđimetoxyasilan (DCPDMS), diisopropylđimetoxyasilan, bis(perhydroisoquinolino)đimetoxyasilan, methylxyclohexylđimetoxyasilane, tetraetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, n-propyltrietoxyasilan, dietylaminotrietoxyasilan, bis(trimetylsilylmetyl)đimetoxyasilan, và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, EED là hợp chất hai răng. “Hợp chất hai răng” là phân tử hoặc hợp chất chứa ít nhất hai nhóm chức chứa oxy được tách biệt bởi mạch C₂-C₁₀ hydrocarbon, các nhóm chức chứa oxy giống hoặc khác nhau và ít nhất một nhóm

chức chứa oxy là nhóm ete hoặc nhóm carboxylat, hỗn hợp hai răng không bao gồm phthalat. Ví dụ không giới hạn về các nhóm chức chứa oxy thích hợp đối với hỗn hợp hai răng bao gồm carboxylat, cacbonat, keton, ete, carbamat, amit, sulfoxit, sulfon, sulfonat, phosphit, phosphinat, phosphat, phosphonat, và phosphin oxit. Một hoặc nhiều nguyên tử cacbon trong mạch $C_2 - C_{10}$ có thể được thế bằng nguyên tử khác loại từ Nhóm 14, 15, và 16. Một hoặc nhiều nguyên tử H trong mạch $C_2 - C_{10}$ có thể được thế bằng alkyl, xycloalkyl, alkenyl, xycloalkenyl, aryl, alkylaryl, aralkyl, halogen, hoặc các nhóm chức chứa nguyên tử khác loại từ Nhóm 14, 15, hoặc 16. Ví dụ không giới hạn về thích hợp hai răng hợp chất bao gồm diete, succinat, đialkoxybenzen, alkoxy este, và/hoặc diol este.

Theo một phương án, hợp chất hai răng là diete như 3,3-bis(metoxymetyl)-2,5-đimethylhexan, 4,4-bis(metoxymetyl)-2,6-đimethylheptan, và 9,9-bis(metoxymetyl)floren.

Theo một phương án, hợp chất hai răng là diol este như 2,4-pentandiol đi(benzoat), 2,4-pentandiol đi(2-metylbenzoat), 2,4-pentandiol đi(4-n-butylbenzoat), 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol điisobutytrat và/hoặc 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol đibenzoat.

Theo một phương án, carboxylat là benzoat như etyl benzoat và etyl 4-etoxybenzoat.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là phosphit như trimetyl phosphat, trietyl phosphat, và/hoặc tri-n-propyl phosphit.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là alkoxy este như metyl 1-metoxybixylco[2,2,1]-hept-5-en-2-carboxylat, metyl 3-metoxypropionat, metyl 3-metoxy-2-metylpropanoat, và/hoặc etyl 3-metoxy-2-metylpropanoat.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là suxinat như dietyl 2,3-điisopropylsuxinat, đi-n-butyl 2,3-điisopropylsuxinat, và/hoặc dietyl 2,3-điisobutylsuxinat.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là đialkoxybenzen như 1,2-diethoxybenzen, 1,2-di-n-butoxybenzen, và/hoặc 1-etoxy-2-n-pentoxybenzen.

Theo một phương án, chất cho điện tử ngoại là amin như 2,2,6,6-tetrametylpiperidin.

Cần hiểu thêm rằng EED có thể là MEED có thể chứa hai hoặc nhiều hơn hai hợp chất EED bất kỳ trong số các hợp chất nêu trên.

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác bao gồm chất giới hạn hoạt tính (activity limiting agent -ALA). Được sử dụng trong bản mô tả này, “chất 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 thiết bị phản ứng polyme hóa và đảm bảo tính liên tục của quá trình polyme hóa. Thông thường, hoạt tính của hệ xúc tác Ziegler-Natta tăng khi nhiệt độ thiết bị phản ứng tăng. Hệ xúc tác Ziegler-Natta cũng thường duy trì hoạt tính cao gần với nhiệt độ điểm hóa dẻo của polyme được tạo ra. Nhiệt được tạo ra bởi phản ứng polyme hóa tỏa nhiệt có thể khiến cho các hạt polyme tạo thành kết tụ và cuối cùng có thể dẫn đến phá vỡ tính liên tục của quá trình sản xuất polyme. ALA làm giảm hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, bằng cách đó ngăn ngừa sự xáo trộn thiết bị phản ứng, làm giảm (hoặc ngăn ngừa) sự kết tụ các hạt, và đảm bảo tính liên tục của quy trình polyme hóa.

ALA có thể là hoặc không là hợp phần của EED và/hoặc MEED. Chất giới hạn hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), suxinat, diol este, và hỗn hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là mono-hoặc polyeste của axit carboxylic béo hoặc thơm. Ví dụ không giới hạn về este của axit carboxylic thích hợp bao gồm benzoat, C₁₋₄₀ alkyl este của C₂₋₄₀ mono-/đi-axit carboxylic béo, dẫn xuất C₂₋₄₀ mono-/poly-carboxylat của C₂₋₁₀₀ (poly)glycol, C₂₋₁₀₀ (poly)glycol ete, và hỗn hợp bất kỳ của chúng. Các ví dụ không giới hạn khác về este của axit carboxylic bao gồm laurat, myristat, palmitat, stearat, oleat, và sebacat, và hỗn hợp của chúng. Theo một phương án khác nữa, ALA là etyl 4-etoxibenzoat hoặc isopropyl myristat hoặc di-n-butyl sebacat.

Hỗn hợp xúc tác có thể bao gồm các chất cho điện tử ngoại bất kỳ trong số các chất cho điện tử ngoại nêu trên cùng với chất giới hạn hoạt tính bất kỳ trong số các chất giới hạn hoạt tính nêu trên. Chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất giới hạn hoạt tính có thể được thêm vào thiết bị phản ứng một cách riêng rẽ. Theo cách khác, chất cho điện tử ngoại và chất giới hạn hoạt tính có thể được trộn trước với nhau và sau đó được thêm vào hỗn hợp xúc tác và/hoặc 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 chất giới hạn hoạt tính có thể được sử dụng. Ví dụ không giới hạn về hỗn hợp EED/ALA thích hợp bao

gồm đixyclopentyldimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentyldimetoxyasilan và poly(etylen glycol) laurat, điiisopropylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, metylxyclohexyldimetoxyasilane và isopropyl myristat, metylxyclohexyldimetoxyasilane và etyl 4-etoxybenzoat, n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat, đimetylđimetoxyasilane và metylxyclohexyldimetoxyasilane và isopropyl myristat, đixyclopentyldimetoxyasilan và tetraetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentyldimetoxyasilan và tetraetoxyasilan và etyl 4-etoxybenzoat, đixyclopentyldimetoxyasilan và n-propyltrietoxyasilan và isopropyl myristat, điiisopropylđimetoxyasilan và n-propyltrietoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentyldimetoxyasilan và isopropyl myristat và poly(etylen glycol) đioleat, đixyclopentyldimetoxyasilan và điiisopropylđimetoxyasilan và n-propyltrietoxyasilan và isopropyl myristat, và hỗn hợp của chúng.

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

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyme dựa trên olefin. Quy trình này bao gồm bước cho một olefin tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác trong điều kiện polyme hóa. Hỗn hợp xúc tác bao gồm hỗn hợp chất xúc tác chính với chất cho điện tử nội amit este cùng hoặc không cùng với hợp phần chất cho điện tử như đã mô tả trên đây. Amit este có thể là amit este như đã nêu trong bản mô tả. Hợp phần chất cho điện tử có thể là hợp phần chất cho điện tử bất kỳ nêu trong bản mô tả. Quy trình này còn bao gồm bước tạo ra polyme dựa trên olefin.

Hỗn hợp xúc tác bao gồm a hỗn hợp chất xúc tác chính và đồng xúc tác. Hỗn hợp chất xúc tác chính là hỗn hợp chất xúc tác chính bất kỳ nêu trong bản mô tả và bao gồm amit este có công thức cấu tạo (I) hoặc công thức cấu tạo (II) cùng hoặc không cùng với một hợp phần chất cho điện tử có công thức cấu tạo (IV). Đồng xúc tác có thể là đồng xúc tác bất kỳ nêu trong bản mô tả. Hỗn hợp xúc tác có thể tùy ý bao gồm chất cho điện tử ngoại và/hoặc chất giới hạn hoạt tính như đã nêu trước đây.

Polyme dựa trên olefin chứa amit este tương ứng với chất cho điện tử nội có công thức cấu tạo (I) hoặc công thức cấu tạo (II) có mặt trong hỗn hợp chất xúc tác chính. Polyme dựa trên olefin cũng bao gồm benzoat tương ứng với benzoat của hợp phần chất cho điện tử. Theo một phương án, polyme dựa trên olefin có thể là olefin trên cơ sở propylen, olefin trên cơ sở etylen, và hỗn hợp của chúng. Theo một phương

án, polyme dựa trên olefin là polyme trên cơ sở propylen.

Một hoặc nhiều monome olefin có thể được đưa vào thiết bị phản ứng polyme hóa để phản ứng với chất xúc tác và để tạo thành polyme, hoặc tầng sôi chứa 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-decen, 1-đodecen và các nhóm tương tự.

Được sử dụng trong bản mô tả này, “các điều kiện polyme hóa” là các thông số nhiệt độ và áp suất trong thiết bị phản ứng polyme hóa thích hợp để thúc đẩy sự polyme hóa giữa hỗn hợp xúc tác và olefin để tạo thành polyme mong muốn. Quy trình polyme hóa có thể là quy trình polyme hóa pha khí, huyền phù đặc, hoặc quy trình polyme khối, vận hành trong một, hoặc nhiều hơn một, thiết bị phản ứng polyme hóa. Do đó, thiết bị phản ứng polyme hóa có thể là thiết bị phản ứng polyme hóa pha khí, thiết bị phản ứng polyme hóa pha lỏng, hoặc hỗn hợp của chúng.

Cần hiểu rằng việc cung cấp hydro cho thiết bị phản ứng polyme hóa là một trong số các điều kiện polyme hóa. Trong quá trình polyme hóa, hydro là chất chuyển mạch và ảnh hưởng đến khối lượng phân tử (và do đó ảnh hưởng đến lưu lượng nóng chảy) của polyme thu được. Quy trình polyme hóa có thể bao gồm bước polyme hóa sơ bộ và/hoặc bước hoạt hoá sơ bộ.

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

Theo một phương án, olefin là propylen và tùy ý etylen và/hoặc 1-buten. Quy trình bao gồm bước tạo polyme trên cơ sở propylen (propylen homopolyme hoặc propylen copolyme) có một hoặc nhiều đặc tính sau:

lưu lượng 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, hoặc nằm trong khoảng từ 1g/10 phút đến 70g/10 phút;

hàm lượng xylene hòa tan được nằm trong khoảng từ 0,5% đến 10%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 8%, hoặc nằm trong khoảng từ 1% đến 4%;

chỉ số đa phân tán (polydispersity index- PDI) nằm trong khoảng từ 5,0 đến 20,0, hoặc nằm trong khoảng từ 6,0 đến 15, hoặc nằm trong khoảng từ 6,5 đến 10, hoặc nằm trong khoảng từ 7,0 đến 9,0;

khi comonome có mặt, nó có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,001% khối lượng đến 20% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,01% khối lượng đến 15% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 10% khối lượng (tính trên tổng khối lượng polyme); và/hoặc

chất cho điện tử nội (amit este) hoặc chất cho điện tử nội kết hợp (amit este và benzoat) có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1 phần tỉ đến 50 phần triệu, hoặc nằm trong khoảng từ 10 phần tỉ đến 25 phần triệu, hoặc nằm trong khoảng từ 100 phần tỉ đến 10 phần triệu.

Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất polyme dựa trên olefin. Theo một phương án, quy trình sản xuất polyme dựa trên olefin được đề xuất bao gồm bước cho propylen tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác gồm amit este và tùy ý hợp phần chất cho điện tử để tạo thành polyme trên cơ sở propylen. Bước cho propylen tiếp xúc với hỗn hợp xúc tác chính xảy ra trong thiết bị phản ứng polyme hóa thứ nhất trong điều kiện polyme hóa. Quy trình còn bao gồm bước cho etylen tiếp xúc với tùy ý ít nhất một olefin khác với sự có mặt của polyme trên cơ sở propylen. Bước cho etylen, olefin (các olefin), và polyme trên cơ sở propylen tiếp xúc với nhau xảy ra trong thiết bị phản ứng polyme hóa thứ hai trong điều kiện polyme hóa và tạo ra copolyme nén propylen.

Theo một phương án, thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng thứ hai vận hành theo dãy, nhờ đó dòng ra của thiết bị phản ứng thứ nhất (nghĩa là, polyme trên cơ sở propylen) được nạp vào thiết bị phản ứng thứ hai. Một lượng monome olefin nữa được thêm vào thiết bị phản ứng polyme hóa thứ hai để tiếp tục polyme hóa. Một lượng hỗn hợp xúc tác (và/hoặc hỗn hợp bất kỳ gồm các hợp phần xúc tác riêng rẽ —nghĩa là, chất xúc tác, đồng xúc tác, EED, ALA) có thể được thêm vào thiết bị phản ứng polyme hóa thứ hai. Một lượng hỗn hợp xúc tác/các hợp phần xúc tác nữa được thêm vào thiết bị phản ứng thứ hai có thể giống hoặc khác với hỗn hợp xúc tác/hợp phần xúc tác được đưa vào thiết bị phản ứng thứ nhất.

Theo một phương án, polyme trên cơ sở propylen được tạo ra trong thiết bị

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

Copolyme nén propylen có thể có trị số Fc nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 50% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 40% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến 30% khối lượng. Được sử dụng trong bản mô tả này, “phân đoạn copolyme” (“Fc”) là phần trăm khối lượng của pha gián đoạn có mặt trong copolyme dị pha. Trị số Fc được tính trên tổng khối lượng copolyme nén propylen.

copolyme nén propylen có thể có trị số Ec nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 100% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến 90% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 30% khối lượng đến 80% khối lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 40% khối lượng đến 60% khối lượng. Được sử dụng trong bản mô tả này, “hàm lượng etylen” (“Ec”) là phần trăm khối lượng của etylen có mặt trong pha gián đoạn của copolyme nén propylen. Trị số Ec được tính trên tổng khối lượng của pha gián đoạn (hoặc cao su).

Theo một phương án, hỗn hợp xúc tác có hoạt tính xúc tác lớn hơn 20kg/g-h đến khoảng 60 kg/g-h, hoặc lớn hơn khoảng 30 kg/g-h đến khoảng 55 kg/g-h. Thuật ngữ “hoạt tính xúc tác” được sử dụng trong bản mô tả này là lượng polyme được tạo ra bởi 1 gam hỗn hợp xúc tác trong một giờ.

Các quy trình sản xuất polyme dựa trên olefin theo sáng chế có thể bao gồm hai hoặc nhiều hơn hai phương án nêu trong bản mô tả.

Định nghĩa

Tất cả các chỉ dẫn đến Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố trong bản mô tả dùng để chỉ Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, được xuất bản và đảm bảo quyền tác giả bởi Nhà xuất bản CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các chỉ dẫn bất kỳ đến Nhóm hoặc Các nhóm sẽ là Nhóm hoặc các nhóm được phản ánh trong Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học bằng cách sử dụng hệ thống IUPAC để

đánh số các nhóm. Trừ khi được chỉ ra theo cách khác, ngàm hiểu từ ngữ cảnh, hoặc theo cách thông thường trong lĩnh vực, tất cả các phần và phần trăm là trên cơ sở khối lượng. Để thực hành sáng chế Mỹ, toàn bộ nội dung của các patent, các đơn sáng chế, hoặc công bố được việ dẫn đến trong bản mô tả được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn (hoặc phiên bản US tương đương của nó cũng được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn), đặc biệt là đối với việc bộc lộ các kỹ thuật tổng hợp, định nghĩa (ở mức độ không mâu thuẫn với định nghĩa bất kỳ được nêu trong bản mô tả) và hiểu biết chung trong lĩnh vực.

Khoảng số bất kỳ được nêu ở đây, bao gồm tất cả các trị số từ trị số thấp hơn đến trị số cao hơn, trong số gia của một đơn vị, với điều kiện là có sự ngăn cách của ít nhất 2 đơn vị giữa trị số thấp hơn bất kỳ và trị số cao hơn bất kỳ. Ví dụ, nếu chỉ ra rằng lượng hợp phần, hoặc giá trị của một đặc tính cấu tạo hoặc đặc tính vật lý, ví dụ như, lượng của một hợp phần trộn, nhiệt độ làm mềm, chỉ số nấu chảy, v.v., nằm trong khoảng từ 1 đến 100, dự định rằng tất cả các giá trị riêng rẽ, như, 1, 2, 3, v.v., và tất cả các khoảng phụ, như, từ 1 đến 20, từ 55 đến 70, từ 197 đến 100, v.v., được liệt kê rõ trong bản mô tả này. Đối với các giá trị nhỏ hơn một, một đơn vị được xem là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, nếu thích hợp. Đây chỉ là những ví dụ về những gì được dự định cụ thể, và tất cả những phương án kết hợp có thể của các giá trị bằng số nằm giữa giá trị thấp nhất và giá trị cao nhất được liệt kê, đều được xem xét để được quy định rõ ràng trong đơn sáng chế này. Nói cách khác, các khoảng số bất kỳ được chỉ ra trong bản mô tả bao gồm giá trị bất kỳ hoặc các khoảng phụ thuộc khoảng đã chỉ ra này. Các khoảng số đã được nêu, như được thảo luận trong bản mô tả, dùng để chỉ chỉ số nấu chảy, lưu lượng nóng chảy, và các đặc tính khác.

Thuật ngữ "alkyl," được sử dụng trong bản mô tả này, dùng để chỉ gốc hydrocarbon không vòng, phân nhánh hoặc không phân nhánh, bão hoà hoặc chưa bão hoà. Ví dụ không 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 có 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ "aryl" hoặc "nhóm aryl," được sử dụng trong bản mô tả này, là phần tử thể có nguồn gốc từ hợp chất hydrocarbon thơm. Nhóm aryl có tổng số từ sáu đến mười hai nguyên tử vòng, và có một hoặc nhiều vòng riêng biệt hoặc ngưng tụ, và có thể được thế bằng alkyl và/hoặc các nhóm halo. Các vòng thơm ngoài các nhóm khác

có thể bao gồm phenyl, naphtyl, antraxenyl, và biphenyl.

Thuật ngữ “arylalkyl” hoặc “nhóm arylalkyl” được sử dụng trong bản mô tả này là hợp chất chứa cả cấu trúc béo và thơm. Thuật ngữ “nhóm arylalkyl” bao gồm “các nhóm aralkyl” (một nhóm alkyl được thế bằng ít nhất một nhóm aryl) và/hoặc “nhóm alkylaryl” (nhóm aryl được thế bằng ít nhất một nhóm alkyl).

Thuật ngữ “hỗn hợp trộn” hoặc “hỗn hợp trộn polyme” được sử dụng trong bản mô tả này là hỗn hợp trộn gồm hai hoặc nhiều hơn hai polyme. Hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc có thể không được trộn lẫn (không được tách pha ở mức độ phân tử). Hỗn hợp trộn như vậy có thể hoặc có thể không được tách pha. Hỗn hợp trộn như vậy có thể có hoặc không chứa một hoặc nhiều cấu hình miên, như được xác định bởi quang phổ điện tử truyền qua, tán xạ ánh sáng, tán xạ tia X, và các phương pháp khác đã biết trong lĩnh vực.

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

Thuật ngữ “chứa” và các thuật ngữ bắt nguồn từ nó, không dự định loại trừ sự có mặt của các thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ khác, bất kể là giống hay không giống các thành phần, bước hoặc quy trình được bộc lộ trong bản mô tả. Để tránh bất kỳ nghi ngờ nào, tất cả các chế phẩm được yêu cầu bảo hộ ở đây thông qua việc sử dụng thuật ngữ “chứa” có thể bao gồm các chất bổ trợ, tá dược, hoặc hợp chất khác bất kể là polyme hoặc các hợp chất khác, trừ khi có quy định khác. Ngược lại, thuật ngữ, “bao gồm chủ yếu” loại trừ khỏi phạm vi của các hợp phần đã nêu, bước hoặc quy trình bất kỳ khác, ngoại trừ các hợp phần, bước hoặc quy trình không cần thiết cho khả năng vận hành. Thuật ngữ “bao gồm” loại trừ hợp phần, bước hoặc quy trình bất kỳ không được vạch ra hoặc liệt kê cụ thể. Thuật ngữ “hoặc”, trừ khi có quy định khác, dùng để chỉ các thành phần được liệt kê riêng biệt cũng như kết hợp.

Thuật ngữ “polyme trên cơ sở etylen” được sử dụng trong bản mô tả này là polyme bao gồm monome etylen được polyme hóa với phần trăm khối lượng chiếm đa số (tính trên tổng khối lượng các monome có thể polyme hóa), và tùy ý có thể chứa ít nhất một comonome đã được polyme hóa.

Thuật ngữ “polyme dựa trên olefin” là polyme chứa, ở dạng đã polyme hóa, olefin với phần trăm khối lượng chiếm đa số, ví dụ etylen hoặc propylen, tính trên tổng

khối lượng polyme. Ví dụ không giới hạn về polyme dựa trên olefin bao gồm polyme trên cơ sở etylen và polyme trên cơ sở propylen.

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

Thuật ngữ, "polyme trên cơ sở propylen," được sử dụng trong bản mô tả này, là polyme bao gồm monome propylen được polyme hóa với phần trăm khối lượng chiếm đa số (tính trên tổng lượng monome có thể được polyme hóa), và tùy ý có thể chứa ít nhất một comonome được polyme hóa.

Thuật ngữ "alkyl được thế" được sử dụng trong bản mô tả này, là alkyl như đã xác định trước đây được mô tả trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydro gắn với cacbon bất kỳ của alkyl được thay bằng một nhóm khác như halogen, aryl, aryl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, haloalkyl, hydroxy, amino, phosphido, alkoxy, amino, thio, nitro, silyl, và hỗn hợp của chúng. Alkyl được thế thích hợp bao gồm, ví dụ, benzyl, triflometyl và các nhóm tương tự.

Các phương pháp thử nghiệm

lưu lượng nóng chảy (MFR) được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238-01 ở 230°C với khối lượng 2,16kg đối với polyme trên cơ sở propylen.

Khả năng hòa tan trong xylen (Xylene Solubles - XS) là phần trăm khối lượng nhựa ở lại trong dung dịch sau khi nhựa được hoà tan trong xylen nóng và dung dịch được để nguội đến 25°C (phương pháp phân tích trọng lượng XS theo ASTM D5492-06). XS được xác định theo một trong hai quy trình sau: (1) phương pháp Viscotek: 0,4g polyme được hoà tan trong 20ml xylen đồng thời khuấy ở 130°C trong 30 phút. Dung dịch này sau đó được làm nguội đến 25°C và sau 30 phút phân đoạn polyme không tan được lọc khỏi. Dịch lọc thu được được phân tích bằng phương pháp phân

tích dòng chảy đối với polyme có sử dụng cột Viscotek Viscogel H-100-3078 với pha động là THF chảy ở tốc độ 1,0ml/phút. Cột này được kết hợp với dây 3 bộ dò Viscotek Model 302, với bộ phận tán xạ ánh sáng, nhớt kế và bộ dò khúc xạ vận hành ở 45°C. Hiệu chỉnh dụng cụ với chất chuẩn polystyren dùng cho Viscotek PolyCAL™.

(2) phương pháp NMR: XS được xác định bằng cách sử dụng phương pháp ^1H NMR như được mô tả trong Patent Mỹ số 5,539,309, toàn bộ tài liệu này được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn. Cả hai phương pháp đều được hiệu chỉnh dựa vào phương pháp phân tích trọng lượng ASTM.

Chỉ số đa phân tán (PDI) được đo bằng thiết bị đo lưu biến AR-G2 là quang phổ kế động lực điều chỉnh ứng suất do TA Instruments sản xuất bằng cách sử 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 điều chỉnh nhiệt độ ở $180^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. Nito được sử dụng để thổi vào bên trong lò để giữ cho mẫu khỏi bị phân hủy bởi oxy và độ ẩm. Một cặp hình nón có đường kính 25mm và bộ phận giữ mẫu dạng tấm được sử dụng. Các mẫu được ép thành các tấm có kích thước 50mm x 100mm x 2mm. Tiếp theo, các mẫu được cắt thành hình vuông có cạnh 19mm và được đưa vào chính giữa của tấm bên dưới. Thông số hình học của phần hình nón bên trên là (1) góc côn: 5:42:20 (deg:min:sec); (2) đường kính: 25mm; (3) Khoảng cắt cụt: 149 micron. Thông số hình học của tấm bên dưới là hình trụ 25mm.

Quy trình thử nghiệm:

(1) Bộ phận giữ mẫu hình nón & hình tấm được gia nhiệt trong lò ETC ở 180°C trong 2 giờ. Tiếp theo, khoảng cách này được điều chỉnh đến 0 trong điều kiện lớp khí nito.

(2) Phần côn được tăng đến 2,5mm và mẫu được nạp đến đỉnh của tấm bên dưới.

(3) Bắt đầu tính thời gian trong 2 phút.

(4) Hình nón bên trên ngay lập tức được hạ xuống để dừng lại một chút trên đỉnh của mẫu bằng cách quan sát lực pháp tuyến.

(5) Sau hai phút, mẫu được ép xuống khoảng cách 165 micron bằng cách hạ hình nón bên trên xuống.

(6) Lực pháp tuyến được quan sát. Khi lực pháp tuyến giảm xuống đến $<0,05$ Newton, lượng mẫu dư được loại bỏ từ rìa của bộ phận giữ mẫu hình nón và dạng tấm bằng dao bay.

(7) Hình nón bên trên được hạ thấp xuống lại một lần nữa đến khoảng cách cắt cụt là 149 micron.

(8) Thử nghiệm rà soát tần số dao động (Oscillatory Frequency Sweep) được thực hiện trong điều kiện:

Thử nghiệm trễ ở 180°C trong 5 phút.

tần số: 628,3r/s to 0,1r/s.

Tỷ lệ thu thập dữ liệu: 5 point/decade.

Sức căng: 10%

(9) Khi thử nghiệm hoàn tất, môđun chéo (G_c) được phát hiện bởi chương trình phân tích dữ liệu lưu biến học (Rheology Advantage Data Analysis) do TA Instruments cung cấp.

(10) $PDI = 100,000 \div G_c$ (theo đơn vị Pa).

Điểm nóng chảy cuối (T_{MF}) là nhiệt độ để nấu chảy tinh thể hoàn hảo nhất trong mẫu và là thước đo chỉ số đẳng cấu và khả năng kết tinh vốn có của polyme. Thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị đo nhiệt lượng bằng tia quét vi sai TA Q100 Differential Scanning Calorimeter. Mẫu được gia nhiệt từ 0°C đến 240°C với tốc độ $80^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, được làm lạnh ở cùng tốc độ đến 0°C , sau đó được gia nhiệt lại ở cùng tốc độ lên tới 150°C , giữ ở 150°C trong 5 phút và gia nhiệt từ 150°C đến 180°C ở tốc độ $1,25^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. T_{MF} được xác định từ chu trình cuối này bằng cách tính toán điểm khởi phát của đường nền ở cuối đường cong gia nhiệt.

Quy trình thử nghiệm:

(1) Hiệu chỉnh dụng cụ với chất chuẩn là indii có độ tinh khiết cao.

(2) Làm sạch đầu/ngăn dụng cụ bằng dòng nitơ liên tục với tốc độ không đổi là 50ml/phút.

(3) Chuẩn bị mẫu:

ép 1,5g bột mẫu thành khuôn bằng cách sử dụng thiết bị ép khuôn 30-G302H-18-CX Wabash Compression Molder (30 tấn): (a) gia nhiệt hỗn hợp ở 230°C trong 2

phút ở điểm tiếp xúc; (b) ép mẫu ở cùng nhiệt độ này với áp suất 20 tấn trong 1 phút; (c) làm nguội mẫu đến 45°F và giữ trong 2 phút ở áp suất 20 tấn; (d) cắt các tấm thành 4 tấm nhỏ có kích cỡ giống nhau, xếp chồng chúng với nhau, và lặp lại các bước (a) – (c) để đồng hóa mẫu.

(4) Cân một miếng mẫu (tốt hơn là từ 5 đến 8mg) từ tấm mẫu và gắn nó vào đĩa mẫu nhôm tiêu chuẩn. Đặt đĩa kín chứa mẫu ở bên dành cho mẫu của đầu/ngăn dụng cụ và đặt đĩa kín trống ở bên đối chứng. Nếu sử dụng thiết bị lấy mẫu tự động, cân một số loại mẫu khác nhau và cài đặt máy cho một chuỗi.

(5) Đo:

(i) Lưu dữ liệu: tắt

(ii) Đoạn dốc: từ 80,00°C/phút đến 240,00°C

(iii) đẳng nhiệt trong 1,00 phút

(iv) Đoạn dốc: từ 80,00 °C/phút xuống 0,00 °C

(v) đẳng nhiệt trong 1,00 phút

(vi) Đoạn dốc 80,00°C/phút đến 150,00°C

(vii) đẳng nhiệt trong 5,00 phút

(viii) Lưu dữ liệu: bật

(ix) Đoạn dốc: 1,25°C/phút đến 180,00°C

(x) Kết thúc phương pháp

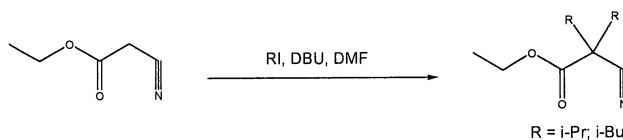
(6) Tính toán: T_{MF} được xác định bằng cách chặn hai đường. Vẽ một đường từ đường nền có nhiệt độ cao. Vẽ một đường khác từ bằng cách vẽ lệch đường cong gần với cuối của đường cong ở phía nhiệt độ cao.

Bằng cách ví dụ và không nhằm giới hạn, ví dụ của sáng chế sẽ được đưa ra dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

1. Tổng hợp Amit Este

Etyl 2-xyano-2-isobutyl-4-metylpentanoat, và etyl 2-xyano-2-isopropyl-3-metylbutyrat:

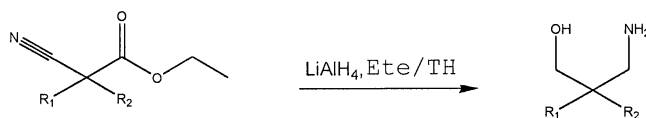


Bình thót cổ đáy tròn dung tích 500ml được lắp thanh khuấy từ, và được nạp etyl 2-xyanoaxetat (11,3g, 0,1mol) và DMF khan (120ml). Thêm từng giọt dung dịch chứa 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en (DBU) (30,4g, 0,2mol, 1,0 đương lượng) trong DMF khan (40ml) vào dung dịch được khuấy này. Sau khi thêm xong, hỗn hợp được khuấy trong giờ nữa. Bình thót cổ được làm lạnh trong bể nước đá, và dung dịch chứa iodu (0,2mol, 1,0 đương lượng) trong DMF (40ml) được thêm vào từng giọt. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ trong phòng và được khuấy trong 14 giờ nữa cho đến khi toàn bộ chất ban đầu được chuyển hoá thành sản phẩm (được giám sát bởi GC). Hỗn hợp được đổ vào trong nước đá, và được chiết bằng dietyl ete. Chất chiết ete kết hợp được rửa bằng nước và nước muối, làm khô bằng magie sulfat. Sau khi lọc, dịch lọc được cô, và phần còn lại được cất *trong chân không* để thu được sản phẩm ở dạng chất lỏng không màu.

Etyl 2-xyano-2-isopropyl-3-metylbutyrat: Hiệu suất 67%; ^1H NMR: d 4,24 (q, 2H, $J = 7,0$ Hz), 2,28 (heptat, 2H, $J = 7,0$ Hz) 1,30 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz), 1,07 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz), 1,01 (d, 6H, $J = 6,5$ Hz).

Etyl 2-xyano-2-isobutyl-4-metylpentanoat: Hiệu suất 88%; ^1H NMR: d 4,26 (q, 2H, $J = 7,0$ Hz), 1,82-1,90 (m, 4H), 1,63-1,70 (m, 2H), 1,34 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz), 1,04 (d, 6H, $J = 6,0$ Hz), 0,89 (d, 6H, $J = 6,0$ Hz).

2,2-được thế hai lần 3-aminopropanol:



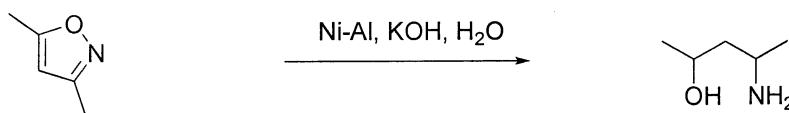
Bình thót cổ đáy bằng ba cổ dung tích 1000ml được làm sạch bằng nitơ được lắp thanh khuấy từ, thiết bị ngưng tụ, và phễu nhỏ giọt. Liti nhôm hyđrua ở dạng bột (0,14 ~ 0,18mol) được thêm vào, sau đó thêm THF khan (140 ~ 180ml), có thể được thay bằng liti nhôm hyđrua 1,0M trong THF ở dạng thương mại. Trong khi khuấy, dung dịch chứa hợp chất etyl 2-xyanocarboxylat (0,06 ~ 0,08mol) trong ete (~200ml) được thêm nhỏ giọt vào để giữ cho hỗn hợp hồi lưu nhẹ nhàng. Ngay khi bổ sung

xong, hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu nhẹ nhàng trong 3 giờ. Sau khi để nguội, bình thốt cổ được đặt vào bể nước. Nước được thêm vào cẩn thận, và hỗn hợp được khuấy cho đến khi chất rắn trở nên trắng. Sau khi lọc, chất rắn được rửa bằng một lượng ete nữa, dịch lọc được cô, và phần còn lại được làm khô trong chân không để thu được sản phẩm ở dạng chất rắn màu trắng hoặc dầu nhớt có thể được sử dụng trực tiếp trong các phản ứng axyl hóa mà không cần tinh chế.

2-aminometyl-2-isopropyl-3-metylbutan-1-ol: Hiệu suất 71%; ^1H NMR: d 3,72 (s, 2H), 2,93 (s, 2H), 2,65 (br.s, 3H), 1,97 (heptat, 2H, $J = 8,8$ Hz), 0,95 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz), 0,94 (d, 6H, $J = 9,0$ Hz).

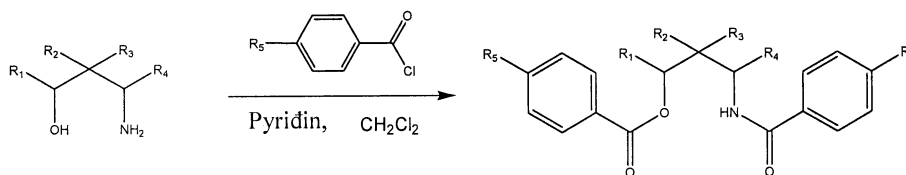
2-aminometyl-2-isobutyl-4-metylpentan-1-ol: Hiệu suất 75%; ^1H NMR: d 3,54 (s, 2H), 2,77 (s, 2H), 2,65 (br.s, 3H), 1,58-1,70 (m, 2H), 1,21 (d, 2H, $J = 7,0$ Hz), 1,20 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz), 0,88 (d, 6H, $J = 8,0$ Hz), 0,87 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz).

4-aminopentan-2-ol:



Bình thốt cổ đáy bằng dung tích 1000ml được nạp 3,5-đimetylisoxazol (9,7g, 0,1mol) và nước (200ml). Thêm dung dịch nước kali hydroxit 1,0M (200ml) vào dung dịch này. Hợp kim nikel-nhôm (1:1, 32g, 0,2mol) được thêm vào làm nhiều lần trong 1 giờ. Sau khoảng hai giờ nữa, hỗn hợp phản ứng được lọc trên celite, và chất rắn được rửa bằng một lượng nước nữa. Dịch lọc được chiết một lần bằng metylen clorua. Dung dịch nước được axit hóa bằng HCl đậm đặc, và được cô đến khô. Kali hydroxit (10M, 5,0ml) được thêm vào phần còn lại, hỗn hợp được chiết bằng metylen clorua, và chất chiết được làm khô bằng magie sulfat. Sau khi lọc, dịch lọc được cô, phần còn lại được làm khô trong chân không để thu được 9,0g (87%) sản phẩm ở dạng dầu nhớt, dầu này được sử dụng trực tiếp trong phản ứng axyl hóa sau đó. ^1H NMR (hai đồng phân ở tỷ lệ khoảng 1:1,3): d 4,10-4,18 (m, 1Ha), 3,95-4,00 (m, 1Hb), 3,37-3,41 (m, 1Ha), 3,00-3,05 (m, 1Hb), 2,63 (br.s, 3Ha+3Hb), 1,42-1,55 (m, 2Ha+1Hb), 1,12-1,24 (m, 6Ha+7Hb).

Rượu amino được axyl hóa:



Bình thót cổ đáy bằng dung tích 250ml được nạp rượu amino (0,02mol), pyridin (0,04mol, 1,0 đương lượng) và metylen clorua (50ml). Bình thót cổ này được ngâm trong bể nước đá, và benzoyl clorua (0,04mol, 1,0 đương lượng) được thêm vào từng giọt. Sau khi thêm xong, bình thót cổ được làm ấm đến nhiệt độ trong phòng, và hỗn hợp được khuấy qua đêm. Ngay khi phản ứng xảy ra hoàn toàn như được kiểm tra bởi GC, hỗn hợp được pha loãng bằng metylen clorua, và được rửa lần lượt bằng nước, amoni clorua bão hoà, nước, natri bicacbonat bão hoà và nước muối. Dung dịch được làm khô bằng magie sulfat, được lọc, và dịch lọc được cô. Phần còn lại được tinh chế bằng cách sắc ký nhanh trên cột để thu được sản phẩm ở dạng dầu không màu hoặc chất rắn có màu trắng.

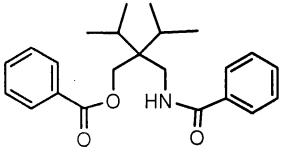
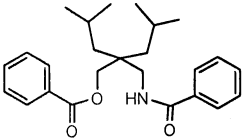
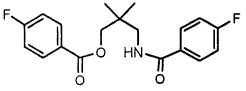
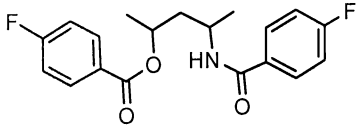
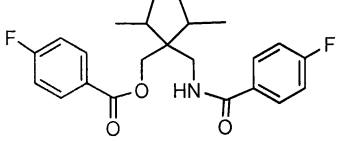
Dữ liệu ^1H NMR thu được trên quang phổ kế NMR Břyker 500MHz hoặc 400MHz bằng cách sử dụng CDCl_3 làm dung môi (theo phần triệu).

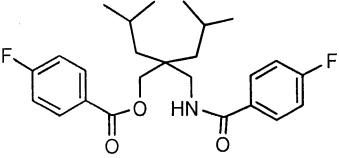
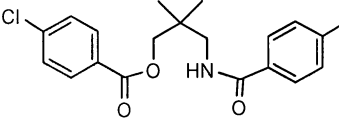
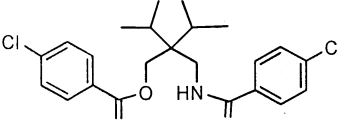
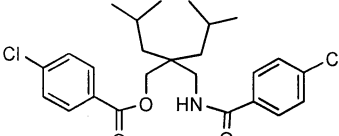
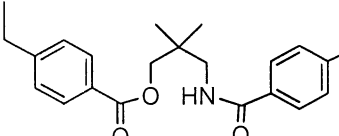
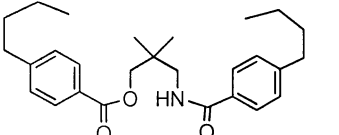
Amit este được halogen hóa và/hoặc được thể được tạo ra bằng các quy trình tổng hợp nêu trên được chỉ ra trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Amit este

Hợp chất	Cấu trúc	^1H NMR (CDCl_3 làm dung môi (tính theo phần triệu)
(1) 3-benzamido-2,2-dimethylpropyl benzoat		Hiệu suất 88%; d 8,08 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 8,85 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 7,32-7,62 (m, 6H), 6,99 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,23 (s, 2H), 3,38 (d, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,10 (s, 6H).
(2) 4-benzamidopen tan-2-yl benzoat		Hiệu suất 71% (hai đồng phân với tỷ lệ khoảng 2,1:1); chất đồng phân 1: d 7,96 (dd, 2H, $J = 10,5, 2,0$ Hz), 7,68 (dd, 2H, $J = 10,5, 1,5$ Hz), 7,24-7,52 (m, 6H), 6,67 (m, 1H), 5,25-5,34 (m, 1H), 4,27-4,38 (m, 1H), 1,90-2,02 (m, 2H), 1,35 (d, 3H, $J = 7,5$ Hz), 1,27 (d, 3H, $J = 7,5$ Hz); chất đồng phân 2: d 8,05 (dd, 2H, $J = 10,5, 2,0$ Hz), 7,81 (dd, 2H, $J =$

		10,0, 2,0 Hz), 7,39-7,56 (m, 6H), 6,40 (d, 1H, $J = 9,5$ Hz), 5,22 (qt, 1H, $J = 7,5, 8,0$ Hz), 4,28-4,40 (m, 1H), 2,12 (ddd, 1H, $J = 7,5, 11,0, 17,5$ Hz), 1,81 (ddd, 1H, $J = 7,0, 8,5, 17,5$ Hz), 1,44 (d, 3H, $J = 8,0$ Hz), 1,29 (d, 3H, $J = 8,5$ Hz).
(3) 2-(benzamidomethyl)-2-isopropyl-3-methylbutyl benzoat		Hiệu suất 68%; d 7,95 (dd, 2H, $J = 10,0, 2,0$ Hz), 7,67 (dd, 2H, $J = 10,0, 2,0$ Hz), 7,30-7,55 (m, 6H), 6,63 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,38 (s, 2H), 3,57 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz), 2,06 (heptat, 2H, $J = 8,5$ Hz), 1,38-1,47 (m, 4H), 1,04 (d, 12H, $J = 8,5$ Hz)
(4) 2-(Benzamidomethyl)-2-isobutyl-4-methylpentyl benzoat		Hiệu suất 71%; d 8,02 (d, 2H, $J = 9,5$ Hz), 7,76 (d, 2H, $J = 9,5$ Hz), 7,39-7,60 (m, 6H), 6,84 (t, 1H, $J = 7,5$ Hz), 4,30 (s, 2H), 3,47 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 1,84 (heptat, 2H, $J = 7,5$ Hz), 1,38-1,47 (m, 4H), 0,96 (d, 12H, $J = 8,0$ Hz).
(5) 3-(4-flobenzamido)-2,2-dimethylpropyl 4-flobenzoat		Hiệu suất 86,5%; d 8,08-8,15 (m, 2H), 7,82-7,90 (m, 2H), 7,10-7,18 (m, 4H), 6,95-7,03 (m, 1H), 4,22 (s, 2H), 3,35 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 1,09 (s, 6H).
(6) 4-(4-flobenzamido)pentan-2-yl 4-flobenzonat		Hiệu suất 73%, chứa hai đồng phân với tỷ lệ khoảng 3:2; d 8,06 (dd, 2Ha, $J = 5,5, 9,0$ Hz), 7,99 (dd, 2Hb, $J = 5,5, 8,5$ Hz), 7,83 (dd, 2Ha, $J = 5,5, 8,5$ Hz), 7,69 (dd, 2Hb, $J = 5,5, 8,5$ Hz), 7,01-7,15 (m, 4Ha+4Hb), 6,40 (d, 1Ha, $J = 9,0$ Hz), 6,14 (d, 1Hb, $J = 9,0$ Hz), 5,20-5,34 (m, 1Hb), 5,18 (dt, 1Ha, $J = 6,5, 6,0$ Hz), 4,23-4,36 (m, 1Ha + 1Hb), 2,02-2,12 (m, 1Ha + 1Hb), 1,958 (ddd, 1Hb, $J = 4,0, 8,0, 15,0$ Hz), 1,79 (ddd, 1Ha, $J = 5,5, 6,5, 14,0$ Hz), 1,44 (d, 3Ha, $J = 6,5$ Hz), 1,41 (d, 3Hb, $J = 6,5$ Hz), 1,34 (d, 3Hb, $J = 6,5$ Hz), 1,28 (d, 3Ha, $J = 6,5$ Hz).
(7) 2-((4-flobenzamido)methyl)-2-isopropyl-3-methylbutyl 4-		Hiệu suất 80%; d 8,04 (dd, 2H, $J = 8,5, 5,5$ Hz), 7,76 (dd, 2H, $J = 8,5, 5,5$ Hz), 7,12 (dd, 2H, $J = 8,5, 8,5$ Hz), 7,09 (dd, 2H, $J = 8,0, 9,0$ Hz), 6,52 (t, 1H, $J = 6,0$ Hz), 4,44 (s, 2H), 3,61 (d, 2H, $J = 6,0$ Hz), 1,85 (heptat, 2H, $J =$

flobenzoat		7,0 Hz), 1,10 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz), 1,09 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz).
(8) 2-((4-flobenzamido) methyl)-2-isobutyl-4-methylpentyl 4-flobenzoat		Hiệu suất 64%; d 8,04-8,08 (m, 2H), 7,80-7,83 (m, 2H), 7,09-7,15 (m, 4H), 6,79 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,31 (s, 2H), 3,45 (d, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,85 (heptat, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,38-1,46 (m, 4H), 0,99 (d, 12H, $J = 6,5$ Hz).
(9) 3-(4-clobenzamido) -2,2-đimetylpropyl 4-clorobenzoat		Hiệu suất 80%; d 8,00 (d, 2H, $J = 11,0$ Hz), 7,78 (d, 2H, $J = 11,0$ Hz), 7,45 (d, 2H, $J = 11,0$ Hz), 7,42 (d, 2H, $J = 11,0$ Hz), 6,97 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz), 4,21 (s, 2H), 3,33 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 1,08 (s, 6H).
(10) 2-((4-clobenzamido) methyl)-2-isopropyl-3-methylbutyl 4-clorobenzoat		Hiệu suất 80%; d 7,94 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 7,68 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 7,42 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 7,39 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 6,51 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,44 (s, 2H), 3,60 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 2,08 (heptat, 2H, $J = 8,8$ Hz), 1,09 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz), 1,08 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz).
(11) 2-((4-clobenzamido) methyl)-2-isobutyl-4-methylpentyl 4-clorobenzoat		Hiệu suất 65%; d 7,97 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,73 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,43 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,41 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 6,79 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,31 (s, 2H), 3,44 (d, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,85 (heptat, 2H, $J = 6,0$ Hz), 1,38-1,46 (m, 4H), 0,99 (d, 12H, $J = 7,0$ Hz).
(12) 2,2-đimetyl-3-(4-ethylbenzamid o)propyl 4-ethylbenzoat		Hiệu suất 56%; ^1H NMR: d 7,99 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz), 7,78 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,25-7,29 (m, 4H), 7,00 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,20 (s, 2H), 3,36 (d, 2H, $J = 6,5$ Hz), 2,72 (q, 2H, $J = 7,5$ Hz), 2,70 (q, 2H, $J = 7,5$ Hz), 1,27 (t, 3H, $J = 7,5$ Hz), 1,26 (t, 3H, $J = 7,5$ Hz), 1,08 (s, 6H).
(13) 3-(4-butylbenzamid o)-2,2-đimetylpropyl 4-butylbenzoat		Hiệu suất 57%; ^1H NMR: d 7,97 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 7,76 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 7,22-7,26 (m, 4H), 6,96 (m, 1H), 4,20 (s, 2H), 3,36 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz), 2,68 (t, 2H, $J = 9,5$ Hz), 2,66 (t, 2H, $J = 9,5$ Hz), 1,57-1,66 (m, 4H), 1,31-1,41 (m, 4H), 1,08 (s, 6H), 0,933 (t, 3H, $J = 9,0$ Hz), 0,931 (t, 3H, $J = 9,0$ Hz).

2. Điều chế chất xúc tác chính

A. Quy trình điều chế chung: Chất xúc tác được điều chế theo quy trình sau.

Tổng hợp xúc tác đối với các chất xúc tác sau đây được nêu trong phần 2B: M-1-A, M-1-EB-A, M-1-MPB-A, M-1-MPB-B, M-1-MPB-C, và M-1-MPB-D.

Tiền chất của chất xúc tác chính (theo khối lượng được chỉ ra trong Bảng 2 trừ khi có quy định khác) và 2,52mmol chất cho điện tử nội (nghĩa là, amit este) được nạp vào bình thót cổ có lắp bộ phận khuấy cơ học và lưới lọc ở đáy. 60ml dung môi kết hợp gồm TiCl_4 và clorobenzen (1/1 theo thể tích) được đưa vào bình thót cổ này. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 115°C và được giữ ở cùng nhiệt độ trong 60 phút đồng thời khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút trước khi lọc khỏi chất lỏng. 60ml dung môi kết hợp được thêm tiếp vào và phản ứng được để tiếp tục xảy ra ở cùng nhiệt độ mong muốn trong 30 phút đồng thời khuấy, sau đó được lọc. Quy trình này được lặp lại một lần. 70ml *iso*-octan được sử dụng để rửa chất rắn thu được ở nhiệt độ môi trường. Sau khi loại dung môi bằng cách lọc, chất rắn được làm khô bằng dòng khí N_2 hoặc trong điều kiện chân không.

Bảng 2

Tiền chất của chất xúc tác chính	Khối lượng
MagTi-1 (M)	3,00g
$\text{Mg}(\text{OEt})_2$ (ME)	3,00g
SHAC TM 310 (S)	2,00g
$\text{Mg}(\text{OCOEt})_2$ (MO)	3,44g

MagTi-1 (M) là tiền chất Mag/Ti kết hợp với hỗn hợp 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 (S) là chất xúc tác chứa benzoat (tiền chất của chất xúc tác chính BenMag với cỡ hạt trung bình 27 micron) với etyl benzoat làm chất cho điện tử nội được tạo ra 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. Chất mang $\text{Mg}(\text{OCOEt})_2$ được tạo ra theo ví dụ 1 trong Patent Mỹ số 5,652,314. Hàm lượng titan của mỗi hỗn hợp xúc tác chnhhs thu được được liệt kê trong Bảng 3. Pic đối với chất cho điện tử nội được quy theo thời gian lưu từ phân tích GC. Không tiến hành mô tả đặc trưng nào khác nữa.

Bảng 3

Hỗn hợp chất xúc tác chính

Chất cho điện tử nội (IED)	Tiền chất của chất xúc tác chính	Chất xúc tác chính #	Hỗn hợp chất xúc tác chính		
			Ti (%)	Etyl benzoat (%)	Chất cho điện tử nội (%)
DiBP*	MagTi-1	M-DiBP	2,99	0	12,49
1	MagTi-1	M-1	3,32	0,45	vết
	SHAC TM 310	S-1	3,07	1,08	vết
2	MagTi-1	M-2	3,27	0,53	vết
3	MagTi-1	M-3	3,14	0,17	2,98
	SHAC TM 310	S-3	3,53	0,93	1,92
4	MagTi-1	M-4	3,19	0,18	8,80
	SHAC TM 310	S-4	3,29	0,13	4,59
5	MagTi-1	M-5	3,38	0	vết
	Mg(OEt) ₂	ME-5	3,09	0	vết
	SHAC TM 310	S-5	3,00	0,39	vết
6	MagTi-1	M-6	3,01	0	vết
	SHAC TM 310	S-6	3,12	0,59	vết
7	MagTi-1	M-7	2,91	0	5,11
	Mg(OEt) ₂	ME-7	4,25	0	4,13
	SHAC TM 310	S-7	3,25	0,62	5,33
8	MagTi-1 ¹	M-8	3,52	0	9,58
	Mg(OEt) ₂ ²	ME-8	4,49	0	6,07
	Mg(OCOEt) ₂	MO-8	3,83	0	vết
	SHAC TM 310	S-8	2,72	0,58	7,72
9	MagTi-1	M-9	5,32	0	vết
	Mg(OEt) ₂	ME-9	5,22	0	vết
	SHAC TM 310	S-9	2,81	2,89	vết
10	MagTi-1	M-10	3,47	0	1,58
	Mg(OEt) ₂	ME-10	3,98	0	5,43
	SHAC TM 310	S-10	3,16	0,99	6,96
11	MagTi-1	M-11	3,97	0	1,80
	Mg(OEt) ₂	ME-11	4,34	0	3,56
	SHAC TM 310	S-11	2,72	0,37	6,97
12	MagTi-1	M-12	3,46	0	vết
	SHAC TM 310	S-12	3,35	1,41	vết
13	MagTi-1	M-13	3,34	0	vết
	SHAC TM 310	S-13	1,82	1,24	vết

*DiBP = diisobutyl phtalat (hợp chất so sánh)

¹2,59g tiền chất được sử dụng

²1,73g tiền chất được sử dụng.

B. Quy trình điều chế xúc tác đối với các chất xúc tác khác:

M-1-A và M-1-EB và M-1-MPB-A: 4,3g MagTi-1 và 0,8g hợp chất 1 được nạp vào bình thót cổ có lắp bộ phận khuấy cơ học và lưới lọc ở đáy. 60ml dung môi kết hợp gồm TiCl₄ và clorobenzen (1/1 theo thể tích) được đưa vào bình thót cổ, sau đó bổ sung 0,6ml EB (đối với M-1-EB) hoặc 1,0ml MPB (đối với M-1-MPB-A) qua xyranh. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 115°C và giữ ở nhiệt độ này trong 60 phút đồng thời khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút trước khi lọc khỏi chất lỏng. 60ml dung môi kết hợp được thêm lại vào và phản ứng được để xảy ra tiếp tục ở cùng nhiệt độ mong muốn trong 30 phút, đồng thời khuấy, sau đó lọc. Quy trình này được lặp lại một lần. 70ml *iso*-octan được sử dụng để rửa chất rắn thu được ở nhiệt độ môi trường. Sau khi loại dung môi bằng cách lọc, chất rắn được làm khô bằng dòng khí N₂.

M-1-MPB-B: 4,3g MagTi-1 được nạp vào bình thót cổ có lắp bộ phận khuấy cơ học và lưới lọc ở đáy. 60ml dung môi kết hợp gồm TiCl₄ và clorobenzen (1/1 theo thể tích) được đưa vào bình thót cổ. 2 phút sau, 0,8ml MPB được thêm vào qua xyranh. Sau 2 phút nữa, 6,0ml dung dịch chứa 2,7g hợp chất 1 trong 27g MCB được thêm vào hỗn hợp. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 115°C và giữ ở cùng nhiệt độ này trong 60 phút đồng thời khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút trước khi lọc khỏi chất lỏng. 60ml dung môi kết hợp được thêm lại vào và phản ứng được để xảy ra tiếp tục ở cùng nhiệt độ mong muốn trong 30 phút đồng thời khuấy, sau đó được 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 môi trường. Sau khi loại bỏ dung môi bằng cách lọc, chất rắn được làm khô bằng dòng khí N₂.

M-1-MPB-C: 4,3g MagTi-1 được nạp vào bình thót cổ có lắp bộ phận khuấy cơ học và lưới lọc ở đáy. 60ml dung môi kết hợp gồm TiCl₄ và clorobenzen (1/1 theo thể tích) được đưa vào bình thót cổ và 0,8ml MPB được thêm vào. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 115°C và giữ ở nhiệt độ này trong 60 phút đồng thời khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút trước khi lọc khỏi chất lỏng. 60ml dung môi kết hợp được thêm lại vào, sau đó bổ sung 0,6g hợp chất 1 (trong dung dịch MCB 10% khối lượng), và phản ứng được để xảy ra tiếp ở cùng nhiệt độ mong muốn trong 30 phút đồng thời khuấy, sau đó lọc. Quy trình này được lặp lại một lần nữa chỉ khác là MPB không được thêm vào.

70ml *iso*-octan được sử dụng để rửa chất rắn thu được ở nhiệt độ môi trường. Sau khi loại dung môi bằng cách lọc, chất rắn được làm khô bằng dòng khí N₂.

M-1-MPB-D: 4,3g MagTi-1 được nạp vào bình thót cổ có lắp bộ phận khuấy cơ học và lưới lọc ở đáy. 60ml dung môi kết hợp gồm TiCl₄ và clorobenzen (1/1 theo thể tích) được đưa vào bình thót cổ, sau đó bổ sung 1,0ml MPB qua xyranh. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 115°C và giữ ở nhiệt độ này trong 60 phút đồng thời khuấy ở 250 vòng/phút trước khi lọc khỏi chất lỏng. 60ml dung môi kết hợp được thêm lại vào và the phản ứng được để tiếp tục xảy ra ở cùng nhiệt độ mong muốn trong 30 phút đồng thời khuấy, sau đó lọc. 60ml dung môi kết hợp được thêm lại vào sau đó bổ sung 8,0ml dung dịch chứa 2,7g hợp chất 1 trong 27g MCB, và phản ứng được để tiếp tục xảy ra ở cùng nhiệt độ mong muốn trong 30 phút đồng thời khuấy được theo sau bởi lọc. 70ml *iso*-octan được sử dụng để rửa chất rắn thu được ở nhiệt độ môi trường. Sau khi loại dung môi bằng cách lọc, chất rắn được làm khô bằng dòng khí N₂.

3. Phản ứng polyme hóa

Phản ứng polyme hóa được thực hiện trong propylen lỏng trong nồi hấp có dung tích 1 galông (3,78 lít). Sau khi điều chỉnh về tình trạng thích hợp để sử dụng, thiết bị phản ứng được nạp 1375g propylen và một lượng hydro dự định và được điều chỉnh nhiệt độ về 62°C. 0,25mmol đixyclopentyldimetoxyasilan (DCPDMS) được thêm vào 7,2ml dung dịch trietyl nhôm 0,27M trong isooctan, sau đó thêm huyền phù đặc chứa chất xúc tác trong dầu khoáng với lượng 5,0% khối lượng (khối lượng chất rắn thực tế được nêu trong các bảng dữ liệu dưới đây). Hỗn hợp được trộn trước ở nhiệt độ môi trường trong 20 phút trước khi được bơm vào thiết bị phản ứng để bắt đầu phản ứng polyme hóa. Hợp phần xúc tác trộn trước được bơm thẳng vào thiết bị phản ứng chứa isooctan bằng cách sử dụng bơm phun chất xúc tác áp suất cao. Sau khi tỏa nhiệt, nhiệt độ được điều chỉnh về 67°C. Tổng thời gian polyme hóa là 1 giờ.

4. Kiểm tra polyme

Các mẫu polyme được kiểm tra tỷ trọng khối lỏng, lưu lượng nóng chảy (MFR), chất tan trong xylen (XS), chỉ số đa phân tán (PDI), và điểm nóng chảy cuối cùng (T_{MF}). Trừ khi có quy định khác, XS được đo bằng cách sử dụng phương pháp Viscotek.

Bảng 4

Tiến hành xúc tác với chất cho điện tử nội amit este và một chất cho điện tử nội khác từ tiền chất của chất xúc tác chính và các đặc tính polyme

Chất cho điện tử nội	Tiền chất của chất xúc tác chính	Run #	Chất xúc tác chính #	Chất xúc tác chính (mg)	H ₂ (scc)	Hoạt tính (kg/g-hr)	Hoạt tính (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI	T _{MF} (°C)
1	MagTi-1	E-1**	M-DiBP	16,7	1500	28,6	34,4	0,40	2,5	2,98	4,81	171,48
	MagTi-1	E-2**	M-1	16,7	4500	7,5	8,2	0,29	4,0	4,50	8,24	170,26
	SHAC TM 310	E-3	S-1	16,7	3000	12,5	12,8	0,35	1,2	3,50*	9,00	171,64
12	MagTi-1	E-24**	M-12	16,7	13500	11,6	12,6	0,28	10,8	4,68	6,79	170,03
	SHAC TM 310	E-25	S-12	16,7	13500	24,0	25,2	0,37	6,8	3,29	6,93	171,54
13	MagTi-1	E-26**	M-13	8,4	4500	16,0	18,1	0,28	2,4	4,01	6,42	170,88
	SHAC TM 310	E-27	S-13	8,4	4500	43,3	46,4	0,40	1,3	3,29		171,24
	MagTi-1	E-10**	M-5	16,7	4500	6,2	7,7	0,35	8,1	5,02	7,81	170,28
5	Mg(OEt) ₂	E-28**	ME-5	16,7	4500	7,2	8,8	0,27	14,8	6,09		
	SHAC TM 310	E-11	S-5	16,7	4500	18,9	19,9	0,37	3,7	5,16	9,61	170,30
9	MagTi-1	E-18**	M-9	16,7	1500	5,5	5,7	0,29	12,7	9,74	6,98	169,03
	Mg(OEt) ₂	E-29**	ME-9	16,7	1500	7,4	7,6	0,19	12,4	9,41	5,93	170,62
	SHAC TM 310	E-19	S-9	8,4	4500	29,0	33,3	0,37	3,5	4,77	8,84	170,67
	MagTi-1	E-6**	M-3	16,7	13500	11,1	12,6	0,27	12,0	2,34	7,50	171,32
3	SHAC TM 310	E-7	S-3	16,7	13500	21,6	22,7	0,38	7,6	3,50	9,20	171,76
	MagTi-1	E-14**	M-7	16,7	1000	7,8	8,9	0,33	4,1	6,16	9,25	170,68
7	Mg(OEt) ₂	E-30**	ME-7	16,7	1000	4,7	5,3	0,22	2,5	5,58	6,71	170,56
	SHAC TM 310	E-15	S-7	16,7	4500	25,1	30,5	0,39	1,0	3,67	9,21	171,73
	MagTi-1	E-20**	M-10	16,7	1500	6,3	7,6	0,34	3,7	6,15	9,27	169,90
10	Mg(OEt) ₂	E-31**	ME-10	16,7	1500	8,4	10,3	0,23	4,3	7,54	6,61	169,69
	SHAC TM 310	E-21	S-10	8,4	13500	32,4	34,3	0,38	5,0	2,87	8,66	171,56

Bảng 4

Tiến hành xúc tác với chất cho điện tử nội amit este và một chất cho điện tử nội khác từ tiền chất của chất xúc tác chính và các đặc tính polyme (tiếp theo)

Chất cho điện tử nội	Tiền chất của chất xúc tác chính	Run #	Chất xúc tác chính #	Chất xúc tác chính (mg)	H ₂ (sec)	Hoạt tính (kg/g-hr)	Hoạt tính (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI	TMF (oC)
8	SHAC TM 310	E-9	S-4	16,7	13500	33,1	35,7	0,39	5,6	3,84	7,82	171,86
	MagTi-1	E-16**	M-8	8,4	4500	22,6	24,7	0,34	1,7	5,64	8,32	170,82
	Mg(OEt) ₂	E-32*	ME-8	8,4	4500	14,9	17,3	0,24	5,9	5,69	6,62	170,22
	Mg(OCOEt) ₂	E-33**	MO-8	8,4	4500	10,1	10,2	0,23	103,6	10,33		
11	SHAC TM 310	E-17	S-8	8,4	13500	48,0	51,8	0,39	2,2	2,49	7,72	171,44
	MagTi-1	E-22**	M-11	16,7	1500	7,7	8,6	0,29	2,9	7,45	8,46	170,11
	Mg(OEt) ₂	E-35**	ME-11	16,7	1500	9,0	10,1	0,22	3,7	6,20	6,75	169,28
2	SHAC TM 310	E-23	S-11	16,7	13500	34,4	37,4	0,37	3,1	1,58	7,02	171,93
	MagTi-1	E-4**	M-2	16,7	4500	28,3	32,0	0,33	3,5	3,37*	5,69	171,62
6	SHAC TM 310	E-5	S-2	8,4	3000	42,7	44,1	0,41	2,0	3,87*	5,89	171,58
	MagTi-1	E-12**	M-6	8,4	1500	39,9	41,6	0,36	1,0	2,57	5,73	170,32
	SHAC TM 310	E-13	S-6	8,4	3000	46,5	47,7	0,4	1,6	2,27	5,41	171,41

* XS được xác định theo phương pháp NMR

** mẫu đối chứng

BD = tỷ trọng khối

Một loạt hợp chất amit este được sử dụng làm chất cho điện tử nội với các tiền chất khác nhau: phức hợp magie/titan clorua/etoxit (MagTi-1), magie etoxit, magie etoxit được cacbonat hóa, SHACTM 310, và sản phẩm cộng magie clorua etanol. Người nộp đơn bất ngờ khám phá ra rằng hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc cao (*nghĩa là*, chỉ số đẳng cấu polyme cao) thu được khi SHACTM 310 (tiền chất BenMag) không chứa alkoxy (hoặc về cơ bản không chứa alkoxy) được sử dụng làm tiền chất. Các tiền chất chứa một lượng lớn các alkoxy, như Mg(OEt)₂, MagTi-1, và Mg(OCOEt)₂, có hoạt tính thấp và độ chọn lọc kém.

Bảng 5

Tiến hành xúc tác với chất cho điện tử nội amit este và chất cho điện tử nội khác và các đặc tính polyme

Tiếp xúc TiCl ₄ lần thứ nhất	Tiếp xúc TiCl ₄ lần thứ hai	Tiếp xúc TiCl ₄ lần thứ ba	Chất xúc tác chính #	Run #	Hoạt tính (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI
IED1			M-1-A	E-36**	16,5	0,38	9,3	5,8 8	6,8 2
IED1 + EB			M-1-EB-A	E-37	25,6	0,38	5,6	4,5 4	6,5 2
IED1 + MPB			M-1-MPB-A	E-38	24,7	0,32	5,6	4,5 3	6,6 8
IED1 + MPB***			M-1-MPB-B	E-39	29,0	0,40	4,2	3,7 3	6,1 2
MPB	IED1		M-1-MPB-C	E-40	23,8	0,35	3,1	4,3 3	7,1 0
MPB		IED1	M-1-MPB-D	E-41	22,2	0,31	1,9	3,8 1	7,5 4

* XS xác định theo phương pháp NMR

** Mẫu đối chứng

*** IED1 được thêm vào 2 – 3 phút sau khi bổ sung MPB

BD = tỷ trọng khối

Bảng 6

Tiến hành xúc tác với Chất cho điện tử nội kết hợp amit este và các đặc tính polyme

Chất xúc tác chính #	Tiếp xúc với $TiCl_4$ lần thứ nhất		Tiếp xúc với $TiCl_4$ lần thứ hai		Tiếp xúc với $TiCl_4$ lần thứ ba		Hoạt tính (kg/g-h)	BD (g/cc)	MFR (g/10 phút)	XS (%)	PDI
	EB	IED 8	BC	IED 8	BC	IED 8					
M-8-EB-A	0,60	1,20	0	0	0	0	33,5	0,36	2,5	4,81	8,00
M-8-EB-B	0,60	0	0	1,20	0	0	38,1	0,37	1,3	4,91	8,54
M-8-EB-C	0,60	0	0	0	0	1,20	31,7	0,38	2,2	4,97	8,81
M-8-EB-D	0,60	0,40	0	0,40	0	0,40	39,8	0,33	1,7	4,61	8,48
M-8-EB-E	0,60	1,20	0,30	0	0	0	51,9	0,35	2,5	3,93	7,32
M-8-EB-F	0,60	0	0,30	1,20	0	0	41,0	0,40	3,0	4,63	7,78
M-8-EB-G	0,60	0	0,30	0	0	1,20	35,1	0,41	2,6	4,99	8,38
M-8-EB-H	0,60	0,40	0,30	0,40	0	0,40	44,9	0,37	3,3	4,13	8,05
M-8-MPB-A	0,78	1,20	0	0	0	0	54,2	0,35	2,5	3,82	7,62
M-8-MPB-B	0,78	0	0	1,20	0	0	49,2	0,35	1,7	2,96	7,22
M-8-MPB-C	0,78	0	0	0	0	1,20	37,5	0,35	1,8	2,85	7,86
M-8-MPB-D	0,78	0,40	0	0,40	0	0,40	45,1	0,36	1,4	2,58	7,39

BC= Benzoyl Clorua

Người nộp đơn cũng khám phá ra rằng hỗn hợp chất xúc tác chính đồng thời có hoạt tính xúc tác cao và tính chọn lọc xúc tác cao (chỉ số đẳng cấu polyme cao) được tạo ra bằng cách đưa hợp phần chất cho điện tử, như etyl benzoat (EB) hoặc 1-metoxypentan-2-yl benzoat (MPB) vào hỗn hợp phản ứng.

Bảng 6 chỉ ra rằng hoạt tính xúc tác cao, XS thấp và PDI cao thu được với hỗn hợp xúc tác theo sáng chế chứa EB hoặc MPB làm hợp phần chất cho điện tử. Với sự trợ giúp của hợp phần chất cho điện tử này, chất cho điện tử nội chính, IED 8, có thể được thêm vào bước tiếp xúc với $TiCl_4$ lần thứ nhất, lần thứ hai, và/hoặc lần thứ ba để điều chỉnh quá trình xúc tác tốt hơn cũng như điều chỉnh để đạt được

polyme với đặc tính tốt hơn. Ngoài ra, BC (benzoyl clorua), là chất clo hoá và có thể được chuyển hóa thành etyl benzoat (EB) bằng cách cho phản ứng với nhóm etoxy trong tiền chất. Khi EB được dùng làm hợp phần chất cho điện tử, hoạt tính xúc tác và chỉ số đẳng cấu polyme được cải thiện.

Dự định cụ thể là phần mô tả này không chỉ giới hạn ở các phương án và ví dụ minh họa kèm theo, mà còn bao gồm các dạng cải biến của các phương án này bao gồm các phần của các phương án và tổ hợp các dấu hiệu của các phương án khác nhau như trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ kèm theo.

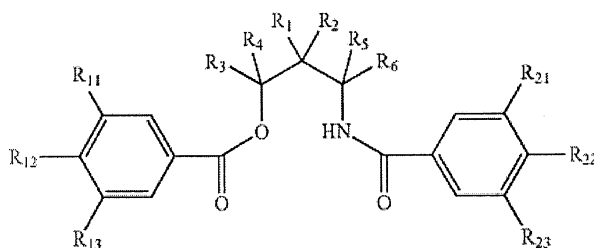
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế hỗn hợp chất xúc tác chính bao gồm các bước:

halogen hóa sơ bộ tiền chất của chất xúc tác chính bằng chất halogen hóa;

bổ sung amit este vào tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa trong hỗn hợp phản ứng, amit este này có công thức (II):

(II)



trong đó R_1 - R_6 , R_{11} - R_{13} , và R_{21} - R_{23} là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm R_1 - R_6 , R_{11} , R_{13} , R_{21} và R_{23} được chọn từ nhóm gồm hydro, halogen, và nhóm hydrocarbyl được thể có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm hydrocarbyl không được thể có 1-20 nguyên tử cacbon, và hỗn hợp của chúng, và mỗi nhóm R_{12} và R_{22} là một halogen; và

tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính chứa gốc magie, gốc titan, và chất cho điện tử nội chứa amit este.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước halogen hóa sơ bộ tiền chất của chất xúc tác chính được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất chứa gốc magie, hợp chất chứa kim loại kết hợp với magie, hợp chất magie clorua chứa benzoat, và hỗn hợp của chúng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước cho amit este phản ứng với tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa sơ bộ với sự hiện diện của titan tetrachlorua, trong đó tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa sơ bộ là hợp chất magie clorua chứa benzoat.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước đưa hợp phần chất cho điện tử vào hỗn hợp phản ứng; và

tạo ra hỗn hợp chất xúc tác chính gồm chất cho điện tử nội kết hợp chứa amit este và hợp phần chất cho điện tử nội.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm bước bổ sung amit este vào tiền chất của chất xúc tác chính đã được halogen hóa sơ bộ trong hỗn hợp phản ứng, amit este này có công thức (II), trong đó mỗi nhóm R_1 và R_2 là một nhóm hydrocarbyl không được thể có 1-6 nguyên tử cacbon.